

Іван Кітик
Галина Мирончук
Сергій Данильчук
Людмила Піскач
Марія Мозолюк
Володимир Божко

Отримання й електричні властивості твердих розчинів

$Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ ($x=0 - 0,5$)

Розроблено технологічні умови вирощування монокристалів твердих розчинів $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ ($x=0 - 0,5$). Рентгенівським методом порошку розшифрована кристалічна структура сплавів і запропоновано механізм утворення твердого розчину. Досліджено температурну залежність питомої темної електропровідності, визначено енергії активації провідності.

Ключові слова: енергія активації, стрибова провідність, локалізованих стани.

Постановка наукової проблеми та її значення. Для кристалів $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ ($x=0 - 0,5$) характерна наявність таких власних структурних дефектів, як вакансії і дислокації [7; 12; 13]. Згідно з даними рентгеноструктурного аналізу (табл. 2) основну частину дефектів у твердих розчинах системи $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ ($x = 0 - 0,5$) складають вакансії талію (V_{Tl}), концентрація яких збільшується зі збільшенням значення параметра x .

За великої концентрації структурних дефектів енергетичні рівні в забороненій зоні утворюють зону локалізованих дефектних станів, які закріплюють рівень Фермі в положенні між заповненими й незаповненими станами [5; 6]. Висока густина станів локалізованих поблизу рівня Фермі відповідальна за більшість електричних процесів, які відбуваються в напівпровідниках [1].

Флуктуація концентрації великої кількості заряджених дефектів призводить до порушення далекого порядку й появи випадкового електричного поля, це зумовлює виникнення зон локалізованих і делокалізованих станів у забороненій зоні сполуки. Крім того, у твердих розчинах порушується трансляційна інваріантність кристалічної решітки і, як наслідок, додатково виникають локалізовані стани з енергіями, які потрапляють в інтервал значень, заборонених в ідеальному кристалі. Пастки, породжені різними дефектами в кристалах, відіграють основну роль у явищах переносу заряду [8].

Формування мети та завдання статті: **Мета статті** – отримати й дослідити кристалічну структуру однофазних твердих розчинів $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ ($x=0 - 0,5$); експериментально дослідити температурну залежність питомої темної електропровідності монокристалів $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ ($x=0 - 0,5$).

Завдання статті – за експериментальними результатами визначити енергію активації провідності.

Методика й техніка експерименту Для синтезу сполук і сплавів досліджуваних систем використовували речовини високого ступеня чистоти: Tl – 99,99 мас.%; In – 99,97 мас.%, Sn – 99,96 мас.%; S – 99,99 мас.%; Se – 99,99 мас.%. Проводили додаткове очищення поверхні Tl від оксидної плівки механічним способом.

Зважування вхідних речовин здійснювали на аналітичних терезах ВЛР – 200 з точністю $\pm 0,00005$ г. Загальна маса наважки становила близько 1,5 г. Підготовлені компоненти завантажували в кварцові контейнери, попередньо вимиті й висушені. Завантажені ампули вакуумувалися до тиску $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па і герметизувалися на киснево – газовому пальнику.

Синтез проводили в промислових печах типу СШОЛ–0.1,6/12-МЗ-У4-2 (ТУ 16.531.437-80) із системою регулювання і підтримки температури.

Зразки системи $TlInS_2-SnS_2$ спочатку нагрівали до температури 670 К зі швидкістю 30 К/год, витримували 24 год. (для зв'язування сірки), а потім нагрівали до 1220 К. Після витримки розплави охолоджували зі швидкістю 10 – 20 К/год до температури гомогенізуючого відпалу (520 або 670 К), який становив 250 – 500 год. Ампули з відпаленими сплавами гартували в холодній воді.

На основі аналізу діаграм стану досліджуваних систем визначали методи та хіміко-технологічні умови одержання кристалів. Ріст монокристалів твердих розчинів здійснювали методом спрямованої кристалізації Бріджмена – Стокбаргера [9].

Рентгенівським методом порошку встановлено структуру сплавів у ділянці існування твердого розчину. Результати уточнення кристалічної структури представлені в табл. 1. Координати й ізотропні параметри теплового коливання атомів показані в табл. 2.

