

narrow peak width at half height of  $\sim 120$  meV. The energy position of the maximum the photovoltage was equal to  $h\nu \approx 1,54$  eV.

**Key words:** single crystals, surface-barrier structures, current-voltage characteristics, photovoltaic effect.

Стаття надійшла до редколегії  
13. 03. 2015 р.

УДК 621. 315. 592

Іван Кітик  
Галина Мирончук  
Оксана Замуруєва  
Олег Парасюк  
Ганна Шаварова

### Температурна залежність питомої електропровідності монокристалів $Tl_{1-x}In_{1-x}Ge_xSe_2$ ( $x = 0,1; 0,2$ ) уздовж і перпендикулярно до шарів

Проаналізовано температурні залежності питомої електропровідності в монокристалах  $Tl_{1-x}In_{1-x}Ge_xSe_2$  уздовж та перпендикулярно до шарів. Показано, що в температурному інтервалі 100–300 К спостерігається провідність термозбуджених домішкових носіїв заряду по дозволений зоні й стрибова провідність за локалізованими станами.

**Ключові слова:** енергія активації, стрибова провідність, густина локалізованих станів.

**Постановка наукової проблеми та її значення.** Група талійвмісних халькогенідних сполук типу  $TlB^{III}C^{VI}_2$  ( $B=In, Ga, C=S, Se, Te$ ), до яких відносять монокристали  $TlInSe_2$ , має яскраву виражену шарувату структуру. Вони характеризуються анізотропними фізичними властивостями, які зумовлені кристалічною структурою [4]. Інтерес до напівпровідникових сполук цього типу викликаний перспективністю їх використання в напівпровідниковому приладобудуванні [15]. Зокрема, на основі  $TlInSe_2$  і  $TlInTe_2$  створено малоінерційні фоторезистори й детектори рентгенівського випромінювання. І на сьогодні потрібні напівпровідникові кристали  $TlInSe_2$  активно досліджуються [1; 2; 5–7; 13]. Так, для кристалів  $TlInSe_2$  вивчено електричні, фотоелектричні властивості й ті, які уможливають їх використання в дозиметрії рентгенівського діапазону. У роботі [16] вивчено вплив домішок Ag, Cu і Au на електричні властивості кристалів  $TlInSe_2$ .

Для розширення класу вказаних напівпровідникових кристалів та ціленапрявленої зміни їхніх фізичних параметрів, важливе дослідження катіонного заміщення в  $TlInSe_2$ . Раніше нами [10–12; 14] вивчено структуру, оптичні, електричні й фотоелектричні властивості кристалів на основі  $TlInSe_2$ . У цій роботі викладено результати дослідження механізму провідності у твердих розчинах  $Tl_{1-x}In_{1-x}Ge_xSe_2$  ( $x=0,1; 0,2$ ), що утворюються в системі  $TlInSe_2-GeSe_2$ .

**Формування мети та завдання статті.** **Мета роботи** – експериментально дослідити температурну залежність питомої електропровідності монокристалів  $Tl_{1-x}In_{1-x}Ge_xSe_2$  ( $x = 0,1; 0,2$ ) уздовж та перпендикулярно до шарів, а **завдання** – розглянути енергію активації домішкової провідності, оцінити густину локалізованих станів, розкид по енергіях цих станів, середню відстань стрибків носіїв заряду при різних температурах уздовж і перпендикулярно до шарів.

**Методика й техніка експерименту.** Ріст кристалів відбувався за методом Бріджмена-Стокбаргера у вертикальних двозонних печах, за допомогою переміщення контейнера з розплавом уздовж сталого градієнта поля печей [9]. Одержані кристали мали шарувату структуру й легко сколювалися за площинами спайності.

Для вивчення температурної залежності електропровідності твердих розчинів зразки сколювалися із середньої частини злитка вздовж площини спайності та мали форму паралелепіпеда. Поверхні кристалів були дзеркально гладкими, що дало змогу використовувати їх для досліджень без

будь-якої додаткової обробки. Омічні контакти наносилися на свіжі сколи плавленням індію до протилежних поверхонь пластин.

