

# МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

## SENSOR MATERIALS

УДК 621.315.592

DOI 10.18524/1815-7459.2018.1.125123

### НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА ФОТОПРОВІДНІСТЬ ТА ТЕРМОСТИМУЛЬОВАНА ПРОВІДНІСТЬ МОНОКРИСТАЛІВ $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$

*В. Кажукаускас<sup>1</sup>, Г. Л. Мирончук<sup>2</sup>, Р. Гарбачаускас<sup>1</sup>, О. В. Парасюк<sup>2</sup>, С. Савіцкі<sup>1</sup>,  
О. В. Новосад<sup>2</sup>, С. П. Данильчук<sup>2</sup>, Л. В. Піскач<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Інститут фотоніки і нанотехнологій, Вільнюський університет, LT-10222 Вільнюс, Литва,  
e-mail: vaidotas.kazukauskas@gmail.com

<sup>2</sup>Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, м. Луцьк,  
43025, e-mail: ovosa@ukr.net

### НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА ФОТОПРОВІДНІСТЬ ТА ТЕРМОСТИМУЛЬОВАНА ПРОВІДНІСТЬ МОНОКРИСТАЛІВ $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$

*В. Кажукаускас, Г. Л. Мирончук, Р. Гарбачаускас, О. В. Парасюк, С. Савіцкі, О. В. Новосад,  
С. П. Данильчук, Л. В. Піскач*

**Анотація.** Досліджені спектри фотопровідності в температурному інтервалі  $T \approx 36-200$  К та спектри термостимульованих струмів в температурному інтервалі  $T \approx 70-300$  К монокристалів  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ , отриманих методом напрямленої кристалізації Бріджмена-Стокбаргера. Виявлена індукована фотопровідність та довготривалі процеси релаксації фотопровідності. Для інтерпретації отриманих результатів запропонована модель двоцентрової рекомбінації. Показано, що роль г-центрів повільної рекомбінації в монокристалах  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  виконують вакансії Тl. На основі досліджень спектрів термостимульованих струмів визначено термічну енергію активації електронів з t-рівнів прилипання.

**Ключові слова:** монокристали, дефекти, фотопровідність, термостимульована провідність

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ФОТОПРОВОДИМОСТЬ И ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ



*В. Кажукаускас, Г. Л. Мирончук, Р. Гарбачаускас, О. В. Парасюк, С. Савицки, А. В. Новосад,  
С. П. Данильчук, Л. В. Пискач*

**Аннотация.** Исследованы спектры фотопроводимости в температурном интервале  $T \approx 36-200$  К и спектры термостимулированных токов в температурном интервале  $T \approx 70-300$  К монокристаллов  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$ , полученных методом направленной кристаллизации Бриджмена-Стокбаргера. Обнаружена индуцированная фотопроводимость и долговременные процессы релаксации фотопроводимости. Для интерпретации полученных результатов предложена модель двухцентровой рекомбинации. Показано, что роль r-центров медленной рекомбинации в монокристаллах  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$  выполняют вакансии Тl. Основываясь на исследованиях спектров термостимулированных токов определено термическую энергию активации электронов с t-уровней прилипания.

**Ключевые слова:** монокристаллы, дефекты, фотопроводимость, термостимулированная проводимость

## LOW-TEMPERATURE PHOTOCONDUCTIVITY AND THERMOSTYMLATED CONDUCTIVITY OF $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$ SINGLE CRYSTALS

*V. Kazukauskas, G. L. Myronchuk, R. Garbacauskas, O. V. Parasyuk, S. Savicki, O. V. Novosad,  
S. P. Danylchuk, L. V. Piskach*

**Abstract.** The photoconductivity spectra in the temperature range  $T \approx 36-200$  K and the spectra of thermostimulated currents in the temperature range  $T \approx 70-300$  K of  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$  single crystals obtained by directional crystallization of Bridgman-Stockbarger have been studied. The induced photoconductivity and long-term photoconductivity relaxation processes have been found. To interpret the found results, a model of two-center recombination has been suggested. It is illustrated that the role of the r-centers of slow recombination are formed by Tl vacancies. On the basis of the studies of the spectra of thermally stimulated currents, the thermal energy of electrons activation with t-levels of adhesion have been determined.

**Keywords:** single crystals, defects, photoconductivity, thermally stimulated conductivity

## 1. ВСТУП

Селеноіндат талію  $\text{TlInSe}_2$ , що є структурно-координаційним аналогом бінарної сполуки  $\text{TlSe}$ , в якій іони  $\text{Tl}^{3+}$  заміщені іонами  $\text{In}^{3+}$ , має чітко виражену шарувато-ланцюгову структуру, що обумовлює анізотропію їх фізичних властивостей. Носії заряду можуть вільно рухатися всередині шарів або ланцюгів. Обмеженість руху вільних носіїв заряду між шарами обумовлюється вандер-ваальсівською взаємодією і малим перекриттям хвильових функцій сусідніх шарів [1].