Таблиця 1

Результати уточнення кристалічної структури твердого розчину $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ ($x=0 - 0,5$)

x	0	0,25	0,5
Просторова група	$P6_3/mmc$		
a , нм	0,38290(8)	0,377176(4)	0,372437(2)
c , нм	1,4919(4)	1,51177(2)	1,53202(2)
V , нм ³	0,1894(1)	0,186254(6)	0,184035(4)
Випромінювання; довжина хвилі, нм	Cu K_{α} ; 0,154056		
Дифрактометр	ДРОН 4-13		
Спосіб обчислення	Повнопрофільний		
Кількість атомних позицій	4		
Кількість вільних параметрів	11		
Розрахункова густина D_x , г/см ³	6,720(4)	5,9419(2)	5,0958(1)
Коефіцієнт абсорбції μ , 1/см	1391,87	1222,86	1039,32
2θ і $\sin\theta/\lambda_{(макс)}$	70,05 і 0,372	100,31 і 0,498	100,31 і 0,498
Вісь текстури й параметр	[0 0 1] і 1,01(4)	[0 0 1] і 1,586(6)	[0 0 1] і 2,21(1)
R_I і R_P	0,0717 і 0,1429	0,0496 і 0,0823	0,0674 і 0,1028

Таблиця 2

Координати й ізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі твердого розчину $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ ($x=0 - 0,5$)

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП	$\beta \cdot 10^2$, нм ²
$Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ ($x=0$)						
Tl	2c	0,333	0,667	0,25	1	0,53(4)
In	2a	0	0	0	1	0,50(0)
S	4f	0,333	0,667	0,5909(14)	1	0,30(1)
$Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ ($x=0,25$)						
Tl1	2b	1	0	0,25	0,170(1)Tl	1,51(2)
Tl2	2c	0,333	0,667	0,25	0,581(1)Tl	3,84(8)
M1	2a	0	0	0	0,75In+0,25Sn	2,74(3)
S	4f	0,333	0,667	0,59575(10)	1	1,31(4)
$Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ ($x=0,5$)						
Tl1	2b	1	0	0,25	0,149(1)Tl	1,28(1)
Tl2	2c	0,333	0,667	0,25	0,347(1)Tl	2,62(5)
M2	2a	0	0	0	0,5In+0,5Sn	3,34(3)
S	4f	0,333	0,667	0,59598(9)	1	1,43(4)

Розміщення та координаційні многогранники атомів представлені на рис. 1 [3].

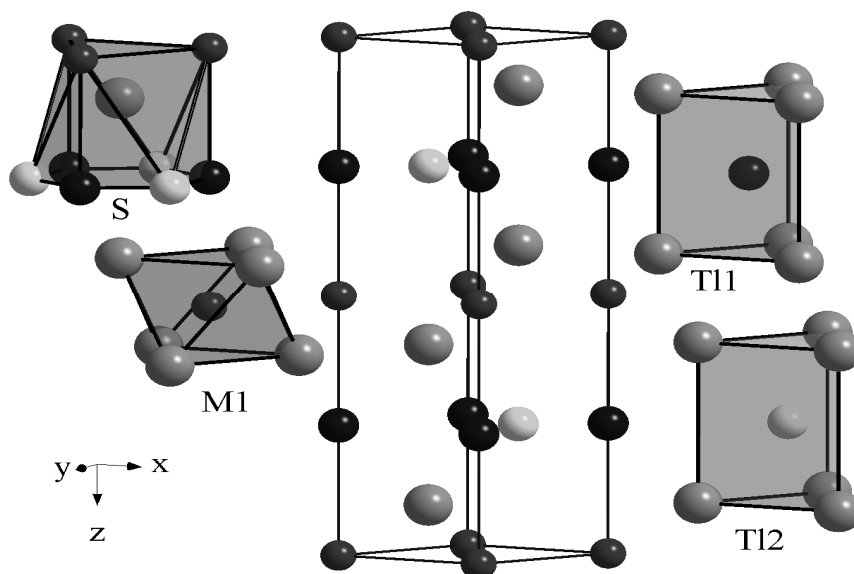


Рис. 1. Розміщення та координаційні поліедри атомів твердого розчину складу $Tl_{0,5}In_{0,5}Sn_{0,5}S_2$

