

УДК 621. 315. 592

С.П. Данильчук, м.н.с.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки

ОДЕРЖАННЯ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x=0,1-0,25$)

Розроблені технологічні умови вирощування монокристалів твердого розчину $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x=0,1-0,25$). Досліджено: спектральний розподіл фотопровідності одержаних кристалів при $T=300$ К. Показано вплив катіонного заміщення In^{3+} на Sn^{4+} в твердих розчинах $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x=0,1-0,25$) на їх фотоелектричні властивості.

Ключові слова: тверді розчини, кратність фотовідклику, термозбудження, час життя.

Постановка проблеми. Вивчення закономірностей, які відбуваються в гетерогенних системах під дією різних зовнішніх факторів, представляє для фізики і хімії твердого тіла великий інтерес.

При переході від елементарних добре вивчених напівпровідників до потрійних, ускладнюється кристалічна структура, що призводить до появи нових фізичних властивостей. Дослідження багатокомпонентних сполук дозволяє розширити можливості їх використання в сучасній техніці [1-3].

Можливості отримання нових матеріалів істотно розширюються при використанні твердих розчинів. Перспективними матеріалами, які широко використовуються в техніці, є кристали групи $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ ($A-Tl$; $B-In, Ga$; $C-S, Se, Te$). Одним з представників напівпровідникових матеріалів цієї групи є потрійна сполука $TlInSe_2$. Дослідження даних кристалів і твердих розчинів на їх основі в літературі представлено великою кількістю публікацій.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. В [4-9] оптичними методами визначена ширина забороненої зони кристалів. В [7-9] встановлено, що зі збільшенням вмісту $SnSe_2$, $SiSe_2$, $GeSe_2$ ширина забороненої зони зростає, що пов'язано механізмом утворення твердого розчину. У процесах переносу заряду в твердих розчинах на основі $TlInSe_2$ має місце температурна залежність електропровідності $\sigma(T)$, яку можна екстраполювати в системі координат $\ln(\sigma)-1/T$ декількома прямими з різними енергіями активації (E_A), що відповідає різним механізмам переносу [10-13]. Вплив заміщення In^{3+} на Sn^{4+} і In^{3+} на Se^{4+} на електричні властивості твердих розчинів досліджувався в [12,13].

Сполуки $TlInSe_2$ і їх тверді розчини є фоточутливими матеріалами [14-15]. В [14] дослідження спектрального розподілу фотопровідності показали, що максимум лежить в області власних оптичних переходів і зі збільшенням температури зміщується в область менших енергій. При ізовалентному заміщенні атомів In атомами Pr ширина забороненої зони зменшується, а область спектральної чутливості зміщується в ІЧ область [15]. В роботі [16] досліджені спектри термостимульованої провідності $TlInSe_2$, визначені енергії залягання рівнів прилипання, площа захоплення, концентрація пасток.

Метою даної роботи було отримання і дослідження кристалічної структури однофазних твердих розчинів на основі селено-індату талію $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x=0,1-0,25$), а також вивчення впливу дефектів структури на їх фотоелектричні властивості.

Результати дослідження. Для синтезу зразків твердих розчинів $TlInSe_2-SnSe_2$ використовувалися елементи Tl, In, Sn, Se (чистотою не менше 99,99 мас.%). Підготовлені компоненти завантажували в кварцові контейнери. Завантажені ампули були вакуумовані до тиску $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па і герметизовані на киснево-газовому пальнику.

Зразки системи $TlInSe_2-SnSe_2$ нагрівали до температури 1220 К, при якій витримували 5 год. Після витримки, розплави охолоджували зі швидкістю 10-20 К/год до температури гомогенізуючої відпалу (670 К), який становив 500 год, після чого ампули гартувалися в холодній воді.

Рентгенівським дифракційним методом порошкової рентгенівської дифракції встановлено структуру сплавів в області існування твердого розчину. В роботі [17] представлені уточнюючі результати кристалічної структури.

Ріст монокристалів твердих розчинів здійснювали методом спрямованої кристалізації Бріджмена - Стокбаргера.