Особливістю таких кристалів є те, що можна отримати напівпровідникові шари, які не містять обірваних зв'язків, тобто є стійкими по відношенню до адсорбції, з невисокою швидкістю поверхневої рекомбінації, а також з підвищеною радіаційною стійкістю, що відповідає вимогам до сучасних напівпровідникових структур. Завдяки особливостям поєднання електричних і фотоелектричних властивостей  $\text{TlInSe}_2$  є перспективними матеріалами для створення детекторів та приймачів випромінювання, пристроїв, керованих електричним полем, в умовах підвищеної радіації [2, 3]. Про важливість використання шаруватих напівпровідників як матеріалів для сенсорів повідомлялося в роботах [4-6].

Останнім часом увагу привертають монокристалічні тверді розчини між різними за своєю природою напівпровідниками з метою створення гетеропереходів, які стали можливими в результаті ідентичності технологій синтезу. Використання  $\text{TlInSe}_2$  для створення гетероструктур обумовлено перспективністю застосування шаруватих напівпровідників, які володіють значною чутливістю, до видимого, рентгенівського, гамма і ІЧ-випромінювання [7, 8].

Також потрібно враховувати, що шаруваті кристали  $\text{TlInSe}_2$ , які належать до сегнетоелектриків-напівпровідників, активно досліджуються протягом декількох десятиліть в якості модельних сполук [9]. Важливу роль у визначенні властивостей  $\text{TlInSe}_2$  відіграють власні точкові дефекти. Відомості про природу цих дефектів і їх взаємодію перебувають в інтенсивній стадії вивчення і до теперішнього часу вивчені недостатньо [2, 9].

Головним завданням даної роботи було проведення досліджень фотоелектричних властивостей нових кристалів  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_x\text{Sn}_x\text{Se}_2$  при низьких температурах з метою з'ясування впливу дефектів кристалічної структури на електропровідність і фотопровідність цих кристалів, а також визначення деяких параметрів цих дефектів.

## 2. МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Технологія вирощування, результати рентгеноструктурних досліджень і деякі фізичні властивості твердого розчину  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_x\text{Sn}_x\text{Se}_2$  представлені в наших роботах [10-12]. Тверді розчини  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_x\text{Sn}_x\text{Se}_2$  відповідали компонентному складові  $x=0,1, 0,2, 0,25$ .

Для дослідження електричних і фотоелектричних властивостей одержаних кристалів використовували плоскопаралельні сколи з середньої частини монокристалічного злитка уздовж площини спайності (001). Поверхні кристалів були дзеркально гладкими, що дозволило використовувати їх для досліджень без додаткової обробки.

Для проведення вимірювань з плоскопаралельних сколів вирізали зразки у формі правильних паралелепіпедів розмірами  $4 \times 1 \times 0,2$  мм. Омічні контакти наносилися вплавленням індію до торців зразків, поверхонь пластин. Подача напруги і вимірювання струму, який проходив через зразок, здійснювали електрометром Keithley 6430B Source-Measurement Unit. Для дослідження спектральних залежностей фотоструму зразки освітлювали монохроматичним світлом за допомогою автоматизованого подвійного монохроматора Leitz. Час одного повного сканування фотопровідності тривав не менше 3600 с.

## 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Згідно з [10, 11], особливістю утворення досліджуваних твердих розчинів було катіонне заміщення  $\text{In}^{3+}$  на  $\text{Sn}^{4+}$ , що обумовлювало часткову заповненість кристалографічних позицій  $4a$  атомами Tl. Вона становила

0,9Tl, 0,8Tl, 0,25Tl для монокристалів  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  з  $x=0,1$ ,  $x=0,2$ ,  $x=0,25$  відповідно. Згідно з [10, 11], відсутність атомів Tl у їх кристалографічних позиціях обумовлювала монотонне зменшення об'єму елементарної комірки зі збільшенням вмісту атомів Sn.

Враховуючи особливості утворення твердих розчинів, можна стверджувати, що на їх фізичні властивості впливатимуть вакансії Tl ( $V_{Tl}$ ), концентрація яких зростає зі збільшенням  $x$ . Також відомо, що катіонні вакансії  $V_{Tl}$  у халькогенідних напівпровідниках виконують роль акцепторів, які компенсують мілкі донори [10]. Тобто збільшення  $x$  буде обумовлювати перерозподіл електронів на дефектних центрах монокристалів. Важливість  $V_{Tl}$  в гетероструктурах на основі TlInSe<sub>2</sub> показано в [7]. Згідно з [7], у гетероструктурах  $p$ -TlInSe<sub>2</sub>/ $n$ -TlSe<Ge> дефектні комплекси за участі  $V_{Tl}$  можуть впливати на висоту бар'єра структури при різних рінях опромінення  $\gamma$ -променями.