Таблиця 3

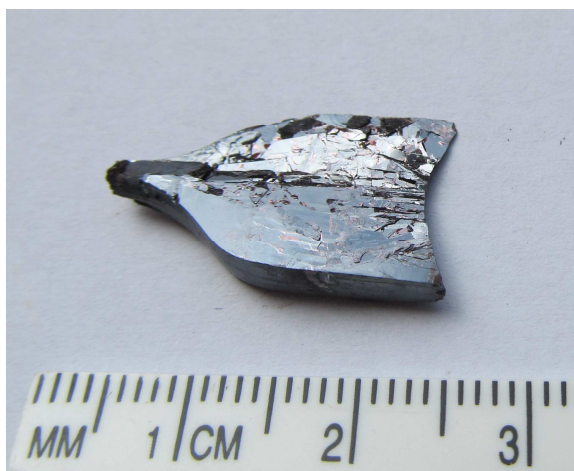
Міжатомні віддалі δ (нм) та координаційні числа в структурі твердого розчину $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ ($x=0-0,5$)

Атоми		0	0,25	0,5	К.Ч.
Tl1	- 6S	3,244(15)	0,3190(1)	0,3192(1)	6
Tl2	- 6S	–	0,3190(1)	0,3192(1)	6
M1, M2	- 6S	2,593(11)	0,26149(8)	0,26050(7)	6

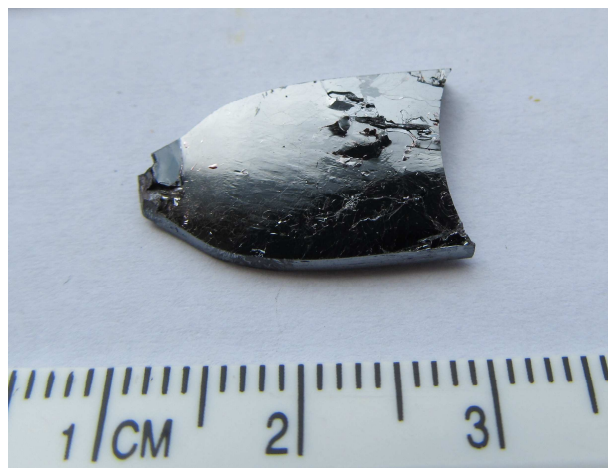
Особливість утворення твердого розчину $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ полягає в гетеровалентному заміщенні атомів ($Tl^{+1}+In^{+3}$) на атоми Sn^{+4} з одночасним переміщенням частини атомів Талію з положення 2 *c* у положення 2 *b*, що призводить до появи нового кристалографічного положення, зайнятого атомами Тl 2.

Одержані монокристали $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ ($x=0-0,5$) мали довжину 30 мм та діаметр 9 мм. Вигляд отриманих монокристалів та сколів показано на рис. 2.

Досліджувані зразки вирізали у формі паралелепіпедів зі сколів середньої частини монокристалічного злитку вздовж площини спайності (001). Поверхні кристалів були дзеркально гладкими (рис. 2), що дало змогу використовувати їх для дослідження без будь-якої додаткової обробки. Контакти наносили плавленням індію до протилежних поверхонь пластин.



$Tl_{0,6}In_{0,6}Sn_{0,4}S_2$



$Tl_{0,7}In_{0,7}Sn_{0,3}S_2$



$Tl_{0,9}In_{0,9}Sn_{0,1}S_2$

Рис. 2. Вигляд монокристалів та їх сколів

Виклад основного матеріалу й обговорення отриманих результатів дослідження. Електричні властивості. Усі одержані монокристали твердого розчину – високосні матеріали, згідно зі знаком коефіцієнта термо-ЕРС мають р-тип провідності. На рис. 3. представлено температурну залежність питомої темної електропровідності кристалу $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ при $x=0,1; 0,3; 0,5$ в координатах Арреніуса. Подібні температурні залежності спостерігаються і в зразках при $x=0,2$ та $x=0,4$.

Аналіз експериментальних результатів температурної залежності темної електропровідності показує, що вона (на певних ділянках) добре описується експоненційною залежністю, характерною для неупорядкованих напівпровідників [15]:

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

де σ_0 залежить від механізму провідності неупорядкованої системи. $\sigma_0 \approx 10^2 - 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ – збудження дірок зі станів поблизу рівня Фермі в забороненій зоні в нелокалізовані стани у валентній зоні (для р-типу); $\sigma_0 \approx 10^{-2} - 100 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ – збудження носіїв заряду з рівнів поблизу E_F в локалізовані стани у хвості валентної зони; $\sigma_0 \ll 10^{-2}$ – термічно активована стрибкова провідність по зоні локалізованих дефектних станів поблизу E_F .