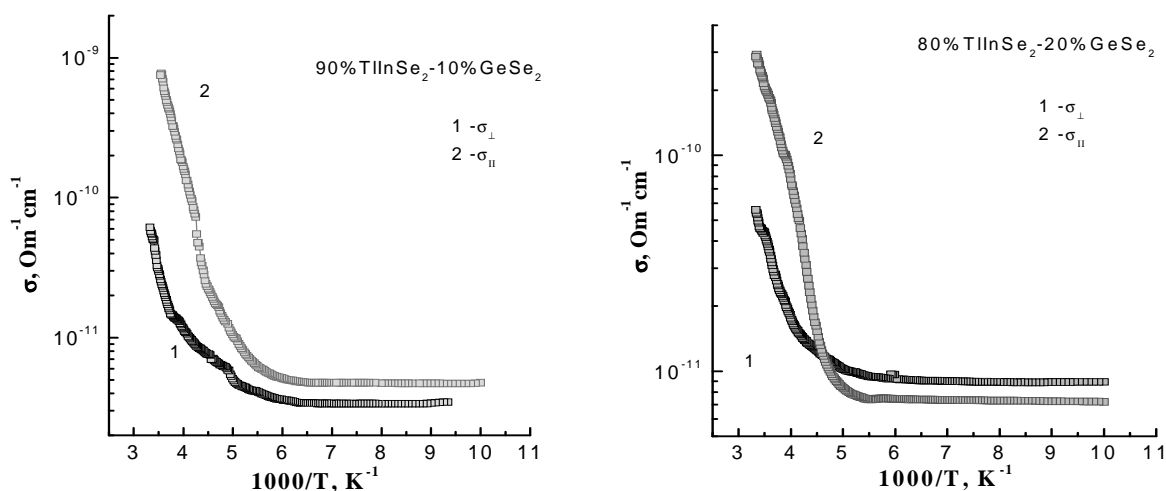
Дослідження температурної залежності електропровідності проводили на постійному струмі в інтервалі температур 100–300 К. Регулювання температур здійснено терморегулятором UTRECS K41. Точність задання температури  $\pm 0.1$  К. Вимірювання струму здійснювали електрометром Keithley 6514.

Аналіз експериментальних результатів проводили за теорією Мотта [17, 19].

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** На рис.1 представлена температурна залежність електропровідності уздовж ( $\sigma_{\perp c}$ ) монокристалу  $Tl_{1-x}In_xGe_xSe_2$  ( $x=0,1; 0,2$ ). На залежності  $\ln\sigma$  від  $10^3/T$  в області температур 335–280 К; 290–240 К прослідковано експоненційні ділянки з нахилом 0.33 еВ та 0.29 еВ, відповідно до  $x=0,1; 0,2$ , що описують за законом

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right), \quad (1)$$

де  $\sigma_0$  залежить від механізму провідності непорядкованої системи.



**Рис.1.** Температурна залежність питомої електропровідності монокристалів  $Tl_{1-x}In_xGe_xSe_2$ :  $x = 0,1; 0,2$  уздовж (1) і перпендикулярно (2) до шарів

Зі збільшенням  $x$  енергія активації зменшується внаслідок зменшення енергетичної відстані між домішковою дефектною зоною й зоною локалізованих станів, оскільки ширина домішкової дефектної зони збільшується за рахунок збільшення концентрації дефектів.

При зменшенні температури спостерігаємо зменшення енергії активації провідності. Температурна залежність провідності, що характеризується монотонно спадною енергією активації, перебудована в координатах Мотта ( $\ln\sigma_{\perp}$  від  $T^{-1/4}$ ) і представлена на вставках рис. 2. (а, b), відповідно. Бачимо, що експериментальні точки добре спрямляються в цих координатах. Це є підставою, щоб стверджувати, що у вказаній області температур (200–245 К; 185–230 К) перенос заряду вздовж шарів монокристалу  $Tl_{1-x}In_xGe_xSe_2$  здійснюється стрибковою провідністю по станах, що лежать у вузькій смузі енергій поблизу рівня Фермі. Такий тип провідності описуємо за формулою [20]:

$$\sigma \sim \exp\left[-(T_0/T)^{1/4}\right]. \quad (2),$$

де 
$$T_0 = \frac{16}{N_F k a^3}, \quad (3)$$

$k$  – стала Больцмана,  $a$  – радіус локалізації,  $N_F$  – густина станів поблизу рівня Фермі.