Результати досліджень монокристалів  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  при кімнатних температурах представлені в наших роботах [10, 11]. Особливістю спектрів фотопровідності при  $T=300$  К була наявність одного добре вираженого максимуму, який обумовлювався власними оптичними переходами та положення якого залежало від складу твердого розчину. По енергетичному положенню максимумів фотопровідності було оцінено значення ширини забороненої ( $E_g$ ) зони даних монокристалів. Встановлено, що зі зростанням  $x$  значення  $E_g$  збільшувалося та становило 1,66 еВ, 1,79 еВ, 1,88 еВ для монокристалів при  $x=0,1$ ,  $x=0,2$ ,  $x=0,25$  [10, 11]. Слід відмітити, що оцінені таким чином значення  $E_g$  співпадали зі значеннями  $E_g$ , визначеними зі спектрів поглинання світла [10]. При зниженні температури до 200 К спостерігалось плавне зміщення максимумів фотопровідності в короткохвильову область, яке обумовлювалось зростанням  $E_g$  [10]. Найбільш фоточутливими, при  $T=300$  К, виявились монокристали складу  $Tl_{0,75}In_{0,75}Sn_{0,25}Se_2$ .

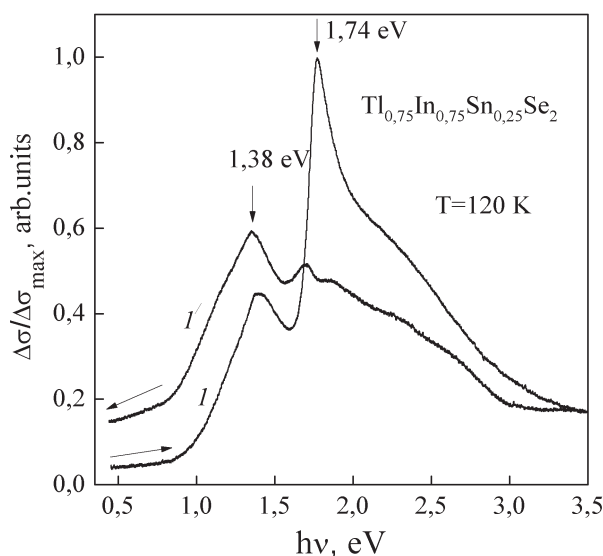
Особливістю спектрального розподілу фотоструму при більш низькій температурі ( $T=200-36$  К) виявилось те, що в монокристалах з найбільшим вмістом атомів

Sn поряд з основним максимумом фотоструму спостерігався максимум фотоструму в домішковій області, положення якого відповідало енергії квантів світла  $h\nu \approx 1,25-1,45$  еВ. Зменшення  $E_g$  зі збільшенням температури обумовлювало зміщення короткохвильового максимуму фотоструму у довгохвильову область електромагнітного спектру. Зміщення положення максимумів фотопровідності відбувалося з температурним коефіцієнтом  $4,3 \cdot 10^{-4}$  еВ/К, що узгоджується з коефіцієнтом температурної зміни  $E_g$  інших халькогенідних сполук [12].

З метою виключення фотозбудження монокристалів квантами світла з великою енергією сканування зразків проводилося в напрямку зростання енергії квантів світла від 0,5 еВ до 3,5 еВ. Перед кожним скануванням зразки нагрівалися до  $T=360$  К, після чого охолоджувалися до температури, при якій проводилось дослідження спектрів фотоструму. Охолодження зразків здійснювалось при напрузі 0 В. Після охолодження до зразків прикладалася напруга 25 В.

При таких же експериментальних умовах проводилось сканування монокристалів квантами світла від більших енергій до менших, внаслідок чого спостерігалась відмінність у спектрах фотострумів від тих, які отримані в напрямку зростання енергії квантів світла. Відмінність полягала у зменшенні висоти короткохвильового максимуму, що може свідчити про участь домішкових рівнів у формуванні даного максимуму фотоструму. Слід відмітити, що найбільш чітко дана відмінність спостерігалось для монокристалів  $Tl_{0,75}In_{0,75}Sn_{0,25}Se_2$ .

Більш детальний аналіз та дослідження фотопровідності монокристалів складу  $Tl_{0,75}In_{0,75}Sn_{0,25}Se_2$  показали, що відмінність у спектрах фотопровідності у прямому та зворотному напрямках більш чітко спостерігалася у випадку, коли сканування від більших енергій до менших проводити відразу після сканування в прямому напрямку (рис. 1.). При скануванні зразків квантами світла від менших енергій до більших спостерігалися максимуми, енергетичне положення яких відповідало квантам світла 1,38 еВ і 1,74 еВ.