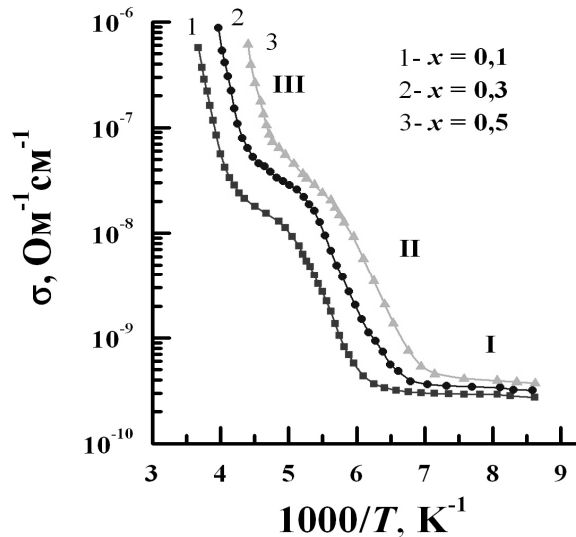


Рис. 3. Температурна залежність питомої темної електропровідності кристалу $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ при $x=0,1; 0,3; 0,5$

На експериментальній залежності питомої темної електропровідності від температури виділяється три ділянки з різними нахилами, які відповідають різним механізмам електропровідності. У табл. 4 представлено енергії активації кожної ділянки $\sigma(T)$ досліджуваних зразків [11]:

Таблиця 4

Енергії активації питомої темної електропровідності кристалів $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$

Енергії	$x=0,1$	$x=0,2$	$x=0,3$	$x=0,4$	$x=0,5$
E_{AI} , eV	0,05	0,07	0,08	0,10	0,11
E_{AII} , eV	0,30	0,28	0,27	0,26	0,25
E_{AIII} , eV	0,60	0,57	0,55	0,52	0,50

У I ділянці, температура якої $T < 140$ К, енергія активації E_{AI} становить 0,05 eV; 0,07 eV; 0,08 eV; 0,1 eV; 0,11 eV для $x=0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ – відповідно. На енергетичній відстані ΔE від верхньої межі валентної зони розміщуються акцепторні рівні. Вони поводять себе як «пастк» дірок. Процес «прилипання» дірок відбувається в інтервалі температур, коли рівень Фермі входить у зону акцепторних рівнів. За достатньо великої концентрації таких рівнів утворюється домішкова дефектна зона, у якій може спостерігатися провідність [4].

Обчислене за формулою (1) значення передекспоненційного множника $\sigma_0 \sim 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ для всіх досліджуваних сполук засвідчує реалізацію цього механізму. Такі параметри провідності характерні для провідності з домішкової дефектної зони, зумовлені термічно активованими перескоками носіїв заряду між локалізованими станами біля рівня Фермі [2]. Величина такої провідності залежить від густини дефектних станів біля E_F . Цим можна пояснити більшу (\sim у 10 раз) низькотемпературну провідність у більш дефектних кристалах при $x=0,5$ (табл. 2) порівняно з менш дефектними зразками. З подальшим підвищенням температури відбувається насичення домішкових рівнів, а при досягненні умови $kT \geq \Delta E$ починається випаровування дірок із цих рівнів у валентну зону, тобто зростає концентрація носіїв заряду.

У ділянці II, температура якої $150 < T < 180$, а енергія активації E_{A2} відповідає значенню $\sim 0,30$ eV; 0,28 eV; 0,27 eV; 0,26 eV; 0,25 eV при $x=0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ – відповідно. σ_0 при цьому становить $\sim 0,1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. У ділянці III з температурою $T > 200$ енергії активації E_{AIII} набуває значень $\sim 0,60$ eV; 0,57 eV; 0,55 eV; 0,52 eV; 0,50 eV при $x=0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ – відповідно. σ_0 становить $\sim 11 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

Визначене значення передекспоненційного множника σ_0 у ділянці II, III згідно з критерієм Мотта відповідає механізму електропровідності, зумовленому збудженням носіїв заряду з рівнів поблизу E_F в локалізовані стани валентної зони.

Як відомо [1], у сплавах із дефектами донорного (Sn_{In}) і акцепторного (V_{Tl}) типу, до яких належать означені нами сполуки, рівень Фермі в забороненій зоні закріплюється на дефектах, які створюють найбільшу густину електронних станів. Тому можна вважати, що знайдені вище енергії активації E_{AI} та E_{AII} відповідають енергетичним положенням двох акцепторних рівнів.

