

Получение и фотоэлектрические свойства твердых растворов $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x = 0.1-0.25$)

© С.П. Данильчук, Г.Л. Мирончук, М.Ю. Мозолюк, В.В. Божко

Восточноевропейский национальный университет им. Леси Украинки,
43025 Луцк, Украина

E-mail: S.danilchuk@gmail.com

(Получена 29 апреля 2015 г. Принята к печати 30 апреля 2015 г.)

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 и термостимулированная проводимость. 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.

1. Введение

Изучение закономерностей, которые происходят в гетерогенных системах под действием различных внешних факторов, представляют для физики и химии твердого тела большой интерес.

При переходе от элементарных хорошо изученных полупроводников к тройным усложняется кристаллическая структура, что приводит к появлению новых физических свойств. Исследование многокомпонентных соединений позволяет расширить возможности их использования в современной технике [1–3].

Возможности получения новых материалов существенно расширяются при использовании твердых растворов.

Перспективными материалами, которые широко используются в технике, являются кристаллы группы $A^{III}B^{III}C^{VI}$ ($A — Tl; B — In, Ga; C — S, Se, Te$). Одним из представителей полупроводниковых материалов этой группы является тройное соединение $TlInSe_2$. Исследование данных кристаллов и твердых растворов на их основе в литературе представлено большим количеством публикаций.

В работах [4–9] оптическими методами определена ширина запрещенной зоны кристаллов. В [7–9] установлено, что с увеличением содержания $SnSe_2$, $SiSe_2$, $GeSe_2$ ширина запрещенной зоны возрастает, что связано с механизмом образования твердого раствора.

В процессах переноса заряда в твердых растворах на основе $TlInSe_2$ имеет место температурная зависимость электропроводности $\sigma(T)$, которую можно экстраполировать в системе координат $\ln(\sigma) - 1/T$ несколькими прямыми с разными энергиями активации (E_A), что соответствует различным механизмам переноса [10–13].

Влияние замещения In^{3+} на Sn^{4+} и In^{3+} на Ce^{4+} на электрические свойства твердых растворов исследовалось в [12,13].

Соединения $TlInSe_2$ и их твердые растворы являются фоточувствительными материалами [14,15]. В работе [14] исследования спектрального распределения фотопроводимости показали, что максимум лежит в

области собственных оптических переходов и с увеличением температуры смещается в область меньших энергий. При изовалентном замещении атомов In атомами Pt ширина запрещенной зоны уменьшается, а область спектральной чувствительности смещается в ИК область [15]. В работе [16] исследованы спектры термостимулированной проводимости $TlInSe_2$, определены энергии залегания уровней прилипания, площадь захвата, концентрация ловушек.

Целью данной работы было получить и исследовать кристаллическую структуру однофазных твердых растворов на основе селено-индата таллия $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x = 0.1-0.25$), а также изучить влияние дефектов структуры на их фотоэлектрические свойства.

2. Методика получения и исследования монокристаллов

Для синтеза образцов твердых растворов $TlInSe_2-SnSe_2$ использовались элементы Tl , In , Sn , Se (чистотой не менее 99.99 вес%). Подготовленные компоненты загружали в кварцевые контейнеры. Загруженные ампулы были вакуумированы к давлению $1.33 \cdot 10^{-2}$ Па и герметизированы на кислородно-газовой горелке.

Образцы системы $TlInSe_2-SnSe_2$ нагревали до температуры 1220 К, при которой выдерживали 5 ч. После выдержки расплавы охлаждали со скоростью 10–20 К/ч до температуры гомогенизирующего отжига (670 К), который составлял 500 ч, после чего ампулы закалялись в холодной воде.

Рентгеновским дифракционным методом порошковой рентгеновской дифракции установлена структура сплавов в области существования твердого раствора. В работе [17] представлены уточняющие результаты кристаллической структуры.

Рост монокристаллов твердых растворов осуществляли методом направленной кристаллизации Бриджмена–Стокбаргера.

