

УДК 621.315.592

Замуруєва О.В., к.ф.-м.н., Кевшин А.Г., к.ф.-м.н., Коровицький А.М., к.ф.-м.н., Федосов С.А. д.ф.-м.н.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки

ПІДВИЩЕННЯ ФОТОПРОВІДНОСТІ КРИСТАЛІВ ХАЛЬКОГЕНІДУ ІНДИНАТУ ТАЛІЮ ($TlInSe_2$)

У статті розглядається проблематика підвищення фотопровідності кристалів халькогеніду індинату талію ($TlInSe_2$). Встановлено, що легування компонентами IV групи є надійним способом підвищення домішкової фотопровідності кристалів $TlInSe_2$, надає можливість оцінювати фотопровідність у великому діапазоні довжин хвиль при одночасному зниженні вартості цієї технології, завдяки використанню більш дешевих речовин, таких як Si та Ge. У роботі описано модель, яка належить до галузі виробництва напівпровідникових матеріалів і може бути використана у приладах з сенсорним керуванням, а також у техніці гама-випромінювання, зокрема при виготовленні детекторів теплових нейтронів.

Ключові слова: домішкова фотопровідність, ширина забороненої зони, центри рекомбінації.

Вступ. Сучасний науково-технічний прогрес нерозривно пов'язаний з розвитком напівпровідникового матеріалознавства, пріоритетним завданням якого є пошук перспективних матеріалів, що володіють необхідними властивостями. Стан виробництва та використання напівпровідникових матеріалів свідчить про потребу керування їх характеристиками. Така потреба базується на знаннях фізико-хімічних та механічних властивостей матеріалів, створених зі сполук з достовірно відомою структурою.

Постановка проблеми. Однією з проблем при створенні базових напівпровідникових матеріалів є вибір оптимального способу їх легування. Причиною проблемності отримання легованого напівпровідникового матеріалу є те, що під час легування в процесі росту кристала виникає неоднорідний розподіл і суттєвий розкид концентрації легуючих елементів по об'єму зразка. Тому і потрібні технології, які дозволили б отримати кристалічні напівпровідникові матеріали, з оптимізованими фізико-механічними властивостями та завданого заздалегідь складу, потреба у яких в приладобудуванні є дуже великою.

Відомий спосіб легування монокристалічних сполук різноманітного складу, зокрема спосіб легування телуриду кадмію [1]. Недоліком такого способу легування є те, що він включає операцію синтезу кристалів з легуванням хлоровмісною складовою, яка хімічно дуже активна та шкідлива для людини, а тому такий спосіб є дуже небезпечним.

Відомий також спосіб легування телуриду кадмію, що включає завантаження його у ростовий контейнер, відкачку контейнера, вміщення у піч, виведення на температурний режим, при цьому при завантаженні у контейнер телуриду кадмію, одночасно завантажують порошкоподібний галогенід амонію. Такий спосіб дозволяє уникнути контакту із шкідливими для людини речовинами, дозволяє одержати рівномірний розподіл летучої домішки у об'ємі монокристалу завдяки переходу порошкоподібного галогеніду відразу у парову фазу, чим забезпечує доставку телуру і кадмію у потрібну зону. Проте, отриманий у такий спосіб напівпровідниковий матеріал має дуже низькі фотоелектричні властивості.

Для підвищення фотопровідності напівпровідникового матеріалу зокрема, монокристалу халькогеніду індинату талію є спосіб, що передбачає завантаження шихти з високочистих елементів талію – 000, індію – 000, селену – ОСЧ-17-4 у ростовий контейнер з наступним вирощуванням монокристалу за методом Бріджмена-Стокбаргера, згідно з яким ростовий контейнер вміщують у піч, виводять її на температурний режим та при отриманні розплаву вводять легуючі елементи I групи (Au, Ag), або елементи IV групи – Si, Ge, та після отримання легованого монокристалу спостерігають за його властивостями, зокрема фотопровідністю [2].

Суттєвим недоліком такого способу є частковість розробки технології, яка поширюється лише на з'ясування можливостей підвищення фотопровідності кристалів $TlInSe_2$ в області хвиль невеликої довжини, а тому визначити доцільність використання легованих елементами IV групи кристалів $TlInSe_2$ для використання у приладах з сенсорним керуванням неможливо. Крім того, у цієї технології (способі) акцент зроблений на використання лігатури, до складу

якої входять елементи I групи, зокрема, золото (Au) та срібло (Ag), що здорожує технологію підвищення фотопровідності монокристалів TlInSe_2 .

