

**ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (TlGaS₂)_{1-x}(TlInSe₂)_x**

**Э.М.КЕРИМОВА, Н.З.ГАСАНОВ, Л.А.ИСМАИЛЗАДЕ, А.И.ГАСАНОВ,
С.Ф.БАЙРАМОВ, С.С.АБДИНБЕКОВ, П.Г.ИСМАЙЛОВА**

*Институт Физики НАН Азербайджана
AZ 1143, Баку, пр. Г.Джавида, 33*

В широком интервале температур изучались основные характеристики темновой и фото-, а также термостимулированной проводимости в монокристаллах (TlGaS₂)_{1-x}(TlInSe₂)_x при различных значениях x . Полученные экспериментальные данные позволили определить параметры локальных уровней: глубину залегания $E_t=0,3\text{эВ}$, сечение захвата $1,6\cdot 10^{-17}\text{см}^2$, коэффициент захвата $1,5\cdot 10^{10}\text{см}^3/\text{с}$. Исследованы температурные зависимости положения экситонного пика для всех составов в интервале температур $77\div 180\text{К}$, установлено, что ширина запрещенной зоны всех этих соединений с температурой растет. За одним исключением ($x=0,005$) все изученные составы подчиняются монотонному спаду энергии краевого экситона с ростом x .

Монокристаллы полупроводниковых соединений типа $A^3B^3C^6_2$ и твердых растворов на их основе являются перспективными материалами для создания различных функциональных элементов микро- и оптоэлектроники. В частности, монокристаллы (TlGaS₂)_{1-x}(TlInSe₂)_x уже нашли применение в качестве высококачественных материалов для изготовления малоинерционных фотоприемников ближнего ИК-диапазона спектра. Кроме того исследование влияния непрерывного замещения состава твердых растворов на их фотоэлектрические и оптические свойства может дать ценную информацию о природе и спектре энергетических уровней, локализованных в запрещенной зоне изучаемого полупроводника, о его зонной структуре, а также о механизмах рекомбинационных процессов в нем [1,2]. В работе [3], где исследовалась фото- и рентгенопроводимость указанных монокристаллов, установлено, что чувствительность твердых растворов растет по мере увеличения x , а ее максимум при этом смещается в сторону длинных волн.

В представленной работе с целью выявления особенностей и выяснения механизма зависимости рекомбинационных процессов на глубоких центрах в монокристаллах (TlGaS₂)_{1-x}(TlInSe₂)_x от состава двойного замещения изучались основные характеристики темновой и фото-, а также термостимулированной проводимости (ТСП) при различных значениях x .

Монокристаллы (TlGaS₂)_{1-x}(TlInSe₂)_x с составом $x=0\div 0,3$ были синтезированы в графитизированных кварцевых ампулах, затем выращены модифицированным методом Бриджмена-Стокбаргера и оказались довольно высокоомными и фоточувствительными (при 77К удельное темновое сопротивление составляло $\sim 10^7\div 10^8\text{Ом}\cdot\text{см}$).

Токовые контакты создавались путем припаивания металлического индия и являлись омическими при всех рассмотренных нами условиях, что специально проверялось на характернографе.

Измерения проводились при помощи монохроматора типа МДР-12. ТСП измерялась в области $77\div 400\text{К}$. Скорость нагрева при этом составляла от 0,05 до 0,2град/с. Чувствительность используемой измерительной установки по току была не хуже 10^{-11}А , а возбуждение неравновесной проводимости осуществлялось интегральным светом, выделенным из излучения специальной лампы накаливания металлическими или стеклянными фильтрами.

