

16. Керимова Э. М. Влияние примесей Ag, Cu, Sn на электрические и фотоэлектрические свойства монокристаллов 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 TlGaS_2 и 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 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

$A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ і твердих розчинів на їх основі – перспективні матеріали для створення різних функціональних елементів мікро- і оптоелектроніки.

Усе це робить з'єднання типу $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ і тверді розчини на їх основі особливо цікавими й з погляду з'ясування фундаментальних особливостей кристалічної будови шаруватих напівпровідників, і з погляду технічного застосування. Водночас дослідження впливу безперервного заміщення складу твердих розчинів на їх фотоелектричні й оптичні властивості може дати цінну інформацію про природу та спектр енергетичних рівнів, локалізованих у забороненій зоні досліджуваного напівпровідника.

Мета статті – експериментально дослідити вплив дефектів структури твердих розчинів $Tl_{1-x}In_{1-x}Si(Ge)_xSe_2$ ($x=0,1; 0,2$) на їх фотоелектричні властивості.

Завдання статті – дослідити спектральний розподіл фотопровідності (ФП) монокристалів $Tl_{1-x}In_{1-x}Si(Ge)_xSe_2$ ($x=0,1; 0,2$)

Методика й техніка експерименту Вирощування кристалів $Tl_{1-x}In_{1-x}Si(Ge)_xSe_2$ ($x=0,1; 0,2$) проводили за методикою, описаною в роботі [17]. Зразки мали шарувату структуру й легко сколювались у вигляді тонких пластин. Омичність контактів забезпечували індієві контакти нанесені на бокові грані зразків так. Світло на монокристал падало в напрямку перпендикулярному площині природного сколу. Як спектральний прилад використовували монохроматор МДР 208. Роздільна здатність монохроматора становила 0,3 нм. Температурні дослідження проводили в азотному кріостаті в діапазоні температур 77–300 К. Температура задавалась терморегулятором УТРЕКС К.41, точність завдання якої становить $\pm 0,1$ К. Електричні вимірювання проводили електрометром Keithley 6514 system electrometer.

Виклад основного матеріалу й обговорення отриманих результатів дослідження. Монокристали твердого розчину $Tl_{1-x}In_{1-x}Si(Ge)_xSe_2$ ($x=0,1; 0,2$) – фоточутливі матеріали. Кратність фотовідклику до монохроматичного світла ($\lambda=660$ нм, $P=50$ мВт) (σ_l / σ_d , де σ_l – провідність при освітленні, σ_d – провідність в темноті) представлена в табл. 1.

Таблиця 1

Кратність фотовідклику твердого розчину $Tl_{1-x}In_{1-x}Ge_xSe_2$ за $T=300$ К

Зразок	$x=0,1$	$x=0,2$
$Tl_{1-x}In_{1-x}Ge_xSe_2$	9,32	1,85
$Tl_{1-x}In_{1-x}Si_xSe_2$	2,98	1,47

Як видно з табл. 1, зі збільшенням x та зі статистичною заміною $Ge \rightarrow In$ та $Si \rightarrow In$ фоточутливість досліджуваних зразків зменшується. Зменшення фоточутливості кристалів, на нашу думку, зумовлене збільшенням концентрації центрів швидкої рекомбінації (s – центрів), які зазвичай пов'язані зі структурними дефектами кристалічної ґратки. Дане припущення узгоджується з механізмом утворення твердого розчину, згідно з яким відбувається статистичне заміщення атомів In атомами Ge та Si . Відповідно до рентгеноструктурних досліджень унаслідок статистичного заміщення атомів In (In^{+3}) атомами Si (Si^{+4}) та Ge (Ge^{+4}) утворюються донорні центри, концентрація яких збільшується зі збільшенням x [12; 18].

Зміщення спектрів фотопровідності зі збільшенням x у сторону менших довжин хвиль засвідчує зменшення ширини забороненої зони кристалів, що добре узгоджується з оптичними дослідженнями [12; 18].