Предварительно подготовленные ростовые контейнеры помещали в верхнюю зону ростового нагревателя до полного расплавления шихты. После расплавления

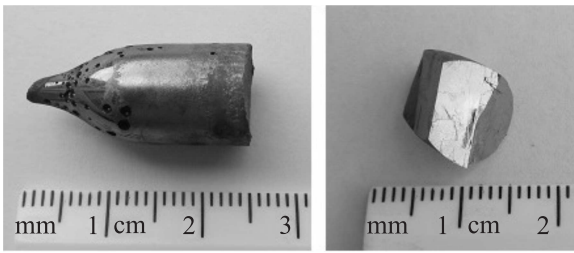


Рис. 1. Вид монокристаллов $Tl_{0.9}In_{0.9}Sn_{0.1}Se_2$ и их сколов.

Таблица 1. Кратность фотоотзыва твердого раствора $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x = 0.1-0.25$)

Образец	$x = 0.10$	$x = 0.20$	$x = 0.25$
σ_L/σ_D	1.1	1.3	1.9

ампулу опускали в зону кристаллизации и выдерживали 24 ч, чтобы закристаллизовать 3–4 мм. После этого ампулу опускали в зону кристаллизации со скоростью 5 мм/сутки специальным механизмом, который состоит из электрического двигателя и редуктора.

После полной кристаллизации нагреватель охлаждали со скоростью 100 К/сутки до комнатной температуры. Полученные монокристаллы твердого раствора имели длину 30 мм и диаметр 9 мм (рис. 1).

Для изготовления исследуемых образцов полученные кристаллы скальвались в средней части монокристаллического слитка вдоль плоскости спайности (001). Поверхности кристаллов были зеркально гладкими (рис. 1), что позволило использовать их для исследований без какой-либо дополнительной обработки.

Для проведения фотоэлектрических исследований с плоскопараллельных сколов вырезали образцы в форме параллелепипедов ($4 \times 1 \times 0.2$ мм). Омические контакты наносились вплавлением индия к противоположным поверхностям пластин.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Спектральное распределение фотопроводимости

Монокристаллы твердого раствора $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x = 0.10-0.25$) являются фоточувствительными материалами. Кратность фотоотзыва к интегральному свету освещенностью $L = 10^4$ лк (σ_L/σ_D , где σ_L — проводимость при освещении, σ_D — проводимость в темноте) представлена в табл. 1.

На рис. 2 представлено спектральное распределение фотопроводимости (ФП) монокристаллов $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x = 0.1-0.25$) при $T = 300$ К.

Из рисунка видно, что при 300 К максимумы фотопроводимости лежат в области 660, 690, 745 нм для $x = 0.25, 0.20, 0.10$ соответственно. Из анализа оптических исследований в области фундаментальных переходов [7] установлено, что данные максимумы ответственны за собственную проводимость.

Смещение максимумов фотопроводимости от $\lambda_m = 745$ нм (при $x = 0.1$) до $\lambda_m = 660$ нм (при $x = 0.25$) обусловлено изменением ширины запрещенной зоны [7].

Вместе с тем с увеличением x фоточувствительность исследуемых кристаллов увеличивается (см. рис. 2, табл. 1).

Можно предположить, что рост фоточувствительности при увеличении x , т.е. увеличении ширины запрещенной зоны (рис. 3), происходит вследствие перераспределения рекомбинационного потока дырок из быстрых s -центров рекомбинации на медленные r -центры рекомбинации. Роль s -центров, как правило, выполняют различные структурные дефекты [18], r -центров — катионные вакансии (V_{Tl}). С ростом E_g раствора может изменяться расстояние между уровнем Ферми и уровнями s - и r -центров, что будет влиять на их заполнение носителями и соответственно на рекомбинационные потоки через эти центры.