У зв'язку з тим, що ширина домішкової дефектної зони збільшується за рахунок збільшення концентрації дефектів, то енергії активації E_{AII} та E_{AI} будуть зменшуватись зі збільшенням x (табл. 4). Це відбувається внаслідок зменшення енергетичної відстані між домішковою дефектною зоною і зоною локалізованих станів [11].

Існування різних енергетичних рівнів у забороненій зоні кристалів $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ також можуть зумовлюватись власними структурними дефектами, такими як V_{Tl} , V_{In} , V_S , і дефектами, які виникають у процесі росту кристалу, що характерно для шаруватих структур [10; 14].

Висновки. За результатами досліджень розроблено оптимальні умови синтезу й вирощування монокристалів твердого розчину. За результатами рентгенофазового й рентгеноструктурного аналізу встановлено кристалічну структуру. У процесі дослідження встановлено, що зі збільшенням x у сполуці енергії активації E_{AII} та E_{AI} зменшуються. Це об'єднено збільшенням дефектної зони за рахунок збільшення концентрації дефектів, що підтверджується рентгеноструктурними (табл. 2) й оптичними дослідженнями [3].

Робота частково фінансована Литовською радою з науки та державним агентством з питань науки, інновацій та інформатизації України, заявка ТАР-LU – 13 – 021.

Джерела та література

1. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Девис. – М.: Мир, 1974. – 472 с.
2. Одержання, структурні параметри і деякі фізичні властивості монокристалів $AgGaGe_2S_2Se_4$ / Г. Л. Мирончук, Г. Є. Давидюк, О. В. Парасюк, М. В. Шевчук, О. В. Якимчук, С. П. Данильчук // Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали РНАОПМ' 2012 : матеріали VI Міжнарод. наук. конф., 25 – 29 трав. 2012 р., Шацькі озера. – С. 221–223.
3. Оптичні властивості кристалів $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ ($x = 0; 0,1; 0,20; 0,3; 0,4; 0,5$) / І. Кітик, Г. Мирончук, О. Парасюк, С. Данильчук, В. Божко, О. Замуруєва // Наук. вісн. СХУ імені Лесі Українки. Фізичні науки. – 2013. – № 2. – С. 3–10.
4. Особливості електричних і фотоелектричних властивостей тетраарних монокристалічних сполук Ag_2CdSnS_4 / В. Масюк, С. Данильчук. // Молода наука Волині: пріоритети та перспективи досліджень. – Том 3 : Матеріали V Міжнарод. наук.-прак. конфер. студ. і аспірт., 10–11 трав. 2011. – С. 161–163.
5. Qasrawi A. F. Investigation of carrier scattering mechanisms in $TlInS_2$ single crystals by Hall effect measurements / A. F. Qasrawi, N. M. Gasanly // Cryst. Res. Technol. – 2004. – Vol. 39, № 5 – P. 439–447.
6. Qasrawi A. F. Photoelectronic, optical and electrical properties of $TlInS_2$ single crystals / A. F. Qasrawi, N. M. Gasanly // Phys. stat. sol. (a). – 2003. Vol. 199, № 2. – P. 277–283.
7. Panich A. M. Phase transitions and incommensurability in the layered semiconductor $TlInS_2$ – an NMR study / A. M. Panich, D. Mogilyansky, R. M. Sardarly // J. Phys. : Condens. Matter. – 2012. – Vol. 24. – P. 1–5.
8. Davydyuk G. E. Ag_2CdSnS_4 single crystals as promising materials for optoelectronic / G. E. Davydyuk, G. L. Myronchuk, I. V. Kityk, S. P. Danylchuk, V. V. Bozhko, O. V. Parasyuk // Optical Materials 33 (2011 p.). – P. 1302–1306.
9. Myronchuk G. L. $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x=0; 0,1; 0,2; 0,25$) single-crystalline alloys as promising non-linear optical materials / G. L. Myronchuk, G. E. Davydyuk, O. V. Parasyuk, O. Y. Khyzhun, R. A. Andrievski, A. O. Fedorchuk, S. P. Danylchuk, L.V. Piskach, M.Yu. Mozolyuk // J. Mater. Sci : Mater. Electr. – 2014. – Vol. 24, № 9. – P. 3555–3563.
10. Myronchuk G. L. Structural and optical properties of novel optoelectronic 4 $Tl_{1-x}In_{1-x}Si_xSe_2$ single crystals / G. L. Myronchuk, O. V. Zamurueva, O. V. Parasyuk, L. V. Piskach, A. O. Fedorchuk, N. S. AlZayed, A. M. El-Naggar, J. Ebothe, M. Lis, I. V. Kityk // J Mater Sci : Mater Electron (2014). – Vol. 25 – P. 3226–3232.
11. Myronchuk G. L. Spectral and conductivity features of novel ternary / $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xS_2$ crystals G. Myronchuk, S. Danylchuk, O. Parasyuk, L. Piskach, A. Fedorchuk // Cryst. Res. Technol., 1–12 (2013) / DOI 10.1002/crat.201300126
12. Rance K .J. Hochdrucksynthese und Kristallstrukturen von $TlInS_2$ -II und $TlInS_2$ -III / K .J. Rance, G Encert, W. Muller, A. Weiss // Z. Naturforsch. B. – 1974. – Vol. 29. – P.181–185.