Исследованы спектральные характеристики ФП монокристаллов $(\text{TlGaS}_2)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$. Оказалось, что при температуре 300К собственная и примесная фотопроводимости делают этот спектр достаточно широкополосным. С увеличением содержания двойного замещения в составе монокристаллов длинноволновая граница фотопроводимости смещается в сторону относительно низких энергий. Предполагается, что изменение положения максимума спектра фотопроводимости с x в кристаллах $(\text{TlGaS}_2)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$ обусловлено изменением их ширины запрещенной зоны, а обнаруженная при этом примесная фотопроводимость связана с наличием в запрещенной зоне изучаемых кристаллов g -центров чувствительности. Оба предположения хорошо согласуются с литературными данными. При относительно низких температурах в спектре фотопроводимости преобладает максимум, связанный с собственной фотопроводимостью (Рис.1). Из рисунка видно, что в области проявления максимума наблюдается термическая активация фотопроводимости. При этом с ростом интенсивности света кратность активации уменьшается, а экстремум зависимости фототока от температуры смещается в сторону более высоких температур.

В изучаемых образцах при 300К и более высоких температурах наблюдается термическое гашение фотопроводимости (Рис.1, кривая 3), максимум которого с увеличением содержания второго компонента смещается в сторону низких температур.

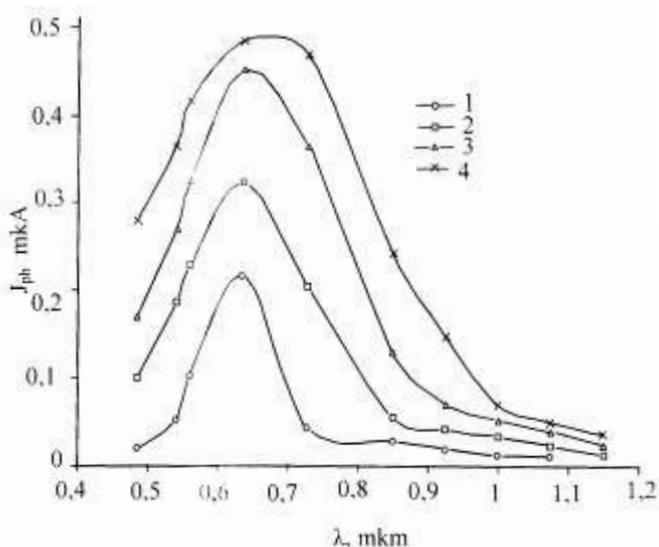


Рис.1.

Спектральные распределения фотопроводимости монокристаллов $(\text{TlGaS}_2)_{0,9}(\text{TlInSe}_2)_{0,1}$ при различных температурах T : 1-77К, 2-250К, 3-300К, 4-350К.

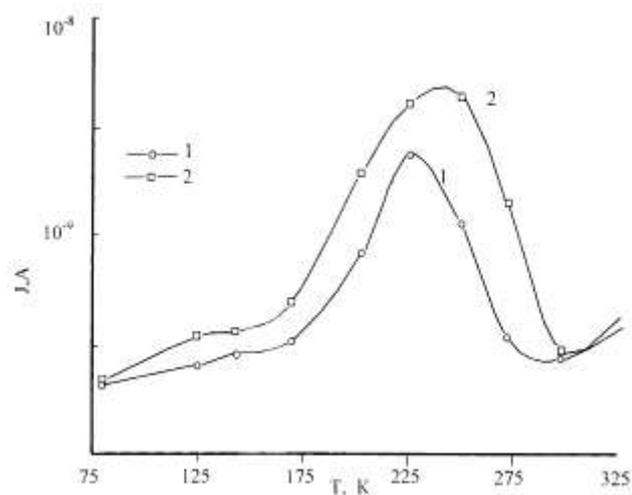


Рис.2.

ТСП монокристаллов $(\text{TlGaS}_2)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$; $T_{\text{засветки}}=80\text{К}$, скорость нагрева β : 1 - 0,05град/с, 2 - 0,15град/с.

С увеличением интенсивности падающего на образец света, а также длительности засветки и скорости нагрева амплитуда пика ТСП увеличивается, а максимум его смещается в сторону относительно высоких температур (Рис.2). Энергетическая глубина залегания уровней прилипания, которая определялась по методу Бьюба, в монокристаллах $(\text{TlGaS}_2)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$ составляет $0,27 \div 0,30\text{эВ}$ в зависимости от состава.

Температурная зависимость фототока свидетельствует о том, что она связана с рекомбинационным и термическим обменом α -центров прилипания с зоной проводимости, сопровождающимся при нагревании уменьшением захваченных и

соответствующим увеличением концентрации свободных неравновесных носителей заряда.