Попередньо підготовлені ростові контейнери поміщали в верхню зону ростової печі до повного розплавлення шихти. Після розплавлення ампулу опускали в зону кристалізації і витримували 24 години, щоб закристалізувати 3-4 мм. Після цього опускали зі швидкістю 5 мм/добу спеціальним механізмом, який складається з електричного двигуна і редуктора.

Після повної кристалізації піч охолоджували зі швидкістю 100 К/добу до кімнатної температури. Отримані монокристали твердого розчину мали довжину 30 мм і діаметр 9 мм (рис. 1).

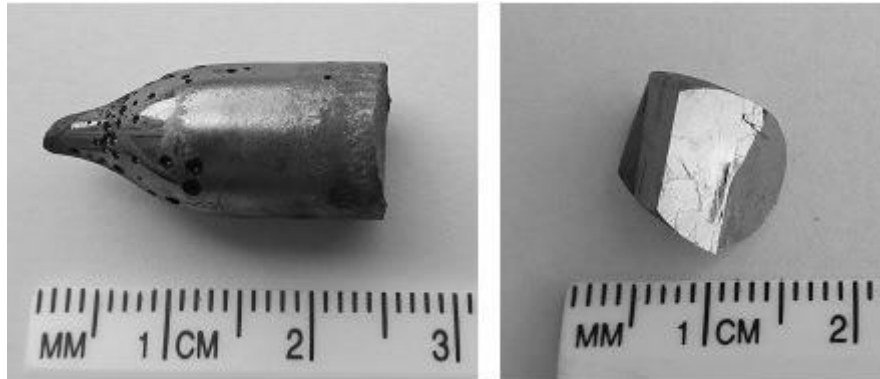


Рис. 1. Вид монокристалів $Tl_{0,9}In_{0,9}Sn_{0,1}Se_2$ та їх сколів

Для виготовлення досліджуваних зразків, отримані кристали сколювалися в середній частині монокристалічного злитка уздовж площини спайності (001). Поверхні кристалів були дзеркально гладкими (рис. 1), що дозволило використовувати їх для досліджень без будь-якої додаткової обробки.

Для проведення фотоелектричних досліджень з плоскопаралельних відколів вирізали зразки у формі паралелепіпедів ($4 \times 1 \times 0,2$ мм). Омичні контакти наносилися плавленням індію до протилежних поверхонь досліджуваних пластин.

Монокристали твердого розчину $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x=0,10-0,25$) є фоточутливими матеріалами. Кратність фотовідклику до інтегрального світла освітленістю $L=10^4$ лк (σ_c/σ_T , де σ_c -провідність при висвітленні, σ_T -провідність в темноті) представлена в таблиці 1.

Таблиця 1

Кратність фотовідклику твердого розчину $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x=0,1-0,25$)

Зразок	$x=0,10$	$x=0,20$	$x=0,25$
σ_c/σ_T	1,1	1,3	1,9

На рис. 2 представлено спектральний розподіл фотопровідності (ФП) монокристалів $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x=0,1-0,25$) при $T=300$ К.

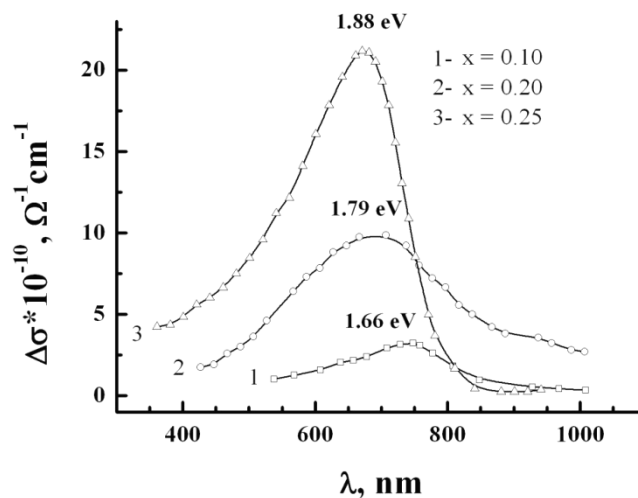


Рис. 2. Спектральний розподіл фотопровідності кристалів твердого розчину $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x=0,1-0,25$) при $T=300$ К

З рисунка видно, що при 300 К максимуми фотопровідності лежать в області 660, 690, 745 нм для $x=0,25$; 0,20; 0,10 відповідно. З аналізу оптичних досліджень в галузі фундаментальних переходів [7], встановлено, що дані максимуми відповідають за власну провідність.