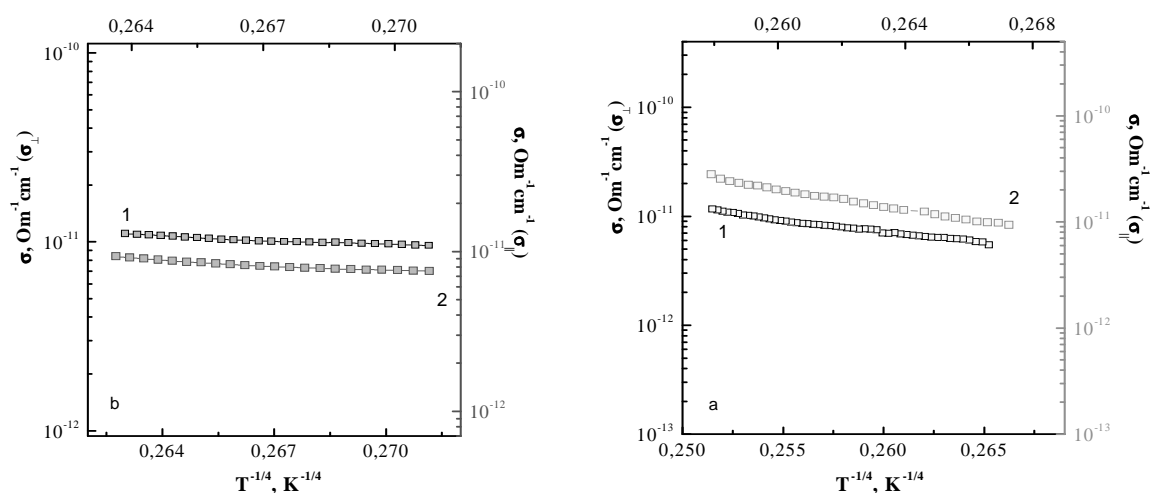


Рис. 2. Температурна залежність питомої електропровідності монокристалів  $Tl_{1-x}In_{1-x}Ge_xSe_2$  в координатах Мотта:  $x = 0,1; 0,2$  вздовж (1) і впоперек (2) шарів

Нахил прямої  $\ln \sigma$  від  $T^{-1/4}$  стануть  $T_0 = 4,5 \cdot 10^5$  К та  $T_0 = 3,7 \cdot 10^5$  К для  $x=0,1$ ; та  $0,2$ . Визначивши  $T_0$  за формулою (3), оцінено густину станів поблизу рівня Фермі:  $N_F = 5,07 \cdot 10^{19}$  eV $^{-1}$ cm $^{-1}$  та  $6,14 \cdot 10^{19}$  eV $^{-1}$ cm $^{-1}$  для  $x=0,1$ ; та  $0,2$ . При цьому для радіуса локалізації взято значення  $a=20$  Å, що характерне для радіуса зв'язаного кулонівського стану в кристалах групи  $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ .

Оцінено довжину стрибків  $R$ -носіїв заряду за локалізованими станами поблизу рівня Фермі за різних температур. Так, для  $x = 0,1$  за  $T = 145$  К,  $R = 66$  Å, а за  $T = 215$  К,  $R = 60$  Å. Середня довжина стрибків у цьому температурному інтервалі становить  $R_{cp} = 63$  Å, що в  $\sim 3$  рази перевищує середню відстань між центрами локалізації носіїв заряду ( $a = 20$  Å). Для  $x = 0,2$  за  $T = 150$  К,  $R = 59$  Å за  $T = 210$  К,  $R = 54$  Å. Середня довжина стрибків в області температур 150–210 К дорівнює  $R_{cp} = 56,5$  Å, що у 2,8 рази перевищує середню відстань між центрами локалізації носіїв заряду.

Як бачимо, в області застосовуваності (3) зі зменшенням температури середня довжина стрибка носіїв заряду збільшується. Ця обставина пов'язана з тим, що з пониженням температури зростає імовірність стрибків носіїв заряду на просторово більш віддалені, але енергетично ближчі центри локалізації [3].

Згідно з [8] оцінено розкид пасткових станів поблизу рівня Фермі ( $\Delta E$ ) та концентрацію глибоких пасток ( $N_t$ ).