Постановка завдань. Підвищення фотопровідності кристалів халькогеніду індинату талію (TlInSe_2) можна здійснити введенням легуючих елементів, у попередньо відкачаний ростовий контейнер з халькогенідом індинату талію, одночасно завантаживши лігатуру до складу якої вводять елементи IV групи кремній (Si) та германій (Ge).

Викладення основного матеріалу. Зразки легованих монокристалів TlInSe_2 для подальшого дослідження отримують шляхом природного сколу від масивних монокристалів. Такі зразки мають форму монокристалічних блоків, а як матеріали електричних контактів використовують галій-індієву евтектику, яку наносять на торець та поверхню зразка методом втирання. Омичність контактів зберігається у широкому інтервалі температур і напруг, і перевіряється в кожному конкретному випадку перед проведенням експериментальних досліджень. Як спектрограф використовується монохроматор МДР-208 з кремнієвим фотоприймачем.

Незважаючи на велику кількість робіт, присвячених вивченню фотоелектричних властивостей кристалів TlInSe_2 [3; 4–7], питанню впливу сторонніх домішок на їх фотоелектричні властивості приділено мало уваги. Можна відзначити роботи [6; 7], у яких досліджено спектральну залежність фотопровідності (ФП) і температурну залежність теплової провідності монокристалів та тонких плівок TlInSe_2 , легованих Cu та Sn. Автори показують, що домішки міді діють як акцептори, а олова – як донори.

У роботі [3] представлено відомості про вплив акцепторних (елементи I групи: Au, Ag, Cu) й донорних (IV група: Ge, Si, Sn) домішок на фотоелектричні властивості монокристалів TlInSe_2 . Установлено, що введення елементів першої групи підвищує фоточутливість монокристалів TlInSe_2 унаслідок утворення в них «сенсабілітуючих» центрів. Уведення елементів четвертої групи понижує поріг чутливості й рівень струмових шумів у результаті часткової компенсації дірок, зумовлених характерними структурними дефектами – термоакцепторами.

Монокристали твердих розчинів $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Si}(\text{Ge})_x\text{Se}_2$ ($x=0,1; 0,2$) – фоточутливі матеріали [8]. 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 твердих розчинів
 $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Si}(\text{Ge})_x\text{Se}_2$ при $T=300$ K

| Зразок | $x=0,1$ | $x=0,2$ |
|--|---------|---------|
| $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_2$ | 2,98 | 1,47 |
| $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_2$ | 9,32 | 1,85 |

Як видно з табл. 1 зі збільшенням x та зі статистичною заміною $\text{Ge} \rightarrow \text{In}$ та $\text{Si} \rightarrow \text{In}$ 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. Це 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 [9; 10].

На рис. 1 представлено криві спектрального розподілу ФП монокристалів $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Si}(\text{Ge})_x\text{Se}_2$ ($x=0,1; 0,2$), виміряні в неполяризованому світлі. Зміщення спектрів фотопровідності в бік менших довжин хвиль зі збільшенням x засвідчує зменшення ширини забороненої зони кристалів, що добре узгоджується з оптичними дослідженнями [9; 11 – 13].

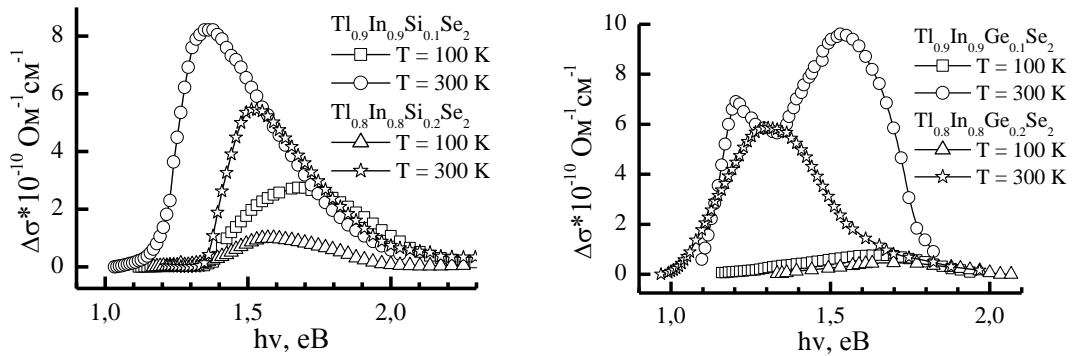


Рис. 1. Спектральний розподіл фотопровідності кристалів $Tl_{1-x}In_{1-x}Si_xSe_2$; $Tl_{1-x}In_{1-x}Ge_xSe_2$

Як видно з рис. 1 для кристалів $TlInSe_2-SiSe_2$, і для кристалів $TlInSe_2-GeSe_2$ зі збільшенням x спостерігається зменшення максимуму власної фотопровідності (пік I), що можна пояснити зростанням концентрації s -центрів рекомбінації. Водночас великий домішковий фотострум засвідчує, що при статистичному заміщенні In на Si(Ge) 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.