Зсув максимумів фотопровідності від $\lambda_m=745$ нм (при $x=0,1$) до $\lambda_m=660$ нм (при $x=0,25$) обумовлено зміною ширини забороненої зони [7].

Разом з тим зі збільшенням x фоточутливість досліджуваних кристалів збільшується рис. 2, табл. 1

Можна припустити, що зростання фоточутливості при збільшенні x , тобто збільшенні ширини забороненої зони (рис. 3), відбувається внаслідок перерозподілу рекомбінаційного потоку дірок з s -швидких центрів рекомбінації на r -повільні центри рекомбінації. Роль s -центрів як правило виконують різні структурні дефекти [18], r -центрів, катіонні вакансії (V_{Ti}). З ростом E_g розчину може змінюватися відстань між рівнем Фермі і рівнями s - і r -центрів, що буде впливати на їх заповнення носіями і, відповідно, на рекомбінаційні потоки через ці центри.

На основі наших досліджень можна запропонувати модель перезарядки центрів, яка пояснює спостережувані явища і не суперечить експериментальним результатам (рис. 3).

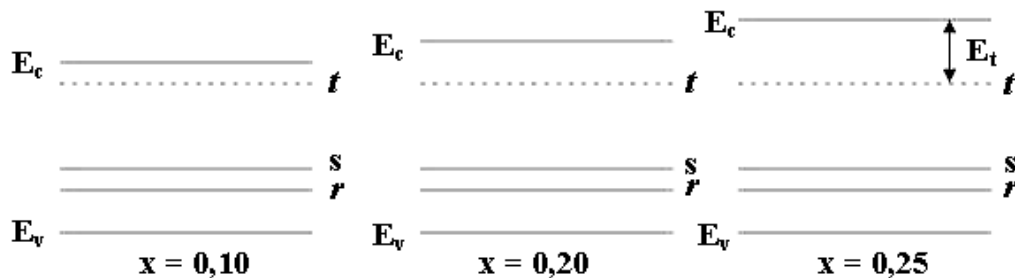


Рис. 3. Схематична модель розподілу центрів рекомбінації і прилипання в зразках твердого розчину

Припустимо, що t центри зв'язані з валентною зоною, тобто не змінюють свого положення по відношенню до валентної зони. Подібні центри часто зустрічаються в напівпровідниках [19]. В такому випадку, при зростанні E_g , зростає енергетичний стан t -центру (E_t) по відношенню до зони провідності.

t - центри можуть виконувати роль як центрів прилипання, так і центрів рекомбінації для електронів (в залежності від E_t і температури). Якщо темп термозбудження електронів захоплених t -центрами назад в зону провідності вище, ніж темп термозбудження їх рекомбінації з дірками валентної зони, то t - центри будуть грати роль пасток [20]:

$$n_t v S_n N_c e^{-\frac{E_t}{kT}} > n_t v S_p p \quad (1)$$

де n_t – концентрація захоплених t -центрами електронів, v – швидкість вільних носіїв заряду в зонах, S_n – переріз захоплення електрона центром t із зони провідності, S_p – переріз захоплення дірки t -центром, p – концентрація дірок у валентній зоні, N_c – щільність електронних станів на дні зони провідності.