На рис. 1 представлені криві спектрального розподілу фотопровідності (ФП) монокристалів $Tl_{1-x}In_{1-x}Si(Ge)_xSe_2$ ($x=0,1; 0,2$) виміряні в неполяризованому світлі.

Як видно з рис. для кристалів $TlInSe_2 - GeSe_2$ і для кристалів $TlInSe_2 - SiSe_2$ зі збільшенням x спостерігається зменшення максимуму власної фотопровідності, що можна пояснити зростанням концентрації s -центрів рекомбінації. Водночас великий домішковий фотострум засвідчує, що при статистичному заміщенні In на Ge (Si) утворюються центри повільної рекомбінації (r – центри). Таким центрами можуть бути катіонні вакансії, а саме V_{Tl} концентрація яких, згідно з рентгеноструктурними дослідженнями, збільшується зі зростанням x . Зростання концентрації s -центрів рекомбінації слабо впливає на домішкову фотопровідність, оскільки при домішковому збудженні вільні електрони не утворюються і s -центри практично не беруть участі в рекомбінації.

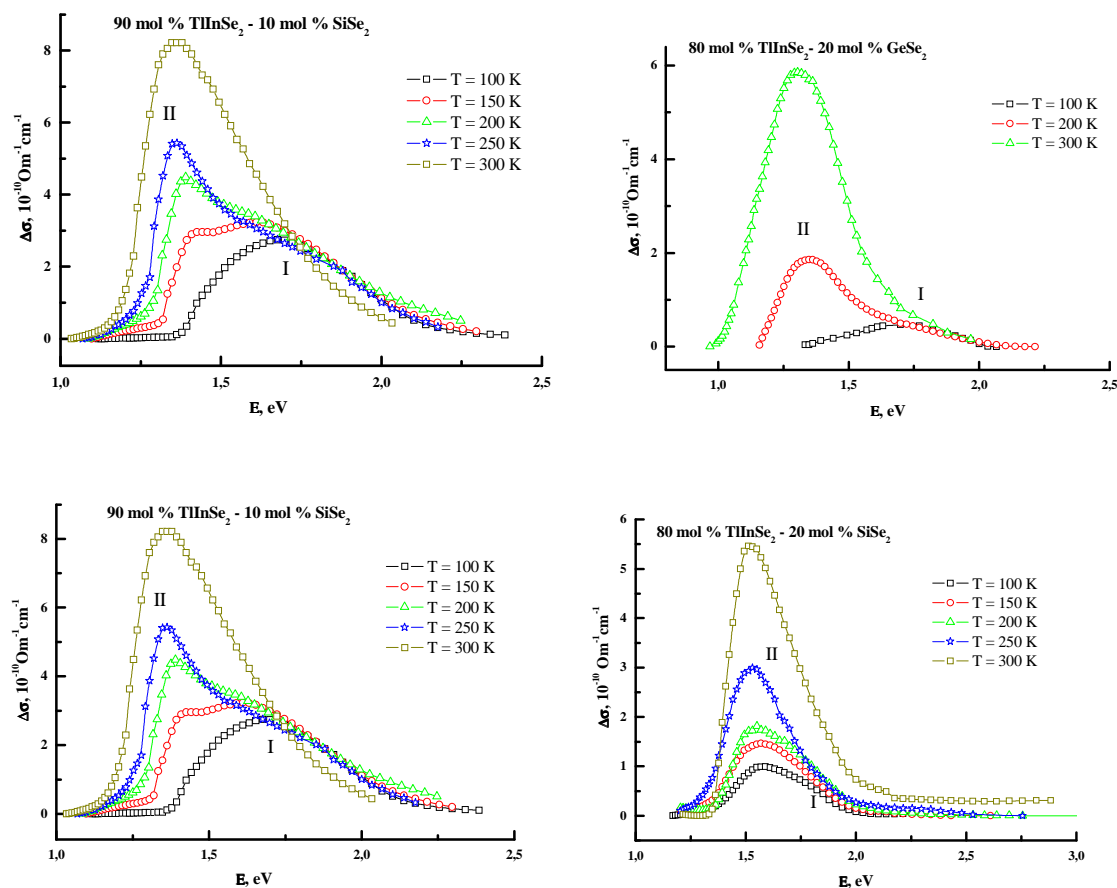


Рис.1. Спектральний розподіл фотопровідності кристалів $\text{TI}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Si}(\text{Ge})_x\text{Se}_2$ ($x=0,1; 0,2$)