Оптическая перезарядка между α и g -центрами, обеспечивая в области низких температур ($T=80\div 140\text{K}$) сильное опустошение центров фоточувствительности, резко снижает эффективность рекомбинации через них. Начинает доминировать рекомбинация дырок через другой (S) канал. В результате этого исчезает примесный фотоэффект, и начинает преобладать собственная фотопроводимость. Уменьшение фототока при $T\geq 300\text{K}$ может быть объяснено уменьшением рекомбинационного потока, проходящего через g -центры.

Спектр оптического гашения собственного фототока (ОГФ) монокристаллов $(\text{TlGaS}_2)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$ состоит из полосы с максимумом при $1,1\div 1,2\text{мкм}$ (Рис.3). При понижении температуры происходит смещение полосы в сторону больших энергий. Нарастание гашения происходит по двум экспонентам с характеристическими временами τ_1 и τ_2 , а восстановление равновесия - с τ_3 , существенно зависящими от режима ТО. Основные особенности процесса ОГФ определяются сложной энергетической структурой g -центров. Кривая восстановления фототока характеризуется лишь временем того центра рекомбинации, на который примесный свет переводит электроны из валентной зоны.

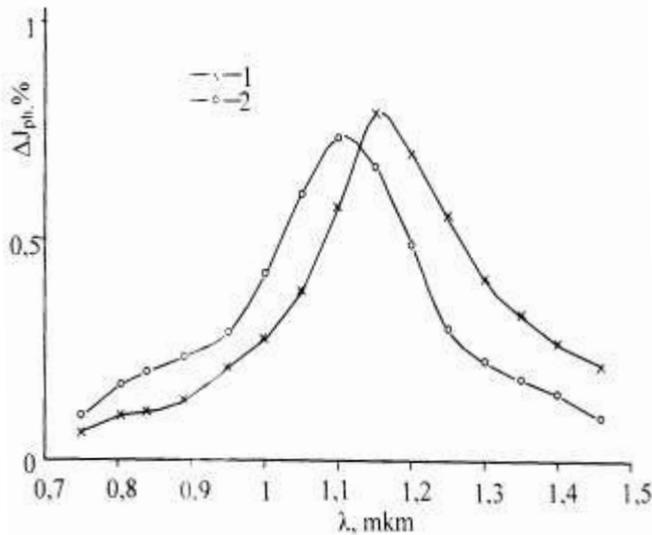


Рис.3.

Спектр оптического гашения фототока монокристаллов $(\text{TlGaS}_2)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$, $T=300\text{K}$, x : 1 - 0,1; 2 - 0,01.

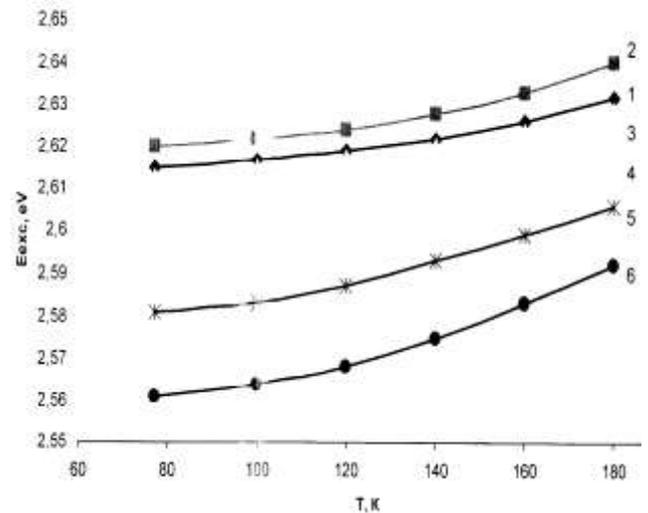


Рис. 4.

Температурные зависимости энергетического положения экситонного пика в монокристаллах $(\text{TlGaS}_2)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$, значения x : 1 - 0; 2 - 0,005; 3 - 0,02; 4 - 0,1; 5 - 0,2; 6 - 0,3.

