

УДК 621. 315. 592

Г.В. Махновець, м.н.с., Г.Л. Мирончук, к.ф.м.н., Л.В. Піскач, к.х.н., С.А. Федосов, д.ф.м.н.  
Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки

### ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ $Tl_{1-x}Ga_{1-x}Sn_xSe_2$ ( $x=0,05; 0,1$ )

В даній роботі розроблено технологічні умови росту кристалів, досліджено вплив температури в інтервалі  $T=100-300\text{ K}$  на структурні перетворення, що відбуваються в кристалах  $Tl_{1-x}Ga_{1-x}Sn_xSe_2$  ( $x=0,05; 0,1$ ), температурну залежність темної питомої електропровідності та спектральний розподіл фотопровідності отриманих кристалів при  $T=260\text{ K}$ .

**Ключові слова:** темнова питомої електропровідність, фотопровідність, енергія активації.

**Постановка проблеми.** На даний час велика увага матеріалознавців направлена на дослідження потрійних сполук на основі  $TlGaSe_2$ , які належать до групи шаруватих халькогенідних кристалів. Велика цікавість до кристалів такого роду пояснюється в першу чергу широкими можливостями їх практичного застосування в оптоелектроніці внаслідок особливих електричних та фотоелектричних властивостей. Крім цього, дана цікавість обумовлена наявністю прямих і непрямих переходів в забороненій зоні, існуванням сегнетоелектричних ефектів, а також сильною анізотропією властивостей в цих кристалах [1-8].

Також однією з переваг шаруватих напівпровідників є можливість інтеркаляції їх різними іонами, атомами, молекулами, що призводить до зміни міжшарової взаємодії, анізотропних характеристик цих напівпровідників і дозволяє керувати їх фізичними властивостями [9]. До таких матеріалів відносяться, зокрема шаруваті напівпровідники типу  $A^{III}B^{III}C_{II}^{VI}$ , в тому числі  $TlGaSe_2$ , в яких в різних площинах формуються різні типи зв'язків – ковалентний і молекулярний (Ван-дер-Ваальса) [10].

Дані напівпровідники є актуальними для створення на їх основі різних сенсорів, оптоелектронних пристроїв, високоефективних і стабільних сонячних елементів, нових типів приймачів ультрафіолетового та інфрачервоного випромінювань [11, 12].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Дослідження таких матеріалів ведуться досить широко і присвячені питанням розробки технології синтезу і вирощування високоякісних монокристалів зазначеного класу, їх різних фізико-хімічних властивостей та технічних характеристик, причому в значній частині публікацій вивчається природа структурних фазових переходів, які реалізуються в цих кристалах при зниженні температури [13]. Активно досліджується вплив дефектно-домішкової підсистеми кристалів на специфіку їх фізичних властивостей і особливості фазових переходів [14, 15].

**Виділення невирішеної проблеми.** Разом з тим відомостей про вплив легуючих домішок на властивості таких матеріалів недостатньо, і вони часто досить суперечливі. У зв'язку з цим **метою даної роботи** стало встановлення впливу легування різного відсоткового вмісту домішки (Sn) кристалів  $TlGaSe_2$ , на їх електричні та фотоелектричні властивості [16], що дозволяє розширити практичне використання даних матеріалів.

**Результати дослідження.** Монокристали  $Tl_{1-x}Ga_{1-x}Sn_xSe_2$  ( $x=0,05; 0,1$ ) були отримані методом Бріджмена-Стокбаргера. Треба відмітити, що всі зазначені склади мали шарувату структуру, що дозволяло отримувати якісні та однорідні зразки. Світло було направлено на зразки паралельно кристалографічній осі  $c$ , тобто перпендикулярно шарам (рис. 1).