Якщо темп рекомбінації дірок із електронами захопленими t -центрами більший темпу їх збудження у зону провідності, то t -центри грають роль центрів рекомбінації і в рівнянні (1) необхідно змінити знак на протилежний:

$$n_t v S_n N_c e^{-\frac{E_t}{kT}} < n_t v S_p p \quad (2)$$

Для сполук з малим значенням E_t захоплення збуджених у зону провідності електронів центрами прилипання незначне і всі вони будуть рекомбінувати з нерівноважними дірками через r - і s -центри. При цьому заповнення електронами r - і s -центрів буде максимальним, а час життя дірок τ_p у валентній зоні мінімальним:

$$\tau_p = \frac{1}{vS_p n_c} \quad (3)$$

де S_p –переріз захоплення дірки центром із валентної зони, n_c –концентрація електронів на центрах рекомбінації (r – і s –центрах).

Фоточутливість пропорційна рухливості дірок (μ), яку вважатимемо однаковою для розчинів різного кількісного складу та часу їх життя у валентній зоні:

$$\Delta\sigma \sim \mu\tau \quad (4)$$

При збільшенні E_T , що має місце при зростанні x і відповідно E_g твердого розчину збільшується ефективність центрів прилипання, що проявляється в більшому заповненні t –центрів електронами і зменшення їх концентрації в зоні провідності, а також на центрах рекомбінації. Це вестиме до зростання τ_p (формула (1)) і фоточутливості зразка.

При низьких температурах (особливо для зразків з великим x і, відповідно, E_T) темп звільнення електронів із t –центрів менший темпу рекомбінації їх з дірками. Має місце нерівність (4.6). t – центри виконують роль центрів рекомбінації.

В такому випадку, рекомбінація нерівноважних дірок з електронами зони провідності буде відбуватися через три центри рекомбінації (r , s , t), що обумовлює невеликі значення τ_p і, відповідно, фоточутливість зразка. При підвищенні температури умова виражена нерівністю (2) може перейти в умову (1) при якій t – центри грають роль центрів прилипання. Це зменшує кількість каналів рекомбінації (r , s), що веде до зростання τ_p і фоточутливості.

Висновки. Методом спрямованої кристалізації Бріджмена-Стокбаргера отримані монокристали твердого розчину $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x=0,1-0,25$) великих розмірів. В роботі показано, що зі збільшенням $SnSe_2$ в твердому розчині зростає ширина забороненої зони і фоточутливість отриманих кристалів. Методом термічно стимульованої провідності, встановлено тип рівнів прилипання і проведена оцінка енергії залягання цих рівнів.

Інформаційні джерела

1. Божко В. В., Новосад А. В. и др. Особенности низкотемпературной электро- и фотопроводимости твердых растворов $CuInSe_2-ZnIn_2Se_4$ // ФТП. – 2014, Т. 48, В. 6, С. 747 – 752
2. Davydyuk G. E., Myronchuk G. L., and o. Ag_2CdSnS_4 single crystals as promising materials for optoelectronic // Optical Materials. – 2011. – V. 33 – P. 1302–1306.
3. Adamiv V. T., Ebothe J. and o. Triggering” effect of second harmonic generation in centrosymmetric $\alpha-BaB_2O_4$ crystals // Optical Materials, V. 31, I. 4, P. 685-687.
4. Bakhyshev A. E. Electrical and Optical Properties of $TlInSe_2$ Single Crystals / A. E. Bakhyshev, M. F. Agaeva, A. M. Darvish // phys. stat. sol. (b). – 1979. – V. 91 – P. 31 – 34.
5. Fan H. Y. Infra – red absorption in semiconductors / H. Y. Fan // Rep. Progr. Phys. – 1956. – V. 19. – P. 107 – 153.
6. Haniyas M., Anagnostopoulos A. N, Kambas K, Spyridelis J. On the non-linear properties of $TlInX_2$ ($X = S, Se, Te$) ternary compounds // Physica B. – 1989. –V. 160. – P. 154 – 160.
7. Zamurueva O. V., Myronchuk G. L. and o. Structural and optical features of novel $Tl_{1-x}In_{1-x}Ge_xSe_2$ chalcogenide crystals // Optical Materials. – 2014. – V. 37. – P. 614 – 620.
8. Myronchuk G. L., Zamurueva O. V. and o Structural and optical properties of novel optoelectronic $Tl_{1-x}In_{1-x}Si_xSe_2$ single crystals // J. Mater. Sci: Mater. Electr. – 2014. – V. 25. – P. 3226 – 3232.
9. Myronchuk G. L., Davydyuk G. E. and o. $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x= 0, 0.1, 0.2, 0.25$) single-crystalline alloys as promising non-linear optical materials // J. Mater. Sci: Mater. Electr. – 2013. – V. 24, № 9 – P. 3555 – 3563.
10. Мадатов Р. С., Наджафов А. И. и др. Влияние ионизирующего излучения на механизм токопрохождения в монокристаллах $TlInSe_2$ // Физика твердого тела. – 2011, – Т. 53, №11 – С. 2097 – 2101.
11. Сардарлы Р. М., Самедов О. А. and o. Суперинонная проводимость, эффект переключения и памяти в кристаллах $TlInSe_2$ и $TlInTe_2$ // Физика и техника полупроводников. – 2011, – Т. 45, №11 – С. 1441 – 1445.