На основе наших исследований можно предложить модель перезарядки центров, которая объясняет наблю-

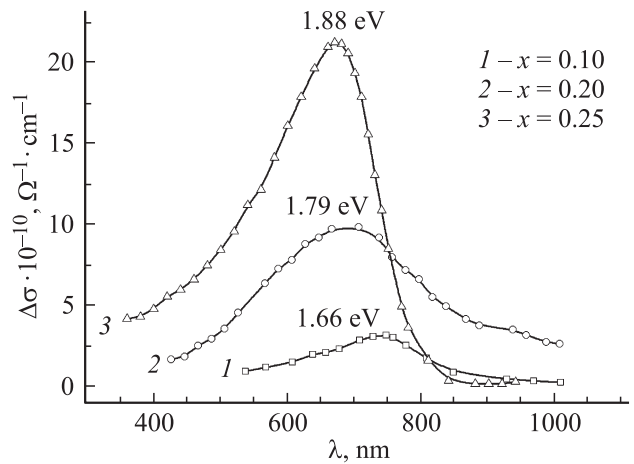


Рис. 2. Спектральное распределение фотопроводимости кристаллов твердого раствора $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x = 0.1-0.25$) при $T = 300$ К.

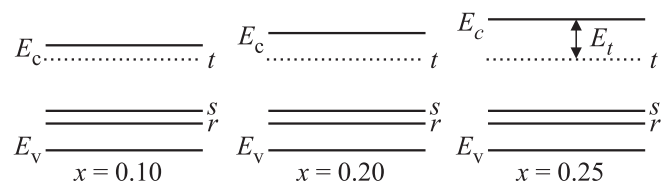


Рис. 3. Схематическая модель распределения центров рекомбинации и прилипания в образцах твердого раствора.

даемые явления и не противоречит экспериментальным результатам (рис. 3).

Предположим, что центры t связаны с валентной зоной, т.е. не меняют своего положения по отношению к валентной зоне. Подобные центры часто встречаются в полупроводниках [19]. В таком случае при росте E_g возрастает энергетическое положение t -центра (E_t) по отношению к зоне проводимости.

Эти t -центры могут выполнять роль как центров прилипания, так и центров рекомбинации для электронов (в зависимости от E_t и температуры). Если темп термовозбуждения электронов, захваченных t -центрами обратно в зону проводимости, выше, чем темп их рекомбинации с дырками валентной зоны, то t -центры будут играть роль ловушек [20]:

$$n_t \nu S_n N_C e^{-\frac{E_t}{kT}} > n_t \nu S_p p, \quad (1)$$

где n_t — концентрация захваченных t -центрами электронов, ν — скорость свободных носителей заряда в зонах, S_n — сечение захвата электрона центром t из зоны проводимости, S_p — сечение захвата дырки t -центром, p — концентрация дырок в валентной зоне, N_C — плотность электронных состояний на дне зоны проводимости.

Если темп рекомбинации дырок с электронами, захваченными t -центрами, больше темпа их возбуждения в зону проводимости, то t -центры играют роль центров рекомбинации, и в уравнении (1) необходимо изменить знак на противоположный:

$$n_t \nu S_n N_C e^{-\frac{E_t}{kT}} < n_t \nu S_p p. \quad (2)$$

Для соединений с малым значением E_t захват возбужденных в зону проводимости электронов центрами прилипания незначительный, и все они будут рекомбинировать с неравновесными дырками через r - и s -центры. При этом заполнение электронами r - и s -центров будет максимальным, а время жизни дырок в валентной зоне минимальным:

$$\tau_p = \frac{1}{\nu S_p n_c}, \quad (3)$$

где S_p — сечение захвата дырки центром из валентной зоны, n_c — концентрация электронов на центрах рекомбинации (r - и s -центрах).

Фоточувствительность пропорциональна подвижности дырок (μ), которую будем считать одинаковой для растворов различного количественного состава и времени их жизни в валентной зоне:

$$\Delta\sigma \sim \mu\tau.$$

При увеличении E_t , что имеет место при росте x и соответственно E_g твердого раствора, увеличивается эффективность центров прилипания (формула (1)), что проявляется в большем заполнении t -центров электронами и уменьшение их концентрации в зоне проводимости, а также на центрах рекомбинации. Это будет приводить к росту τ_p (формула (3)) и фоточувствительности образца.