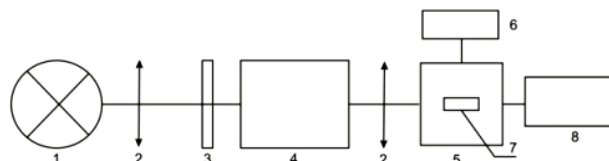


Рис. 1. Блок-схема установки для вимірювання фотоелектричних властивостей: 1 – джерело світла; 2 – конденсори; 3 – світлофільтр; 4 – монохроматор МДР-206; 5 – азотний кріостат; 6 – терморегулятор Utrecs K 41–3; 7 – зразок; 8 – електрометр Keithley 6514 (табл. 1)

Експериментальні дослідження проводилися з використанням азотного криостата з можливістю стабілізації температури в інтервалі 77÷300 К (точність стабілізації становила  $\pm 0.2$  К). Як монохроматор використовували МДР-206. Для вивчення фотоелектричних властивостей халькогенідних монокристалів (із отриманих злитків) вирізали монокристалічні блоки у формі паралелепіпеда. Для матеріалів електричних контактів використовували галій – індієву евтектику, нанесену на торець і поверхню зразка методом утирання [17].

Таблиця 1

Технічні характеристики Keithley 6514

Рівень шумів	<1 фА
Швидкість зчитування	500 вим/с
Режим вимірювання струму	
Діапазон	Точність (1 год) 23°C $\pm 5^\circ\text{C}$ , $\pm\%$ від шк.
20 пА – 200 пА	1%
2 нА – 200 нА	0,2%
2 мкА – 20 мА	0,1%
Режим вимірювання опору	
2 кОм	0,2%
20 кОм	0,15%
200 кОм – 20 МОм	0,25%
200 МОм	0,3%
2 ГОм-200 ГОм	1,5%

Досліджувані монокристали є високоомними напівпровідниками зі значенням питомої електропровідності  $\sigma \sim 10^{-9}-10^{-10} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  (рис.2). Згідно знаку коефіцієнта термо.-е.р.с. вони є матеріалами *p*-типу провідності, і при збільшенні *x* тип провідності залишається сталим [18].

Визначена  $E_A$  в діапазоні температур 260 ÷ 300 К становить 0,37 еВ і 0,41 еВ для 95 mol% TlGaSe<sub>2</sub>-5 mol% SnSe<sub>2</sub> й 90 mol% TlGaSe<sub>2</sub>-10 mol% SnSe<sub>2</sub> – відповідно (табл. 2). На нашу думку, зміна енергії активації пов'язана зі зміною ширини забороненої зони, що добре узгоджується з оптичними дослідженнями [19].

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right), \quad (4)$$

де  $E_A$  - термічна енергія активації

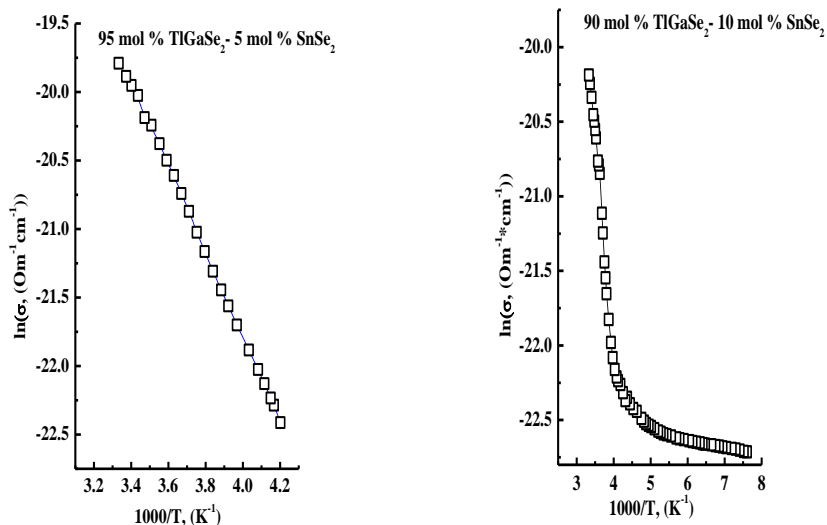


Рис. 2. Температурна залежність питомої темної електропровідності монокристалів

На рис. 3 представлені криві спектрального розподілу фотопровідності (ФП) кристалів  $Tl_{1-x}Ga_{1-x}Sn_xSe_2$  ( $x=0.05; 0.1$ ). Як слідує із рисунків, характерною особливістю кривих  $\Delta\sigma(\lambda)$  є наявність двох максимумів фотопровідності. При цьому максимум I лежить в області смуги власного поглинання. Тому можна припустити, що пік I обумовлений власною фотопровідністю досліджуваних сполук. Пік II відповідає енергетичному положенню домішкового рівня (табл.2).