13. Isaacs T. I. Determination of the crystal symmetry of the polymorphs of thallium indium disulphide, TlInS_2 / T. I. Isaacs // *Z. Crystallography*. – 1975. – Vol. 141, №1–2. – P. 104–108.
14. Zamurueva O. V. 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, O. V. Parasyuk, L. V. Piskach, A. O. Fedorchuk, N. S. Al-Zayed, A. M. El-Naggar, I. V. Kityk // *Optical Materials* 37 (2014) – P. 614–620.
15. Urbach F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids / F. Urbach // *Physical Review*. – 1953. – Vol. 92. – P. 1324–1325.

Китык Иван, Мирончук Галина, Данильчук Сергей, Пискач Людмила, Мозолюк Мария, Божко Владимир. Получение и электрические свойства твердых растворов $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_2$ ($x=0-0,5$). Разработаны технологические условия выращивания монокристаллов твердых растворов $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_2$ ($x=0-0,5$). Рентгеновским методом порошка расшифрована кристаллическая структура сплавов и предложен механизм образования твердого раствора. Исследована температурная зависимость удельной темновой электропроводности, определены энергии активации проводимости.

Ключевые слова: энергия активации, прыжковая проводимость, локализованных состояния.

Kityk Ivan, Myronchuk Galyna, Danylchuk Sergiy, Piskach Ludmyla, Mozolyuk Mariya, Bojko Volodymyr. Preparation and Electric Properties of Solid Solutions $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_2$ ($x=0-0,5$). The technological conditions for growth of solid solutions $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_2$ ($x=0-0,5$) single crystals have been developed. The crystal structure of the alloy has been solved by X ray diffraction powder method, the mechanism of the solid solution formation is proposed. The temperature dependence of the specific electrical dark conductivity and the activation energy of conductivity have been determined.

Key words: activation energy, hopping conductivity, localized states.

Стаття надійшла до редколегії
08. 04. 2015 р.

УДК 621. 315. 592

**Іван Кітик
Галина Мирончук
Оксана Замуруєва
Олег Парасюк
Олександр Мартинюк**

Дослідження спектрального розподілу коефіцієнта поглинання монокристалу $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_2$ ($x=0,1; 0,2$)

За дослідженнями спектрального розподілу коефіцієнта поглинання оцінено ширину забороненої зони при непрямих і прямих дозволених переходах. Обчислено термічний коефіцієнт зміни ширини забороненої зони, енергію Урбаха й параметр крутизни спектрів оптичного поглинання за температур 100 ÷ 300 К для твердих розчинів $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_2$ з вмістом ($x=0,1; x=0,2$).

Ключові слова: коефіцієнт поглинання, параметр крутизни, енергія Урбаха.

Постановка наукової проблеми та її значення. Останнім часом у фізиці напівпровідників спостерігається посилений інтерес до кристалічних матеріалів, які проявляють яскраво виражені анізотропні властивості. До таких матеріалів належать, зокрема, шаруваті сполуки класу $A^3B^3C^6$. Монокристали напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^{III}C^{VI}$ і твердих розчинів на їх основі – перспективні матеріали для створення різних функціональних елементів мікро- й оптоелектроніки. Крім того, 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 [2; 15–17].

Серед цього типу кристалів найбільш докладно вивчені оптичні, фотоелектричні й електрофізичні характеристики кристалів TlInSe_2 [3; 5]. Вони перспективні для створення на їх основі детекторів і приймачів випромінювання, а також функціональних пристроїв, керованих електричним полем, що працюють в умовах жорсткої радіації [18].

© Китик І., Мирончук Г., Замуруєва О., Парасюк О., Мартинюк О., 2015