3.2. Термостимулированная проводимость

Для получения значений энергетического спектра уровней прилипания носителей заряда монокристаллов твердого раствора $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ в диапазоне температур 77–300 К были исследованы спектры термостимулированной проводимости. Для этого предварительно охлажденные до $T = 77$ К образцы в течение 30 мин облучались светом с $\lambda = 660$ нм, в это время происходило заполнение ловушек электронами. После чего лазер отключался и начинался нагрев кристалла до комнатной температуры со скоростью 0.025 К/с. В результате чего на кривых термостимулированной проводимости (ТСП) наблюдались максимумы, которые отвечали за освобождение электронов из ловушек (рис. 4).

В работах [20,21] теоретические расчеты кривых ТСП выполнены для строго дискретных уровней в запрещенной зоне полупроводника.

При этом обычно решают следующую систему дифференциальных кинетических уравнений для переходов между локальными уровнями и зоной проводимости:

$$\begin{cases} \frac{dn_t}{dt} = -\vartheta S_n n_t N_C e^{-\frac{E_t}{kT}} + n\vartheta S_n (N_t - n_t), \\ \frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau} + \vartheta S_n n_t N_C e^{-\frac{E_t}{kT}} - n\vartheta S_n (N_t - n_t), \end{cases} \quad (4)$$

где n_t — концентрация электронов, захваченных уровнями прилипания; n — концентрация свободных электронов в зоне проводимости; ϑ — тепловая скорость электрона в зоне; S_n — сечение захвата уровней прилипания для электронов; N_C — эффективная плотность состояний у дна зоны проводимости; E_t — глубина залегания уровней прилипания; T — температура образца в момент времени t ; N_t — концентрация уровней прилипания; τ — время жизни электронов.

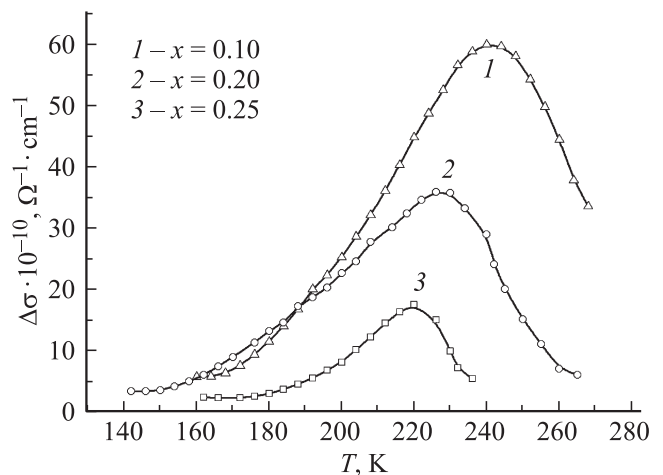


Рис. 4. Спектры ТСП монокристаллов $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x = 0.1-0.25$) (скорость нагрева 0.025 К/с).

Нагрев образца ведется с постоянной скоростью b . Тогда температура образца в момент времени t равна

$$T = T_0 + bt,$$

где T_0 — температура образца, с которой начинается нагрев образца.

В общем случае решение нелинейной системы дифференциальных уравнений (4) очень сложное. Поэтому система уравнений (4) решается в трех предельных случаях.

1) $n\vartheta S_n(N_t - n_t) \ll \frac{n}{\tau}$ — вероятность захвата электронов уровнями прилипания меньше, чем уровнями рекомбинации (случай медленных (β) уровней прилипания и мономолекулярного механизма рекомбинации). Решение системы в этом случае, имеет такой вид [22,23]:

$$n = n_{0t}\tau N_c \exp\left(-\frac{E_t}{kT} - \int_{T_0}^T \frac{N_c}{b} S_n \vartheta \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) dT\right), \quad (5)$$

где n_{0t} — начальное заполнение уровней прилипания.