Із рис. 1 випливає, що характерною особливістю кривих $\Delta\sigma(\lambda)$ є наявність двох максимумів фотопровідності. При цьому максимум I лежить у ділянці смуги власного поглинання. Тому можна припустити, що пік I зумовлений власною фотопровідністю досліджуваних сполук.

Енергетичне положення домішкового рівня відносно стелі валентної зони за $T=200$ K становить 0,32 та 0,27 eV для кристалів $\text{TIInSe} - \text{GeSe}$ та 0,23 та 0,21 eV для кристалів $\text{TIInSe} - \text{SiSe}$ при $x=0,1$ та 0,2 – відповідно, що узгоджується енергією активації темної провідності [14]. Тому можна припустити, що високотемпературна електропровідність і домішкова фотопровідність пов'язані з одними й тими ж центрами, а саме акцепторами зони локалізованих станів.

При збільшенні температури власна й домішкова смуга фотопровідності перекриваються, через це власний максимум фотопровідності проявляється у вигляді плеча на високоенергетичному спаді домішкової смуги.

Як видно з рисунків, при збільшенні температури відбувається збільшення домішкової фотопровідності. Спостережану особливість можна пояснити фотозбудженням електрона з акцепторного рівня в зону провідності. Дірка, яка утворилась при цьому, на акцепторному рівні за високої температури термічно дозбуджується у валентну зону. З пониженням температури відбувається заповнення дірками акцепторних рівнів, що веде до зменшення можливості електронних переходів з акцепторного рівня в зону провідності та до «виморожування» домішкової фотопровідності.

Висновки. Монокристали твердого розчину $\text{TI}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Si}(\text{Ge})_x\text{Se}_2$ ($x=0,1; 0,2$) – фоточутливі матеріали. Зі збільшенням x спостерігається зменшення максимуму власної фотопровідності, що можна пояснити зростанням концентрації S-центрів рекомбінації. Зміщення спектрів фотопровідності зі збільшенням x у сторону менших довжин хвиль засвідчує зменшення ширини забороненої зони кристалів.