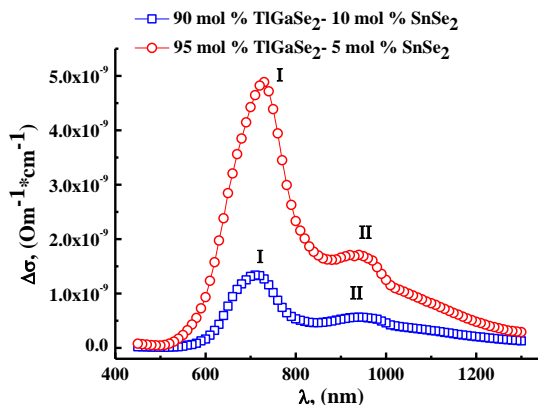


Рис. 3. Спектральний розподіл фотопровідності для досліджуваних кристалів при  $T=260$  К

Таблиця 2

Максимуми фотопровідності кристалів і термічна енергія активації провідності

Сполуки	$I_{max}$ , eV (при 260 К)	$II_{max}$ , eV (при 260 К)	$E_A$ , eV
95% $TlGaSe_2$ - 5% $SnSe_2$	1,7	1,32	0,37
90% $TlGaSe_2$ - 10% $SnSe_2$	1,75	1,32	0,41

Важливим для практичного використання напівпровідникових пристроїв є вивчення їх фотоелектричних характеристик. Тому доцільним було дослідження спектрального розподілу фотопровідності при різних температурах.

Як видно з рис. 4 для кристалів  $Tl_{1-x}Ga_{1-x}Sn_xSe_2$  ( $x=0.05; 0.1$ ), 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 Ga на Sn утворюються центри повільної рекомбінації ( $r$ -центри). Такими центрами можуть бути катіонні вакансії, а саме  $V_{Tl}$  концентрація яких, згідно з рентгеноструктурними дослідженнями, збільшується зі зростанням  $x$  (табл.3).

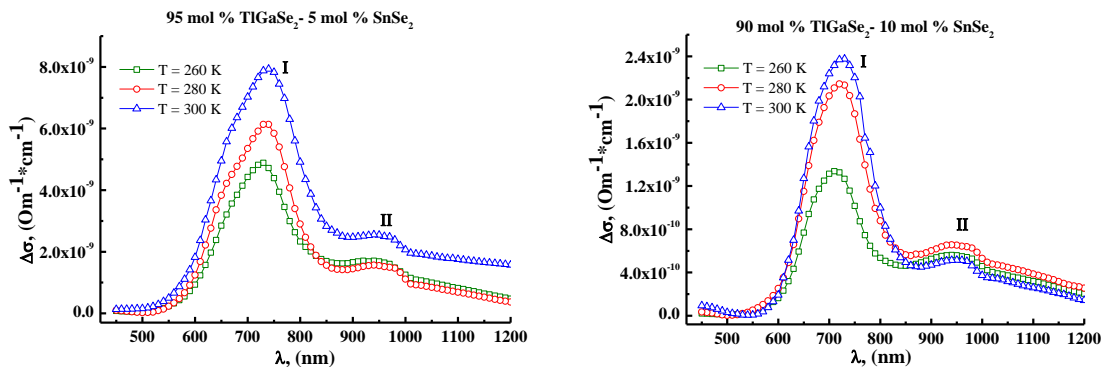


Рис. 4. Спектральний розподіл фотопровідності при різних температурах

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.

Таблиця 3

Максимуми фотопровідності при різних температурах

Зразок	T, K	$\lambda_{\max}$ , нм	$E_{\max}$ , eB	$\lambda_{\min}$ , нм	$E_{\min}$ , eB
95% TlGaSe <sub>2</sub> -5% SnSe <sub>2</sub>	240	720	1,72	930	1,33
	260	730	1,7	940	1,32
	280	730	1,7	940	1,32
	295	740	1,68	940	1,32
90% TlGaSe <sub>2</sub> -10% SnSe <sub>2</sub>	260	710	1,75	940	1,32
	280	720	1,72	940	1,32
	300	730	1,7	950	1,31

При ( $x=0,05; 0,1$ ) енергетичне положення домішкового рівня відносно стелі валентної зони за  $T=260$  К становить 0,38 eB та 0,43 eB для кристалів Tl<sub>1-x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> ( $x=0,05; 0,1$ ), що узгоджується з енергією активації темної провідності. Спостерігається незначне зменшення енергетичної щільності між домішковим рівнем та стелею валентної зони із зростанням температури. Тому можна припустити, що високотемпературна електропровідність і домішкова фотопровідність зв'язані з одними й тими ж центрами, а саме акцепторами зони локалізованих станів [20].