2) $n\vartheta S_n(N_t - n_t) \sim \frac{n}{\tau}$ — рекомбинация и прилипание электрона равновероятны (бимолекулярный механизм рекомбинации). Решение системы уравнений (4) имеет вид [24]

$$n = n_{0t}^2 S_n \vartheta \tau N_c \times \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) / N_t \left(1 + \frac{n_{t0}}{N_t} \int_{T_0}^T \frac{N_c}{b} S_n \vartheta \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) dT\right)^2. \quad (6)$$

Важной особенностью поведения пика ТСП в случае бимолекулярной рекомбинации является то, что температура T_m , при которой наблюдается максимум ТСП, зависит от степени начального заполнения уровней прилипания (n_{t0}/N_t), в то время как при мономолекулярном механизме рекомбинации T_m не зависит от величины этого отношения. Степень заполнения ловушек электронами зависит от интенсивности и времени засветки кристалла при низких температурах.

3) $n\vartheta S_n(N_t - n_t) \gg \frac{n}{\tau}$ — вероятность прилипания больше, чем рекомбинации (случай быстрых (α) уровней прилипания). В этом случае решение системы уравнений (4) имеет вид [23]

$$n = \frac{n_{0t} N_c}{N_t} \exp\left(-\frac{E_t}{kT} - \frac{1}{N_t \tau b} \int_{T_0}^T N_c \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) dT\right). \quad (7)$$

Из анализа зависимостей (5)–(7) можно получить выражения для определения глубины залегания уровней прилипания для трех выше перечисленных случаев.

Уравнения (5)–(7) являются очень сложными для практического определения параметров центров прилипания, так как очень сложно установить тип ловушек.

Таблица 2. Глубина залегания уровней прилипания монокристаллов

Образец	$x = 0.10$	$x = 0.20$	$x = 0.25$
$E_t, \text{эВ}$	0.08	0.12	0.22

В работе [24] было получено выражение для определения E_t , не зависящее от типа уровней прилипания. В основе этого метода лежит тот факт, что интегралы в выражениях (5)–(7) в начальный момент освобождения уровней прилипания пренебрежимо малы и начальный участок кривой ТСП, учитывая, что $\sigma \sim n$, описывается следующим выражением:

$$\sigma = \text{const} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right),$$

где σ соответствует началу максимума ТСП.

По наклону $\ln(\sigma) = f(T)$ определяется E_t .

Для более точного определения параметров уровней прилипания необходимо знать тип уровней прилипания. Критерием для определения механизма рекомбинации, предложенным в работе [25], является величина:

$$\delta = \frac{T_m - T_1}{T_2 - T_1},$$

где T_m — температура, при которой ТСП достигает своего максимального значения, T_1, T_2 — температура, соответствующая половине максимума ТСП со стороны низкой и высокой температур.

Анализ формы пиков ТСП показывает, что для всех наблюдаемых пиков выполняется условие

$$\delta > e^{-1} \left(1 + \frac{2kT_m}{E_t}\right).$$

Выполнение этого условия указывает на наличие в кристалле быстрых центров прилипания [25].

Энергия залегания ловушки определяется формулой [21]

$$E_t = \frac{k T_m^2}{T_m - T_1}.$$

Результаты вычислений представлены в табл. 2. Значение энергии ионизации уровней прилипания хорошо согласуется с результатом работы [12].

4. Заключение

Методом направленной кристаллизации Бриджмена–Стокбаргера получены монокристаллы твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$ ($x = 0.1-0.25$) больших размеров. В работе показано, что с увеличением SnSe_2 в твердом растворе возрастают ширина запрещенной зоны и фоточувствительность полученных кристаллов. Методом термически стимулированной проводимости установлен тип уровней прилипания и проведена оценка энергии залегания этих уровней.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Украины (договор М/106-2014 от 23.06.2014) и в рамках государственной бюджетной темы „Нелинейно-оптические устройства управляемые внешним оптическим полем“.