Джерела та література

1. Нуритдинов И. Влияние примесей I и IV групп на фотоэлектрические свойства монокристаллов TlInSe_2 / И. Нуритдинов, С. Х. Умаров, В. Д. Рустамов // Перспективные материалы. – 2003. – № 1. – С. 46–48.
2. Мустафаева С. Н. Экситонные характеристики интеркалированного монокристалла TlGaSe_2 / С. Н. Мустафаева, Э. М. Керимова, Н. З. Гасанов // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32, № 2. – С. 145–147.
3. Orudzhev G. Band structure and optical functions of ternary chain TlInSe_2 / G. Orudzhev et al. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2003. – Т. 64, № 9. – P. 1703–1706.
4. 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 – 2013.– Vol. 35. – P. 2514–2518.
5. Bakhyshev A. E. Electrical and optical properties of TlInSe_2 single crystals / A. E. Bakhyshev, M. F. Agaeva, A. M. Darvish // Physica Status Solidi (b). – 1979. – Т. 91, № 1. – P. K31–K34.
6. Gasanly N. M. Effect of Isomorphous Atom Substitution on the Lattice Parameters and the Optical Absorption Edge of TlGaSe_2 - TlInSe_2 Mixed Crystals / N. M. Gasanly // Journal of the Korean Physical Society. – 2006. – Vol. 48, – No 5. – P. 914–918.
7. Godzhaev E. M., TlInSe_2 - TlSmSe_2 System / E. M. Godzhaev, K. D. Gyul'mamedov // Inorganic materials. – 2002. – Т. 38, № 12. – P. 1206–1211.
8. Godzhaev E. M. Transport Properties of TlInSe_2 {Ln } (Ln = Eu, Sm, Yb) /E. M. Godzhaev, E. A. Allakhyarov, Kh. S. Khalilova, A. M. Suleimanova // Inorganic Materials – 2003. – Vol. 39. – No 7. – P. 676–679.
9. Low-temperature visible photoluminescence spectra of TlGaSe_2 layered crystal / N. M. Gasanly et al. // Journal of luminescence. – 2000. – Т. 86, № 1. – P. 39–43.
10. Myronchuk G. Spectral and conductivity features of novel ternary $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$ crystals / G. Myronchuk, S. Danylchuk, O. V. Parasyuk, L. V. Piskach, A. O. Fedorchuk // Cryst. Res. Technol. – 2013 – Vol. 48. – N 7. – P 464 – 475.
11. 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 et al. // J. Mater. Sci: Mater. Electr. – 2013. – Vol. 24. – N 9. – P. 3555–3563.
12. Myronchuk G. L. et al. Structural and optical properties of novel optoelectronic $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_2$ single crystals // Journal of Materials Science : Materials in Electronics. – 2014. – Т. 25, – № 7. – P. 3226–3232.
13. Gojaev E. M. Optical absorption edge of $\text{TlIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ solid solutions/ E. M. Gojaev et al. // Inorganic Materials. – 2013. – Т. 49, № 3. – P. 230–234.
14. Myronchuk G. L. Photoinduced optical properties of $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{SixSe}_2$ crystals / G. L. Myronchuk et al. // Archives of metallurgy and materials Vol. 60 Issue 2 2015 1051 – 1055 DOI: 10.1515/amm-2015-0258
15. 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.
16. Temperature dependence of the optical energy gap and Urbach–Martienssen's tail in the absorption spectra of the layered semiconductor $\text{Tl}_2\text{GaInSe}_4$ / Abay B. et al. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2001. – Т. 62, № 4. – P. 747–752.
17. 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 / Davydyuk G. E. et al. // Optical Materials. – 2013. – Т. 35, № 12. – P. 2514–2518.
18. Zamurueva O. V. et al. Structural and optical features of novel $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_2$ chalcogenide crystals // Optical Materials. – 2014. – Т. 37. – P. 614–620.

Китык Иван, Мирончук Галина, Замуруева Оксана, Парасюк Олег Свидзинский Анатолий Фотоэлектрические исследования твердого раствора $\text{TlInSe}_2 - \text{Si}(\text{Ge})\text{Se}_2$ ($x = 0,1; 0,2$). Монокристаллы твердого раствора $\text{TlInSe}_2 - \text{Si}(\text{Ge})\text{Se}_2$ ($x = 0,1; 0,2$) являются фоточувствительными материалами. Исследовано спектральное распределение фотопроводимости монокристаллов. Для кристаллов $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Si}(\text{Ge})_x\text{Se}_2$ ($x = 0,1; 0,2$) с увеличением x наблюдается уменьшение максимума собственной фотопроводимости, что можно объяснить ростом концентрации S-центров рекомбинации.

Ключевые слова: собственная фотопроводимость, примесная фотопроводимость, акцепторный уровень, спектральное распределение.

Kityk Ivan, Mironchuk Galyna, Zamurueva Oksana, Parasyuk Oleg Svidzinskiy Anatoliy Photovoltaic Research of Solid Solution $\text{TlInSe}_2 - \text{Si}(\text{Ge})\text{Se}_2$ ($x = 0,1; 0,2$). Single crystals of solid solution $\text{TlInSe}_2 - \text{Si}(\text{Ge})\text{Se}_2$ are photosensitive materials. The spectral distribution of their photoconductivity is studied in this article. In $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Si}(\text{Ge})_x\text{Se}_2$ ($x = 0,1; 0,2$) crystals the maximum of intrinsic photoconductivity decreases with increasing x . This can be explained by rising of the concentration of S-recombination centers.

Key words: intrinsic photoconductivity, extrinsic photoconductivity, an acceptor level, the spectral distribution.

Стаття надійшла до редколегії
06. 04. 2015 р.