**Висновки.** Визначена енергія активації в близькому до кімнатної діапазоні температур становить 0,37 eB і 0,41 eB для 95 mol% TlGaSe<sub>2</sub>-5 mol% SnSe<sub>2</sub> й 90 mol% TlGaSe<sub>2</sub>-10 mol% SnSe<sub>2</sub> – відповідно (табл. 2). Дана зміна енергії активації пов'язана зі зміною структури, а отже і зміною ширини забороненої зони. Характерною особливістю спектрального розподілу фотопровідності є наявність двох максимумів зумовлених власною і домішковою фотопровідністю.

Отже, нові сполуки є більш фоточутливими в порівнянні з TlGaSe<sub>2</sub>, що робить можливим їх використання для фоторезисторів, фотодіодів та інших приладів оптоелектроніки.

#### Інформаційні джерела

1. Panich A. M., Kashida S. Single-crystal NMR for the layered semiconductor TlGaSe<sub>2</sub> // J. of Physics: Condensed Matter, 2008. Vol. 20. P. 3–31.
2. Senturk E. [et al.]. Incommensurate phase properties of TlGaSe<sub>2</sub> layered crystals // Crystal Research and Technology, 2005. Vol. 40, iss. 3. P. 248–252.
3. Mikailov F. A. [et al.]. Dielectric susceptibility behaviour in the incommensurate phase of TlInS<sub>2</sub> // Physica B, 2003. Vol. 334. P. 13–20.
4. Mikailov F. A. [et al.]. Phase Transactions and Metastable States in TlGaSe<sub>2</sub> // Phase Transactions, 2003. Vol. 76. P. 1057–1064.
5. Abdullayev N. A., Mammadov T. G., Suleymanov R. A. Negative thermal expansion in the layered semiconductor TlGaSe<sub>2</sub> // Physica Status Solidi (B), 2005. Vol. 242. P. 983–989.
6. Сеїдов Х. Ю., Сулейманов Р. А. Аномалии электрофизических, тепловых и упругих свойств слоистых полупроводников-сегнетоэлектриков TlGaSe<sub>2</sub>: нестабильность электронной подсистемы // Физика твердого тела, 2008. Т. 50. С. 1169–1176.
7. Dawood S. A. [et al.]. Structure and electrical properties of doped TlGaSe<sub>2</sub> and TlInS<sub>2</sub> single crystals // Azerbaijan J. of Physics. Fizika, 2011. Vol. 17. P. 27–30.
8. Dawood S. A. [et al.]. Admittance and permittivity in doped layered TlGaSe<sub>2</sub> single crystals // Acta Physica Polonica (A), 2014. Vol. 125, № 6. P. 1267–1271.
9. Мамедов Т. Г., Сулейманов Р. А. Влияние деформации решетки и фазовых переходов на электронные спектры слоистых полупроводников TlGaS<sub>2</sub>, TlGaSe<sub>2</sub> и TlInS<sub>2</sub> // Физика твердого тела, 2003. 45 (12). С. 2141–2146.
10. Боровой Н. А., Гололобов Ю. П., Исаенко Г. Л., Степанищев Н. Б. Влияние полиптипии на структурные фазовые превращения в кристаллах TlGaSe<sub>2</sub> // Физика твердого тела, 2009. 51 (11). С. 2229.