12. Годжаев Э. М., Сафарова С. И., Джалилов Н. З., Абдурагимов А. А. Электрические и оптические свойства монокристаллов $Tl_{1-x}Ce_xSe_2$ ($0 \leq x \leq 0,04$) // Неорганические материалы. – 2007, – Т. 43, № 43. – С. 670 – 672.
13. Davydyuk G. E., Khyzhun O. Y. and o. Photoelectrical properties and the electronic structure of $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.25$) single crystalline alloys // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – V. 15. – P. 6965 – 6972.
14. Badr A. M. Spectral photoelectronic features of $TlInSe_2$ single crystals / A. M. Badr, I. M. Ashraf // Phys. Scr. – 2012. – V. 86. – 7pp.
15. Годжаев Э. М. Фотоэлектрические свойства монокристаллов $TlIn_{1-x}Pr_xSe_2$ ($0 \leq x \leq 0,04$) / Э. М. Годжаев, Г. С. Джафаров // Неорганические материалы. – 2009, Т. 45, № 11 – С. 1317 – 1319.
16. Gasanly N. M. Thermally Stimulated Current Study of Shallow Traps in As-Grown $TlInSe_2$ Chain Crystals / N. M. Gasanly, T. Yildirim // Acta physica polonica (a). – 2011 – V 119. – P. 437 – 441.
17. Mozolyuk M. Yu., Piskach L. V., Fedorchuk A. O., Kityk I. V., Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V. Phase diagram of the quasi-binary system $TlInSe_2-SnSe_2$ // Journal of Alloys and Compounds. – 2011, V.509 – P.2693–2696.
18. Лашкарев В. Е., Любченко А. В., Шейнкман М. К. Неравновесные процессы в фотопроводниках (Киев, Науковая думка, 1981).
19. Гурвич А. М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров (Москва, Высшая школа, 1982).
20. Давидюк Г. Э. Неравновесные процессы в полупроводниках (Луцк, Вежа, 2000).

С.П. Данильчук

Восточноевропейский национальный университет имени Леси Украинки

ПОЛУЧЕНИЯ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x = 0,1-0,25$)

Разработаны технологические условия выращивания монокристаллов твердых растворов $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x=0,1-0,25$). Исследованы: спектральное распределение фотопроводимости полученных кристаллов при $T=300$ К. Показано влияние катионного замещения In^{3+} на Sn^{4+} в твердых растворах $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x=0,1-0,25$) на их фотоэлектрические свойства.

Ключевые слова: твердые растворы, кратность фотовидклику, термозбуждения, время жизни.

S. Danylchuk

Lesya Ukrainka Eastern European National University

RECEIVING AND PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x = 0,1-0,25$)

Technological conditions for growing single crystals of solid solutions $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x=0,1-0,25$) have been developed. Spectral distribution of the photoconductivity of the obtained crystals at $T=300$ K. The effect of In^{3+} for Sn^{4+} cationic substitution in solid solutions $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x=0,1-0,25$) on their photovoltaic properties is shown.

Keywords: solid solutions, photoconductivity multiplicity, thermal excitement, lifetime.

Стаття надійшла до редакції 15.05.2018.