Таблиця 1

Середня довжина стрибка носіїв і розкид енергій локалізованих станів кристалів  $Tl_{1-x}In_{1-x}Ge_xSe_2$  уздовж шарів ( $\sigma_{\parallel}$ ) та перпендикулярно до них ( $\sigma_{\perp}$ )

$Tl_{1-x}In_{1-x}Ge_xSe_2$	Т, К		R, Å		$\Delta E$ , меВ		$N_t$ , см $^{-3}$	
	$\sigma_{\perp}$	$\sigma_{\parallel}$	$\sigma_{\perp}$	$\sigma_{\parallel}$	$\sigma_{\perp}$	$\sigma_{\parallel}$	$\sigma_{\perp}$	$\sigma_{\parallel}$
x=0,1	145	190	66	60	62	75	$1,65 \cdot 10^{18}$	$2,11 \cdot 10^{18}$
	215	230	60	58	84	86	$2,22 \cdot 10^{18}$	$2,44 \cdot 10^{18}$
x=0,2	150	180	59	46	57	53	$2,38 \cdot 10^{18}$	$4,86 \cdot 10^{18}$
	210	210	54	44	73	60	$3,06 \cdot 10^{18}$	$5,45 \cdot 10^{18}$

На рис.1 також представлено температурну залежність електропровідності перпендикулярно до шарів ( $\sigma_{\perp}$ ) монокристалу  $Tl_{1-x}In_{1-x}Ge_xSe_2$  ( $x = 0,1; 0,2$ ). Виявлено дві експоненційні ділянки з нахилами 0,45eV; 0,21eV для  $x = 0,1$  та 0,30eV; 0,19 eV для  $x = 0,2$  в межах температурного інтервалу 300–190 К та 300–180 К, відповідно.

Температурна залежність провідності, що характеризується монотонно спадною енергією активації, перебудована в координатах Мотта ( $\ln \sigma_{\perp}$  від  $T^{-1/4}$ ) і представлено на вставках рис. 2. (а, б). Нахил цих залежностей становить  $T_0 = 8,2 \cdot 10^5$  К і  $T_0 = 2,6 \cdot 10^5$  К. Для густини локалізованих станів поблизу

рівня Фермі  $N_F = 2,82 \cdot 10^{19} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-1}$  та  $9,01 \cdot 10^{19} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-1}$  для  $x = 0,1$  і  $0,2$  – відповідно. Відстань стрибків носіїв заряду поперек шарів кристалу становила для  $x = 0,1$  за  $T = 190 \text{ K}$ ,  $R = 60 \text{ \AA}$ , а за  $T = 230 \text{ K}$ ,  $R = 58 \text{ \AA}$ . Для  $x = 0,2$  за  $T = 180 \text{ K}$ ,  $R = 46 \text{ \AA}$  за  $T = 210 \text{ K}$ ,  $R = 44 \text{ \AA}$ .

Отже, потрібно зазначити, що густину локалізованих станів визначено за рахунок експериментальних результатів і уздовж шарів, і впоперек кристалів  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_2$  ( $x = 0,1; 0,2$ ). Результати майже збігаються. Як відомо [19], існування локалізованих станів в забороненій зоні зумовлене наявністю в кристалах структурних дефектів, таких як вакансій, дислокацій, веденні домішки. Збіг значення  $N_F$  вочевидь говорить про те, що дефекти в кристалах  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_2$  ( $x = 0,1; 0,2$ ) і вздовж, і впоперек шарів, розподілені майже однаково.

**Висновки й перспективи подальших досліджень.** З отриманих експериментальних результатів очевидно, що в монокристалах твердих розчинів  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_2$  при зниженні температури від 300 до 240 К провідність по дозволений зоні здійснюється термозбудженими домішковими носіями заряду з енергією активації  $\sim 0,33 \text{ eV}(\sigma_{\perp c})$ ;  $\sim 0,45 \text{ eV}(\sigma_{\parallel c})$  і  $0,29 \text{ eV}(\sigma_{\perp c})$ ;  $0,30 \text{ eV}(\sigma_{\parallel c})$  для  $x = 0,1$  та  $0,2$ . При подальшому зниженні температури спостерігаємо монотонне зменшення енергії активації провідності. У ділянці температур  $145 < T < 215 \text{ K}$  провідність у досліджуваних кристалах здійснюється за допомогою стрибків носіїв заряду за локалізованими станами поблизу рівня Фермі. У цій області температур спостерігаємо стрибкову провідність зі змінною довжиною стрибка, яка при подальшому зменшенні температури стає безактиваційною.