**Рис. 1.** Спектральний розподіл фотопровідності твердого розчину  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ :  $I$  – енергія квантів світла при скануванні зразків зростала;  $I'$  – енергія квантів світла при скануванні зразків зменшувалася.

Оскільки при скануванні у зворотному напрямку короткохвильовий максимум ставав менш вираженим, в той час як довгохвильовий максимум залишався більш інтенсивним, то можна зробити припущення, що така поведінка фотоелектричних властивостей  $Tl_{0.75}In_{0.75}Sn_{0.25}Se_2$  обумовлюється наявністю індукованої фотопровідності [13, 14]. Очевидно, що індукована фотопровідність обумовлюється засвіткою монокристалів квантами світла під час попереднього сканування зразків у напрямку зростання енергії квантів світла.

Отримані таким чином результати неможливо пояснити в рамках простої теорії, що пов'язує індуковану фотопровідність із заповненням донорних рівнів за рахунок спустошення акцепторних, без механізму рекомбінації. Відповідно, для інтерпретації результатів пропонується модель двоцентрової рекомбінації [13, 15], згідно з якою в кристалі присутні глибокі  $r$ -центри повільної і  $s$ -центри швидкої рекомбінації з різним перерізом захоплення електронів,  $S_{sn} / S_m \gg 10^3$ , де  $S_{sn}$ ,  $S_m$  - перерізи захоплення електронів  $s$ - і  $r$ -центрами [13], а також  $t$ -рівні прилипання, розташовані біля дна зони провідності. По відношенню до

$r$ -центрів рекомбінації  $s$ -центри більш віддалені від валентної зони. Роль  $t$ -рівнів полягає у визначенні заповнення  $s$ - і  $r$ -центрів електронами і, відповідно, перерозподілу спектрів фотопровідності. Індуковану фотопровідність обумовлюють  $s$ -центри швидкої рекомбінації при їх заповненні та гасіння фотопровідності - при спустошенні.

Наявність  $r$ -центрів рекомбінації з низьким значенням  $S_m$  та  $t$ -рівнів прилипання призводить до великого часу релаксації фотопровідності, що підтвердилося дослідженнями процесів релаксації фотопровідності монокристалів  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ , та до зростання фоточутливості. Оцінене значення часу релаксації фотопровідності становило  $\sim 10^2$ - $10^3$  с. Аномально великий час релаксації фотопровідності ( $\tau \sim 10^3$  с) в кристалах  $TlInSe_2$  спостерігався авторами роботи [16]. Для пояснення довгочасових процесів релаксації фотопровідності в [16] використовувалася бар'єрна теорія неупорядкованого напівпровідника з високоомним включенням в низькоомній матриці.

До висновку про наявність  $r$ ,  $s$   $t$ -рівнів у монокристалах  $TlInSe_2$  прийшли автори роботи [3], у якій аналізувалися результати проходження струму через монокристали  $TlInSe_2$  в сильних електричних полях. Для твердих розчинів  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  деякі параметри цих дефектних центрів були визначені в роботах [10, 11], у яких використовувалася описана вище модель розподілу центрів рекомбінації та прилипання. Явище індукованої фотопровідності та довгочасові процеси релаксації фотопровідності спостерігалася нами у твердих розчинах  $CuInS_2$ - $ZnIn_2S_4$  на основі монокристалів  $CuInS_2$  [12, 17]. У [12] аналіз довготривалої релаксації фотопровідності проводився на основі уявлень про захоплення вільних носіїв заряду точковими центрами локалізації (пастками).

Роль  $r$ -центрів рекомбінації в  $CuInS_2$ - $ZnIn_2S_4$  виконували акцепторні центри, обумовлені  $V_{Cu}$ . Концентрація в  $CuInS_2$ - $ZnIn_2S_4$  дефектів  $V_{Cu}$  зростала зі збільшенням вмісту  $ZnIn_2S_4$  [12, 17], аналогічно, як і концентрація  $V_{Tl}$  в  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ .

З результатів, представлених на рис. 1., по положенню максимумів фотопровідності можна визначити розміщення  $s$ -центрів ре-

комбінації по відношенню до  $r$ -центрів. Центри швидкої рекомбінації в забороненій зоні знаходяться вище на  $\Delta E=0,46$  еВ від центрів повільної рекомбінації. Роль  $r$ -центрів, згідно з припущенням, зробленим [10], виконують катіонні вакансії талію. Представлені на рис. 1 результати підтверджують дане припущення, оскільки монокристали  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$  при  $x=0,25$ , мають найбільшу концентрацію даних дефектів в порівнянні з монокристалами при  $x=0,10$   $x=0,2$ , що й відобразилося в спектрах фотопровідності. Слід відмітити, що в [7] повідомлялося про акцепторні центри в монокристалах  $\text{TlInSe}_2$  з енергією іонізації  $E_v+0,15$  еВ. Також роль акцепторних центрів в монокристалах  $\text{TlInSe}_2$  виконують міжвузлові точкові дефекти  $\text{Se}_i$  та  $\text{In}_i$ , а  $\text{Tl}_i$  проявляють донорні властивості [7]. Антиструктурні дефекти  $\text{Sn}_{\text{In}}$  в монокристалах  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$  виконують роль донорів [10].

Для визначення положення  $t$ -рівнів досліджувалися спектри термостимульованих струмів (рис. 2.), які, як відомо [13], обумовлюються термічним викидом електронів з попередньо заповнених засвіткою центрів прилипання в зону провідності.

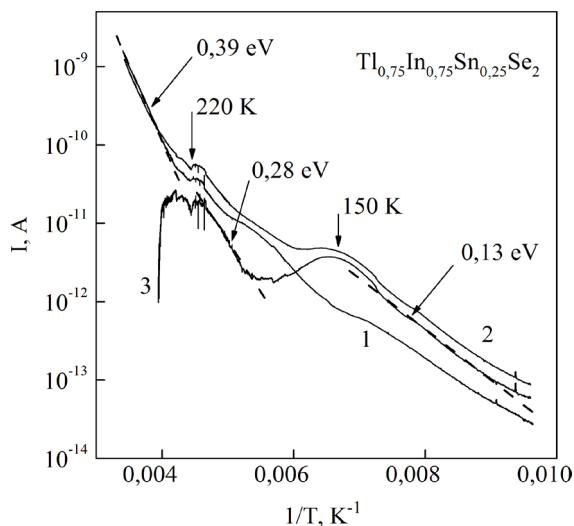


Рис. 2. Термостимульовані струми монокристалів  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$  при  $x=0,25$ .

Спектри термостимульованих струмів (крива 3) отримувались відніманням темного струму (крива 1) від струму, виміряного після попередньої засвітки кристалу (крива 2).

Освітлювалися кристали протягом 30 хв квантами світла з енергією  $h\nu \approx 1,7$  еВ, що відповідає максимуму домішкової фотопровідності. У досліджуваному інтервалі температур спектр термостимульованих струмів має два максимуми (рис. 2, крива 3) при температурі  $T \approx 150$  К і  $T \approx 220$  К. При збільшенні або зменшенні енергії квантів світла по відношенню до  $h\nu \approx 1,7$  еВ максимуми у спектрах термостимульованих струмів ставали менш вираженими. Як видно з рис. 2, на кривій 3, представленій в напівлогарифмічному масштабі, спостерігаються дві прямолінійних ділянки, по нахилу яких визначалася термічна енергія активації електронів з  $t$ -рівнів ( $E_t$ ). Числові значення  $E_t$  у різних температурних інтервалах зазначені на рис. 2. При температурах  $T > 200$  К темновий струм (рис. 2, крива 1) експоненційно зростає зі збільшенням температури. Визначена із нахилу енергія активація провідності становила 0,39 еВ.

Результати аналогічних досліджень спектрів термостимульованих струмів для монокристалів  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$  при  $x=0,1$  представлено на рис. 3. Як і в попередньому випадку, у спектрі можна виділити два максимуми при температурах  $T \approx 80$  К і  $T \approx 180$  К. Зміщення положення максимумів термостимульованих струмів у сторону менших температур та відповідно зменшення  $E_t$  можна пояснити зменшенням  $E_g$  кристалів  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$  при зменшенні  $x$ , що узгоджується з припущенням, зробленим в [10], про прив'язаність  $t$ -рівнів до валентної зони.

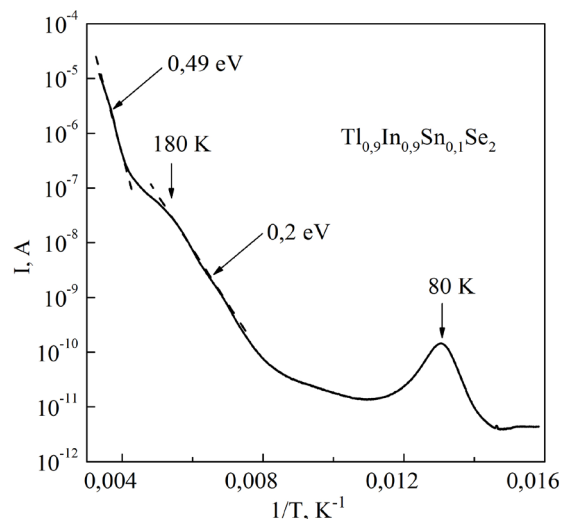


Рис. 3. Термостимульовані струми монокристалів  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$  при  $x=0,1$ .