Список литературы

- [1] В.В. Божко, А.В. Новосад, О.В. Парасюк, Н. Вайнорюс, А. Сакавичюс, В. Янонис, В. Кажукаускас, А.В. Чичурин. ФТП, **48** (6), 747 (2014).
- [2] V.T. Adamiv, J. Ebothe, M. Piasecki, Ya.V. Burak, I.M. Teslyuk, K. Plucinski, Ali H. Resnak, I.V. Kityk. Optical Mater., **31**, 685 (2009).
- [3] G.E. Davydyuk, G.L. Myronchuk, I.V. Kityk, S.P. Danylchuk, V.V. Bozhko, O.V. Parasyuk. Optical Mater., **33** 1302 (2011).
- [4] M. Haniyas, A.N. Anagnostopoulos, K. Kambas, J. Spyridelis. Physica B, **160**, 154 (1989).
- [5] A.E. Bakhyshov, M.F. Agaeva, A.M. Darvish. Phys. Status Solidi B, **91**, 31 (1979).
- [6] H.Y. Fan. Rep. Progr. Phys., **19**, 107 (1956).
- [7] 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., **24**, 3555 (2013).
- [8] 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, **25**, 3226 (2014).
- [9] 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. Optical Mater., **37**, 614 (2014).
- [10] P.C. Мадатов, А.И. Наджафов, Т.Б. Тагиев, М.Р. Газанфаров, М.А. Мехрабова. ФТТ, **53** (11), 2097 (2011).
- [11] P.M. Сардарлы, О.А. Самедов, А.П. Абдуллаев, Ф.Т. Салманов, О.З. Алекперов, Э.К. Гусейнов, Н.А. Алиева. ФТП, **45** (11), 1441 (2011).
- [12] G.E. Davydyuk, O.Y. Khyzhun, A.H. Reshak, H. Kamarudin, G.L. Myronchuk, S.P. Danylchuk, A.O. Fedorchuk, L.V. Piskach, M.Yu. Mozolyuk, O.V. Parasyuk. Phys. Chem. Chem. Phys., **15**, 6965 (2013).
- [13] Э.М. Годжаев, С.И. Сафарова, Н.З. Джалилов, А.А. Абдурагимов. Неорг. матер., **43** (6), 670 (2007).
- [14] A.M. Badr, I.M. Ashraf. Physica Scripta, **86**, 7 (2012).
- [15] Э.М. Годжаев, Г.С. Джафаров. Неорг. матер., **45** (11), 1317 (2009).
- [16] N.M. Gasanly, T. Yildirim. Acta Phys. Polon. A, **119**, 437 (2011).
- [17] M.Yu. Mozolyuk, L.V. Piskach, A.O. Fedorchuk, I.V. Kityk, I.D. Olekseyuk, O.V. Parasyuk. J. Alloys Comp., **509**, 2693 (2011).
- [18] В.Е. Лашкарев, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. *Неравновесные процессы в фотопроводниках* (Киев, Наук. думка, 1981).
- [19] А.М. Гурвич. *Введение в физическую химию кристаллофосфоров* (М., Высш. шк., 1982).
- [20] Г.Э. Давидюк. *Неравновесные процессы в полупроводниках* (Луцк, Вежа, 2000).
- [21] P.G. Litovchenko, V.I. Ustianov. *Актуальные вопросы физики полупроводниковых приборов* (Wilnius, Mokslas, 1960).
- [22] J. Broser. Abh. Dtsch. Acad. Wiss. Berlin, **7**, 45 (1960).
- [23] J.T. Randall, M.H. Wilkins. Proc. Royal Soc., A, **184**, 347, 365, 390 (1945).
- [24] R.R. Haering, E.N. Adams. Phys. Rev., **117**, 451 (1960).
- [25] P.N. Keating. Proc. Phys. Soc., **78**, 1408 (1961).

Редактор А.Н. Смирнов

Preparation and photoelectric properties of solid solutions $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x = 0.1-0.25$)

S.P. Danylchuk, G.L. Myronchuk, M.Yu. Mozolyuk, V.V. Bozhko

Lesya Ukrainka Eastern European National University, 43025 Lutsk, Ukraine

Abstract 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 and thermostimulated conductivity have been studied. 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.