*Роботу частково фінансовано Литовською радою з науки та державним агентством з питань науки, інновацій та інформатизації України, заявка TAP-LU – 13 – 021.*

#### Джерела та література

1. Abdullaeva S. G. Special Features of Negative Photoconductivity in  $\text{TlGaSe}_2$  / S. G. Abdullaeva, V. A. Aliev // *Physica status solidi (a)*. – 1982. – Т. 69, № 1. – С. K33–K36.
2. Abdullaeva S. G. Near-Band-Edge Optical Properties of  $\text{TlGa}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$  Mixed Crystals / S. G. Abdullaeva, G. L. Belenkii, N. T. Mamedov // *Physica status solidi (b)*. – 1980. – Т. 102, № 1. – С. K19–K22.
3. Abdullaev F. N. Conductivity anisotropy and localization of charge carriers in  $\text{TlInTe}_2$  single crystals / F. N. Abdullaev, T. G. Kerimova, N. A. Abdullaev // *Phys. Solid State*. № 47 (7). P. 1221–1224 – 2005.
4. Miller D. Über ternäre Thalliumchalkogenide mit Thalliumselenidstruktur / D. Miller, G. Eulenberger, H. Hahn, // *I. Anorg. Allg. Chem.* – 398 (2). – P. 207–220. – 1973).
5. Guseinov G. D. On Heat Conductivity of  $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$  – Type Semiconductors / G. D. Guseinov [et al.] // *Physica status solidi (b)*. – 1967. – Т. 19, № 1. – P. K7–K10.
6. Guseinov G. D. On new analogs of TlSe-type semiconductor compounds / G. D. Guseinov [et al.] // *Physics Letters A*. – 1970. – Т. 33, № 7. – P. 421–422.
7. Guseinov G. D. About a Group of Three-Component Compounds being Analogous to Binary Semiconductors of the  $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$  Type / G. D. Guseinov [et al.] // *Physica status solidi (b)*. – 1967. – Т. 22, № 2. – P. K117–K122.
8. Davydyuk G. E. Two-photon absorption of  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$  ( $x = 0, 0,1, 0,2, 0,25$ ) single crystalline alloys and their nanocrystallites / G. E. Davydyuk [et al.] // *Optical Materials*. – 35 (2013) – P. 2514–2518.
9. Davydyuk G. E. Photoelectrical properties and the electronic structure of  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$  ( $x = 0, 0,1, 0,2, 0,25$ ) single crystalline alloys / G. E. Davydyuk [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – Vol.15. – P. 6965–6972.
10. Myronchuk G. L.  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$  ( $x=0, 0,1, 0,2, 0,25$ ) single-crystalline alloys as promising non-linear optical materials. / G. L. Myronchuk, G. E. Davydyuk, O. V. Parasyuk [et al.] // *J. Mater. Sci : Mater. Electr.* – 2013. – Vol. 24, № 9. – P. 3555–3563.
11. Myronchuk G. Spectral and conductivity features of novel ternary  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_2$  crystals / G. Myronchuk, S. Danylchuk, O. Parasyuk. [et al.] // *Cryst. Res. Technol.* 48. – № 7. – P. 464 – 475 – 2013.
12. Myronchuk G. L. Structural and optical properties of novel optoelectronic 4  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_2$  single crystals / G. L. Myronchuk, O. V. Zamurueva, O. V. Parasyuk // *J Mater Sci : Mater Electron*. – 2014 – № 25. – P. 3226–3232.
13. Nurov S. Vibrational Spectra of  $\text{TlInS}_2$ ,  $\text{TlIn}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{S}_2$ , and  $\text{TlIn}(\text{S}_{0,8}\text{Se}_{0,2})_2$  Crystals in the Vicinity of Phase Transitions / S. Nurov [et al.] // *Physica status solidi (b)*. – 1986. – Т. 137, № 1. – P. 21–32.
14. Zamurueva O. V., G. L. Myronchuk, G. Lakshminarayana Structural and optical features of novel  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_2$  chalcogenide crystals / O. V. Zamurueva, G. L. Myronchuk, G. Lakshminarayana // *Optical Materials*. – 37. – 2014. – P.614–620.
15. Мустафаева С. Н. Влияние  $\gamma$ -облучения на диэлектрические свойства и проводимость монокристалла  $\text{TlInS}_2$  / С. Н. Мустафаева, М. М. Асадов, А. А. Исмаилов // *Физика твердого тела*. – 2009. – Т. 51. – № 11.