Характерною особливістю залежностей $\Delta\sigma(\lambda)$ (рис. 1.) є наявність двох максимумів фотопровідності. При цьому максимум I лежить в області смуги власного поглинання. Тому можна припустити, що пік I зумовлений власною фотопровідністю досліджуваних сполук.

При ($x=0,1; 0,2$) енергетичне положення домішкового рівня відносно стелі валентної зони за $T=200$ K становить 0,23 та 0,21 eV для кристалів $TlInSe_2 - SiSe_2$; 0,32 та 0,27 eV для кристалів $TlInSe_2 - GeSe_2$, що узгоджується з енергією активації темної провідності [9; 10; 14; 15].

Власний максимум фотопровідності проявляється у вигляді плеча на високоенергетичному спаді домішкової смуги, оскільки при збільшенні температури власна й домішкова смуга фотопровідності перекриваються.

При збільшенні температури збільшується домішкова фотопровідність (рис. 1). 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 приводить до зменшення можливості електронних переходів з акцепторного рівня в зону провідності та до «виморожування» домішкової фотопровідності.

Висновки. Таким чином встановлено, що легування компонентами IV групи є надійним способом підвищення домішкової фотопровідності кристалів $TlInSe_2$. Завдяки використанню більш дешевих речовин, таких як Si та Ge, дана технологія дає можливість отримувати вищу фотопровідність досліджуваних напівпровідникових матеріалів сучасної електроніки у широкому діапазоні довжин хвиль при одночасному зниженні вартості цієї технології.

Інформаційні джерела

1. CdTe and CdTe: Cl vapour growth in a semi-closed system / T. Kunz, M. Laasch, I. Meinhardt, K.W. Benz // J. Cryst. Growth. – 1998. Vol. 1-4, № 184-185. P. 1005-1009.
2. 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.
3. 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.