З рис.3 видно, що термостимульовані струми обумовлені звільненням електронів з  $t$ -рівнів, які відповідальні за формування максимуму при  $T \approx 80$  К, в напівлогарифмічному масштабі не описуються прямою лінією. Це, в свою чергу, свідчить про неприпустимість використання, в даному випадку, наближень, згаданих в нашій роботі [11], для визначення  $E_t$ . Відповідно, визначити  $E_t$  для цих рівнів не вдалося. Термічна енергія активації електронів з  $t$ -рівнів, які обумовлюють максимум термостимульованих струмів при  $T \approx 180$  К, вказана на рис.3. Крім того, при  $T > 250$  К у монокристаллах  $Tl_{0,9}In_{0,9}Sn_{0,1}Se_2$  на спектрах термостимульованих струмів спостерігається прямолінійна ділянка з нахилом 0,49 еВ. Що свідчить про наявність третього дефектного центра, який виконує роль  $t$ -рівня прилипання при  $T > 250$  К, в монокристаллах  $Tl_{0,9}In_{0,9}Sn_{0,1}Se_2$ . Про пастки з  $E_t = 0,5$  еВ та  $E_t = 0,15$  еВ у монокристаллах  $TlInSe_2$  повідомлялося авторами роботи [3]. Оскільки монокристали  $Tl_{0,9}In_{0,9}Sn_{0,1}Se_2$  містять найменшу концентрацію атомів Sn, то можна зробити припущення про ідентичність природи центрів прилипання з глибиною залягання  $E_t = 0,49$  еВ та  $E_t = 0,2$  еВ з тими, що спостерігались авторами роботи [3].

#### 4. ВИСНОВКИ

Особливістю низькотемпературної ( $T \approx 36-200$  К) фотопровідності монокристалів  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  є домішкова і власна фотопровідність. Для інтерпретації результатів дослідження спектрів фотопровідності запропонована модель двоцентрової рекомбінації, згідно з якою роль  $r$ -центрів повільної рекомбінації виконують дефекти  $V_{Tl}$ . Термічна енергія активації електронів з  $t$ -рівнів прилипання у монокристаллах  $Tl_{0,75}In_{0,75}Sn_{0,25}Se_2$  становила 0,13 еВ та 0,28 еВ. Зменшення вмісту Sn в  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  призводить до зменшення глибини залягання  $t$ -рівнів прилипання. У монокристаллах  $Tl_{0,9}In_{0,9}Sn_{0,1}Se_2$  існує три дефектні центри, які виконують роль  $t$ -рівнів прилипання у різних температурних інтервалах.

*Робота виконана за підтримки Міністерства освіти і науки України (Державний реєстраційний номер*

*0117U002303) в рамках державної бюджетної теми «Нові складні халькогеніди та галогеніди для нелінійної оптики, термо- та оптоелектроніки: синтез, структура і властивості».*

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1]. S. N. Mustafaeva, M. M. Asadov, A. I. Dzhabbarov. Dielectric properties and charge transfer in  $(TlInSe_2)_{0,1}(TlGaTe_2)_{0,9}$  for the DC and AC current // *Phys. Solid State*, 56(6), pp. 1096–1100 (2014).
- [2]. R. S. Madatov, A. I. Najafov, Yu. M. Mustafayev, M. R. Gazanfarov, I. M. Movsumova. Features of the electrical conductivity of  $TlInSe_2$  under photoexcitation and X-ray excitation // *Semiconductors*, 49(9), pp. 1166–1169 (2015).
- [3]. R. S. Madatov, A. I. Nadzhafov, T. B. Tagiev, M. R. Gazanfarov. The mechanism of a current passing in  $TlInSe_2$  monocrystals in strong fields // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 46(5), pp. 497–500 (2010).
- [4]. N. K. Tovstyuk. Optical studies of intercalated layer crystals as materials of functional electronics // *Sens. elektron. mikrosist. tehnol.*, 11(2), pp. 53–60 (2014).
- [5]. Y. M. Stakhira. Deformation modulation of electronic states in layered crystals // *Sens. elektron. mikrosist. tehnol.*, 14(4), pp. 27–36 (2017).
- [6]. Y. Stakhira, R. Stakhira. Piezophotconductivity spectra of semiconductor layered crystal // *Sens. elektron. mikrosist. tehnol.*, 13(4), pp. 44–49 (2016).
- [7]. A. Z. Abasova, R. S. Madatov, A. I. Nadzhafov, M. R. Hazanfarov. Vliyanie  $\gamma$ -oblucheniya na elektricheskiye i fotoelektricheskiye svoystva geteroperekhodov p- $TlInSe_2$  / n- $TlSe$  <Ge> // *Prikladnaya fizika*, №5, s. 112-117 (2011).
- [8]. K. Mimura, K. Wakita, M. Arita, N. Mamedov, G. Orudzhev, Y. Taguchi, K. Ichikawa, H. Namatame, M. Taniguchi. Angle-resolved photoemission study of quasi one-dimensional  $TlInSe_2$  // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 156-158, pp. 379-382 (2007).
- [9]. M. -H. Yu. Seyidov, A. P. Odrinskii, R. A. Suleymanov, E. Acar, T. G. Mammadov, V. B. Alieva. Pyroelectric properties and structural defects of a layered  $TlInS_2$  crystal doped with lanthanum // *Phys. Solid State*, 56(10), pp. 2028–2034 (2014).