16. Керимова Э. М. Влияние примесей Ag, Cu, Sn на электрические и фотоэлектрические свойства монокристаллов  $\text{TlInSe}_2$  / Э. М. Керимова, С. Н., Мустафаева А. Б Магеррамов // Неорганические материалы. – РАН. – 1997. – Т. 33, № 11. – С. 1325–1326.
17. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Девис – М.: Мир, 1974. – 472 с.
18. Прыжковая проводимость на постоянном токе в монокристаллах  $\text{TlGaS}_2$  и  $\text{TlInS}_2$  / С. Н. Мустафаева, В. А. Алиева, М. М. Асадов // ФТТ. – Т. 40. – № 4. – 1998. – С. 612–615.
19. Электронная теория неупорядоченных полупроводников / В. Л. Бонч-Бруевич, И. П. Звягин Р. Кайпер. [и др.]. – М.: Наука, 1981. – 672 с.

**Китык Иван, Мирончук Галина, Замуруева Оксана, Парасюк Олег, Шаварова Анна, Температурная зависимость удельной электропроводности монокристаллов  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_x\text{Ge}_x\text{Se}_2$  ( $x = 0,1; 0,2$ ) вдоль и перпендикулярно к слоям.** Проанализированы температурные зависимости удельной электропроводности в монокристаллах  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_x\text{Ge}_x\text{Se}_2$  вдоль и перпендикулярно к слоям. Показано, что в температурном интервале 100–300 К наблюдается проводимость термозбужденных примесных носителей заряда по разрешенной зоне и прыжковая проводимость по локализованным состояниям. Определена энергия активации примесной проводимости. Оценены плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми, разброс по энергиям этих состояний, среднее расстояние прыжков носителей заряда при различных температурах.

**Ключевые слова:** энергия активации, прыжковая проводимость, плотность локализованных состояний.

**Kityk Ivan, Mironchuk Galyna, Zamurueva Oksana, Parasyuk Oleg, Shavarova Anna. The Temperature Dependence of the Electrical Conductivity of Single Crystals  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_x\text{Ga}_x\text{Se}_2$  ( $x = 0,1; 0,2$ ) Along and Perpendicular to the Layers.** We analyzed the temperature dependence of conductivity in monocrystals  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_x\text{Ge}_x\text{Se}_2$  along and perpendicular to the layers. It is shown that in the temperature range 100 – 300 K the conductivity of thermal activated impurity carriers over the allowed band and hopping conductivity over localized states takes place. The activation energy of impurity conductivity is determined. The density of localized states near the Fermi level, the energy spread of these states and the average length of carrier hops at different temperatures is estimated.

**Key words:** activation energy, hopping conductivity, density of localized states.

Стаття надійшла до редколегії  
02. 04. 2015 р.

УДК 621. 315. 592

**Іван Кітик  
Галина Мирончук  
Оксана Замуруєва  
Олег Парасюк  
Анатолій Свідзинський**

### **Фотоелектричні дослідження твердого розчину $\text{TlInSe}_2\text{-Si(Ge)Se}_2$ ( $x=0,1; 0,2$ )**

Монокристали твердого розчину  $\text{TlInSe}_2\text{-Si(Ge)Se}_2$  ( $x=0,1; 0,2$ ) фоточутливі матеріали. Знайдено кратність фотовідклику до монохроматичного світла. Досліджено спектральний розподіл фотопровідності (ФП) монокристалів.

**Ключові слова:** власна фотопровідність, домішкова фотопровідність, акцепторний рівень, спектральний розподіл.

**Постановка наукової проблеми та її значення.** Фізичні властивості напівпровідників типу  $\text{TlV}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  ( $\text{V} - \text{In, Ga, C} - \text{S, Se, Te}$ ) під впливом зовнішніх дії (температура, електричне поле, електромагнітне і іонізуюче випромінювання, тиск, інтеркаляція) досить добре досліджені в роботах [2; 3; 5; 6; 9; 13] й розвідках [7; 16] та ін. вивчались тверді розчини на основі напівпровідників типу  $\text{TlV}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ . Зростає останнім часом інтерес дослідників до твердих розчинів на основі  $\text{TlInSe}_2$  зумовлений сильною анізотропією їх фізичних властивостей. Ці кристали прозорі в широкому спектральному діапазоні, мають слабку чутливість електричних властивостей до введених домішок, а також високу фотопровідність [1; 4; 6; 8; 10–11; 15]. Монокристали напівпровідникових сполук типу