4. Bakhyshev A. E. Electrical and Optical Properties of TlInSe Single Crystals / A. E. Bakhyshev, M. F. Agaeva, A. M. Darvish // Phys. Status Solidi B. – 1979. – Vol. 91, № 1. – P. K31–K34.
5. Умаров С. Х. Исследование фотожелектрических свойств твердых растворов $TlInS_{2x}Se_{2(1-x)}$ / С. Х. Умаров, И. Нуритдинов // Перспективные материалы. – 2002. – №3. – С. 25–27.
6. Алиева М. Х. Прилипание основных носителей в монокристаллах р TlInSe₂ / М. Х. Алиева, И. В. Алексеев, Ф. Н. Казиев // Изв. АН Азерб.ССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук. – 1975. – № 4. – С. 70–76.
7. Некоторые электрические и фотоэлектрические свойства монокристаллов и пленок TlInSe₂ / И. А. Карпович, А. А. Червова, Е. А. Леонов, В. М. Орлов // Изв. ВУЗов СССР : Физика. – 1972. – № 5. – С. 157–159.
8. Фотоелектричні дослідження твердого розчину $TlInSe_2-Si(Ge)Se_2$ ($x=0,1; 0,2$) / І. В. Кітик, Г. Л. Мирончук, О. В. Замуруєва, О. В. Парасюк, А. В. Свідзинський // Наук. вісн. Східноєвроп. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Сер. Фіз. науки. – 2015. – № 10(311). – С. 17–21.
9. Structural and Optical Features of Novel $Tl_{1-x}In_xGe_xSe_2$ Chalcogenide Crystals / O. V. Zamurueva, G. L. Myronchuk, G. Lakshminarayana, O. V. Parasyuk, L. V. Piskach, A. O. Fedorchuk, N. S. AlZayed, A. M. El-Naggar, I. V. Kityk // Opt. Mater. – 2014. – Vol. 37. – P. 614–620.
10. Photoinduced Optical Properties of $Tl_{1-x}In_xSi_xSe_2$ Single Crystals / G. L. Myronchuk, O. V. Zamurueva, K. Ožga [et al.] // Arch. Metall. Mater. – 2015. – Vol. 60, № 2. – P. 1051–1055.
11. Дослідження оптичних властивостей шаруватих кристалів $Tl_{1-x}In_xSi_xSe_2$ / В. Кажукаускас, Г. Мирончук, О. Замуруєва [та ін.] // Наук. вісн. Східноєвроп. нац. ун-ту ім. Лесі Українки : Фіз. науки. – 2013. – № 26(275). – С. 32–39.
12. Дослідження спектрального розподілу коефіцієнта поглинання монокристалу $Tl_{1-x}In_xGe_xSe_2$ ($x=0,1; 0,2$) / І. В. Кітик, Г. Л. Мирончук, О. В. Замуруєва, О. В. Парасюк, О. С. Мартинюк // Наук. вісн. Східноєвроп. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Сер. Фіз. науки. – 2015. – № 10(311). – С. 27–33.
13. Особливості структурних та оптичних властивостей монокристалів $Tl_{1-x}In_xGe_xSe_2$ / О. В. Замуруєва, Г. В. Махновець, Г. Л. Мирончук, М. С. Богданюк, О. В. Парасюк, Л. В. Піскач // Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали РНАОПМ'2014 : матеріали VII Міжнар. наук. конф., 8–12 черв. 2014 р., м. Луцьк – Шацькі озера, Україна. – Луцьк : Вежа-Друк, 2014. – С. 140–141.
14. Температурна залежність питомої електропровідності монокристалів $Tl_{1-x}In_xGe_xSe_2$ ($x = 0,1; 0,2$) вдовж та перпендикулярно до шарів / І. В. Кітик, Г. Л. Мирончук, О. В. Замуруєва, О. В. Парасюк, Г.П. Шаварова // Наук. вісн. Східноєвроп. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Сер. Фіз. науки. – 2015. – № 10(311). – С.13–17.
15. Hopping conductivity in $Tl_{1-x}In_xSi_xSe_2$ single crystals / O. Zamurueva, H. Myronchuk, O. Parasyuk, H. Shavarova, L. Piskach // Наук. вісн. Східноєвроп. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Сер. Фіз. науки. – 2014. – № 17(294). – С. 21–24.

Замуруєва О.В., к.ф.-м.н., Кевшин А.Г., к.ф.-м.н., Коровицький А.М., к.ф.-м.н., Федосов С.А. д.ф.-м.н.

Восточноєвропейский национальный университет имени Леси Украинки

ПОВЫШЕНИЕ ФОТОПРОВОДИМОСТИ КРИСТАЛЛОВ ХАЛЬКОГЕНИДА ИНДИНАТУ ТАЛИЮ ($TlInSe_2$)

В статье рассматривается проблематика повышения фотопроводимости кристаллов халькогенидов индинату талию ($TlInSe_2$). Установлено, что легирование компонентами IV группы является надежным способом повышения примесной фотопроводимости кристаллов $TlInSe_2$, дает возможность оценивать фотопроводимость в большом диапазоне длин волн при одновременном снижении стоимости этой технологии, благодаря использованию более дешевых веществ, таких как Si и Ge. В статье описано модель, которая относится к области производства полупроводниковых материалов и может быть использована в приборах с

сенсорным управлением, а также в технике гамма-излучения, в частности при изготовлении детекторов тепловых нейтронов.

Ключевые слова: примесная фотопроводимость, ширина запрещенной зоны, центры рекомбинации.

O. Zamuruieva Ph.D., A. Kevshyn Ph.D., A. Korovytsky Ph.D., S. Fedosov D.Sc.
Lesya Ukrainka Eastern European National University, Lutsk

INCREASING THE PHOTOCONDUCTIVITY OF CHALCOGENIDES CRYSTALS TO TITANIUM (TlInSe₂)

The article deals with the problems of increasing the photoconductivity of chalcogenides crystals to titanium (TlInSe₂). It has been established that alloying with components of group IV is a reliable way to increase the impurity photoconductivity of TlInSe₂ crystals, which makes it possible to estimate photoconductivity in a large range of wavelengths while simultaneously reducing the cost of this technology, due to the use of cheaper substances such as Si and Ge. The article describes a model that relates to the field of semiconductor materials production and can be used in sensory control devices, as well as in gamma radiation technology, in particular in the manufacture of heat neutron detectors.

Keywords: impurity photoconductivity, width of the forbidden zone, centers of recombination.

Стаття надійшла до редакції 15.05.2018.