- [10]. G. E. Davydyuk, O. Yu. Khyzhun, A. H. Reshak, H. Kamarudin, G. L. Myronchuk, S. P. Danylchuk, A. O. Fedorchuk, L. V. Piskach, M. Yu. Mozolyuk, O. V. Parasyuk. Photoelectrical properties and the electronic structure of  $Tl_{1-x}In_xSn_xSe_2$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.25$ ) single crystalline alloys // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(18), pp. 6965-6972 (2013).
- [11]. S. P. Danylchuk, G. L. Myronchuk, M. Yu. Mozolyuk, V. V. Bozhko. On the preparation and photoelectric properties of  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  ( $x=0.1-0.25$ ) alloys // *Semiconductors*, 50(1), pp. 38-42 (2016).
- [12]. O. V. Novosad, V. V. Bozhko, I. V. Kityk, V. Vertelis, A. Nekrosius, V. Kazukauskas. Photoelectrical and piezooptical properties of  $Cu_{1-x}Zn_xInS_2$  solid solutions // *Sens. elektron. mikrosist. tehnol.*, 12(1), pp. 53-62 (2015).
- [13]. V. V. Serdyuk, G. G. Chemeresyuk, M. Terek. Fotoelektricheskie protsessyi v poluprovodnikah. Vysshaya shkola, Kiev-Odessa. 151 s. (1982).
- [14]. Richard H. Bube. Photoelectronic Properties of Semiconductors. Cambridge University Press, Cambridge. 318 pp. (1992).
- [15]. Peter T. Landsberg. Recombination in Semiconductors. Cambridge University Press, Cambridge. 595 pp. (1991)
- [16]. N. D. Ismailov, Ch. I. Abilov, M. S. Gasanova. On the photoconductivity of  $TlInSe_2$  // *Semiconductors*, 51(5), pp. 632-635 (2017).
- [17]. V. V. Bozhko, A. V. Novosad, G. E. Davydyuk, O. V. Parasyuk, V. R. Kozler, O. R. Gerasymyk, N. Vainorius, V. Janonis, A. Sakavicius, V. Kazukauskas. Influence of cation-vacancy imperfection on the electrical and photoelectric properties of the  $Cu_{1-x}Zn_xInS_2$  alloy // *Semiconductors*, 48(3), pp. 286-291 (2014).

UDC 621.315.592

DOI 10.18524/1815-7459.2018.1.125123

## LOW-TEMPERATURE PHOTOCONDUCTIVITY AND THERMOSTYMLATED CONDUCTIVITY OF $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ SINGLE CRYSTALS

*V. Kazukauskas<sup>1</sup>, G. L. Myronchuk<sup>2</sup>, R. Garbacauskas<sup>1</sup>, O. V. Parasyuk<sup>2</sup>, S. Savicki<sup>1</sup>, O. V. Novosad<sup>2</sup>, S. P. Danylchuk<sup>2</sup>, L. V. Piskach<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Institute of Photonics and Nanotechnology, Vilnius University, Sauletekio al. 9/3, Vilnius, Lithuania, LT-10222, e-mail: vaidotas.kazukauskas@gmail.com

<sup>2</sup> Lesya Ukrainka Eastern European National University, 43025, 13 Volya Avenue, Lutsk, Ukraine, e-mail: ovosa@ukr.net

### Summary

The purpose of this study is to explore the photoelectric properties  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  single-crystal alloys at low temperatures as well as at studying the influence of imperfection on certain electrical and photoelectric properties of alloys, and determining of some parameters of these defects.