11. Мамедов Г. А., Годжаев Э. М., Магеррамов А. М., Зейналов Ш. А. Исследование рельефа поверхности атомно-силовым методом и диэлектрических свойств композиций полиэтилена высокой плотности и добавок  $TlGaSe_2$ . // Электронная обработка материалов, 2011. 47(6). С. 94–98.
12. Годжаев Э. М., Магеррамов А. М., Зейналов Ш. А., Османова С. С., Аллахьяров Э. А. Коронозелетреты на основе композитов полиэтилен высокой плотности с полупроводниковым наполнителем  $TlGaSe_2$ . // Электронная обработка материалов, 2010. 46(6). С. 91–96.
13. Godzhaev E. M., Allakhyarov E. A., Khalilova Kh. S., Suleimanova A. M. Transport Properties of  $TlInSe_2$  {Ln } (Ln = Eu, Sm, Yb) // Inorg. Mater, 2003. 39 (7). P. 676–679.
14. Кітик І. В., Мирончук Г. Л., Замуруєва О. В., Парасюк О. В., Свідзинський А. В. Фотоелектричні дослідження твердого розчину  $TlInSe_2-Si(Ge)Se_2$  ( $x=0,1; 0,2$ ) // Наук. вісн. Східноєвроп. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Сер. Фіз. науки., 2015. 10 (311). С. 17–21.
15. Сардарлы Р. М., Самедов О. А., Садыхов И. Ш., Алиев В. А. Релаксорные свойства  $TlInS_2$ , легированного Fe // Физика твердого тела, 2003. 45 (6). С. 1067–1069.
16. Кітик І. В., Мирончук Г. Л., Замуруєва О. В., Парасюк О. В., Шаварова Г. П. Температурна залежність питомої електропровідності монокристалів  $Tl_{1-x}In_xGe_xSe_2$  ( $x = 0,1; 0,2$ ) вдовж та перпендикулярно до шарів // Наук. вісн. Східноєвроп. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Сер. Фіз. Науки, 2015. 10 (311). С.13–17.
17. Мустафаева С. Н., Алиев В. А., Асадов М. М. Прыжковая проводимость на постоянном токе в монокристаллах  $TlGaS_2$  и  $TlInS_2$  // Физика твердого тела, 1998. 40 (4). С. 612–615.
18. Abdinbekov S. S., Guseinov G. D. Physico-Chemical Investigation of  $TlInSe_2-TlGaTe_2$  // Bulletin de la Societe Chimique de France, 1986. (3). P. 355–357.
19. Махновець Г. В., Мирончук Г. Л., Парасюк О. В. Оптичні властивості кристалів системи  $Tl_{1-x}Ga_xSn_xSe_2$  ( $x=0,05; 0,1$ ) // Науковий вісник Чернівецького університету: Зб. наук. праць. – Вип. 781.: Хімія. – Чернівці: Чернівецький національний університет, 2016. №781. С. 75-80.
20. Шелег А. У., Иодковская К. В., Курилович Н. Ф. Влияние гамма-облучения на диэлектрическую проницаемость и электропроводность кристаллов  $TlGaS_2$  // Физика твердого тела, 2003. 45 (1). С. 68–70.

**А.В. Махновец, м.н.с., Г.Л. Мырончук, к.ф.м.н., Л.В. Пискач, к.х.н., С.А. Федосов, д.ф.м.н.**  
Восточноевропейский национальный университет имени Леси Украинский

### ЕЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $Tl_{1-x}Ga_xSn_xSe_2$ ( $x=0,05; 0,1$ )

*В данной работе разработаны технологические условия роста кристаллов, исследовано влияние температуры в ( $T=100-300$  K) на структурные преобразования, происходящие в кристаллах  $Tl_{1-x}Ga_xSn_xSe_2$  ( $x=0,05; 0,1$ ), температурную зависимость темновой удельной электропроводности и спектральное распределение фотопроводности полученных кристаллов при  $T=260$  K.*

**Ключевые слова:** темновая удельная электропроводность, фотопроводность, энергия активации.

**G. Makhnovets, G. Myronchuk Ph.D, L. Piskach Ph.D, S. Fedosov D.Sc.**  
Lesya Ukrainka Eastern European National University

### ELECTRICAL AND PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF CRYSTALS $Tl_{1-x}Ga_xSn_xSe_2$ ( $x=0,05; 0,1$ )

*In this work was the technological conditions of crystal growth, the influence of a temperature ( $T=100-300$  K) on the structural changes that occur in the crystals  $Tl_{1-x}Ga_xSn_xSe_2$  ( $x=0,05; 0,1$ ), the temperature dependence of the dark conductivity and spectral distribution photoconductivity obtained of crystals at  $T=260$  K.*

**Keywords:** dark specific electrical conductivity, photoconductivity, activation energy.

Стаття надійшла до редакції 15.05.2018.