The  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  alloy single crystals are grown by the horizontal variant of the Bridgman–Stockbarger method. The photoconductivity spectra were studied in the temperature range  $T \approx 36-200$  K. The thermally stimulated conductivity was studied in the temperature range  $T \approx 70-300$  K. The samples to be studied were obtained by cleaving the grown crystals in the central region of the single crystal ingot along the (001) cleavage plane. The crystal surfaces were specularly smooth, which allowed their



use for studies without any additional treatment. To perform photoelectric studies, samples shaped as parallelepipeds  $4 \times 1 \times 0,2$  mm were cut from the plane-parallel cleavages. The electrical contacts were applied by indium fusing to opposite surfaces of the plates. Electrical measurements were performed with a Keithley 6430 Sub-Femtoamp SourceMeter.

The feature of the low-temperature photoconductivity of  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  single crystals is impurity- and induced photoconductivity, and long-term relaxation processes of photoconductivity were observed. Moreover the long-lasting relaxations with characteristic times  $\sim 10^2$ - $10^3$  sec were observed. To interpret the found results, a model of two-center recombination is suggested, according to which, acceptor levels, which are caused by  $V_{Tl}$ , play the role of r-centers of slow recombination. The thermal activation energy of electrons from the attachment t-levels was 0,13 eV and 0,28 eV for  $Tl_{0,75}In_{0,75}Sn_{0,25}Se_2$  single crystals. An decrease in the Sn content in the  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  single crystals leads to a decrease in the decrease the energy of these levels. In the  $Tl_{0,9}In_{0,9}Sn_{0,1}Se_2$  single crystals there are three defect centers that act as t-levels at different temperature range.

**Keywords:** single crystals, defects, photoconductivity, thermally stimulated conductivity

УДК 621.315.592

DOI 10.18524/1815-7459.2018.1.125123

## НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА ФОТОПРОВІДНІСТЬ ТА ТЕРМОСТИМУЛЬОВАНА ПРОВІДНІСТЬ МОНОКРИСТАЛІВ

### $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$

*В. Кажукаускас<sup>1</sup>, Г. Л. Мирончук<sup>2</sup>, Р. Гарбачаускас<sup>1</sup>, О. В. Парасюк<sup>2</sup>, С. Савіцкі<sup>1</sup>,  
О. В. Новосад<sup>2</sup>, С. П. Данильчук<sup>2</sup>, Л. В. Піскач<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Інститут фотоніки і нанотехнологій, Вільнюський університет, LT-10222 Вільнюс, Литва,  
e-mail: vaidotas.kazukauskas@gmail.com

<sup>2</sup>Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, м. Луцьк,  
43025, e-mail: ovosa@ukr.net

### Реферат

Мета роботи полягала у дослідженні фотоелектричних властивостей нових монокристалів  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  при низьких температурах з метою з'ясування впливу дефектів кристалічної структури на електропровідність і фотопровідність цих кристалів, а також визначенні деяких параметрів цих дефектів.

Монокристали  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  отримувались методом напрямленої кристалізації Бріджмена-Стокбаргера. Спектри фотопровідності досліджувались у температурному інтервалі  $T \approx 36$ - $200$  К. Спектри термотимпульованих струмів у температурному інтервалі  $T \approx 70$ - $300$  К. Для досліджень електричних і фотоелектричних властивостей монокристалів  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  використовували плоскопаралельні сколи з середньої частини монокристалічного злитка уздовж площини спайності (001). Поверхні кристалів були дзеркально гладкими, що дозволило використовувати їх для досліджень без додаткової обробки. Для проведення вимірювань з плоскопаралельних сколів вирізали зразки у формі правильних паралелепіпедів розмірами  $4 \times 1 \times 0,2$  мм. Омичні контакти наносилися вплавленням індію до торців зразків. Електричні вимірювання проводили електрометром Keithley 6430 Sub-Femtoamp SourceMeter.

Основні результати досліджень полягали у тому, що особливістю низькотемпературної фотопровідності монокристалів  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Sn}_x\text{Se}_2$  є домішкова та індукована фотопровідність, а також довготривалі процеси релаксації фотопровідності. Оцінене значення часу релаксації фотопровідності становило  $\sim 10^2\text{-}10^3$  с. Для інтерпретації явища індукованої фотопровідності запропонована модель двоцентрової рекомбінації, згідно з якою роль  $t$ -центрів повільної рекомбінації виконують дефекти  $V_{\text{Pb}}$ . Термічна енергія активації електронів з  $t$ -рівнів у монокристалах  $\text{Pb}_{0,75}\text{In}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{Se}_2$  становила 0,13 еВ та 0,28 еВ. Зменшення вмісту Sn в  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Sn}_x\text{Se}_2$  призводить до зменшення глибини залягання цих рівнів. У монокристалах  $\text{Pb}_{0,9}\text{In}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{Se}_2$  існує три дефектні центри, які виконують роль  $t$ -рівнів прилипання у різних температурних інтервалах.

**Ключові слова:** монокристали, дефекти, фотопровідність, термостимульована провідність