Анализ ТСТ позволяет сравнительно простым способом исследовать сложные спектры уровней прилипания. Удаётся также определить, хотя и не всегда с большой точностью, концентрацию ловушек и их сечение захвата.

Известно, что для анализа кривых ТСТ необходимо учитывать тип уровня прилипания и механизм рекомбинации. Критерием для определения механизма рекомбинации является величина δ , которая находится из условия $I_1=I_2=0,5I_m$ по

формуле: $\delta = \frac{T_m - T_1}{T_2 - T_1}$, где T_1 и T_2 - температуры, соответствующие половине макси-

муму ТСТ со стороны низкой и высокой температур, а T_m - температура, при которой ТСТ достигает своего максимального значения. Как известно, на

начальном участке значение ТСТ равно $I \sim \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right)$, при этом в соответствии с

теорией величина тока по обе стороны от единичного пика ТСТ должна спадать до нуля, однако на опыте это не выполняется. Если предположить, что в ТСТ можно внести такую поправку, которая позволила бы выделить ток, обусловленный только рассматриваемым уровнем, тогда действительно удалось бы установить начальный наклон. По наклону $\ln I \sim 1/T$ определяют энергию активации уровней прилипания. Независимо от этого для быстрых уровней прилипания выполняется

условие $\delta > k_0$, где $k_0 = e^{-\left(\frac{2kT_m}{E_t}\right)}$. Знание типа уровней прилипания необходимо для правильного определения глубины залегания уровней E_t , сечения захвата, концентрации ловушек N_t и других параметров локальных уровней. Глубина залегания определяется формулой $E_t = \frac{kT_m^2}{T_m - T_1}$ и составляет в нашем случае 0,3эВ. Сечение

захвата было определено по формуле $S_r = \frac{\beta E_t}{vkT_m^2 n_m}$, где β - скорость нагрева, v - тепловая скорость, и составило $1,6 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$. Коэффициент захвата на уровни рекомбинации рассчитывался по формуле: $C_r = \frac{\beta E_t}{2kT_m^2 N_c} \exp\left(\frac{E_t}{kT_m}\right)$ и оказался равным $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$.

Для изучения спектров оптического поглощения твердых растворов двойного замещения $(\text{TlGaS}_2)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$, где $x=0 \div 0,3$, образцы скалывались от монокристаллического слитка и имели форму тонких пластинок толщиной от 20 до 50мкм. Надо отметить, что все указанные составы имели слоистую структуру, что позволяло получать качественные однородные образцы. Свет направлялся на образцы параллельно кристаллографической оси c , т.е. перпендикулярно слоям. Исследования спектров оптического пропускания проводились при помощи установки на основе КСВУ-6М и азотного криостата с возможностью стабилизации температуры в интервале $77 \div 380\text{К}$ (точность стабилизации составляла $\pm 0,5\text{К}$). В качестве монохроматора использовался МДР-6, приемника излучения – ФЭУ-100. Разрешение установки было не хуже 2Å .

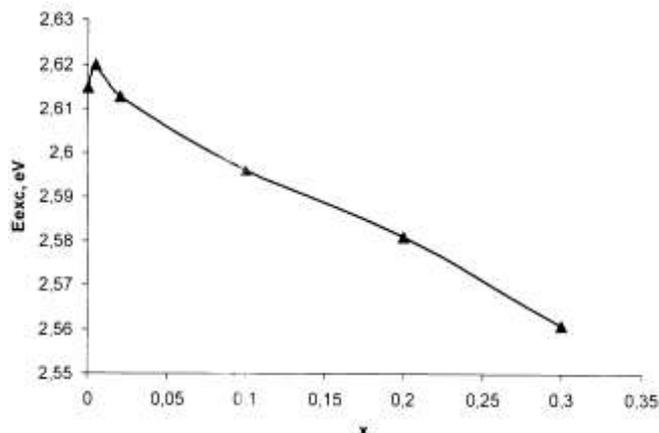
Известно, что край поглощения кристалла TlGaS_2 формируется прямой экситонной линией, которую удастся наблюдать вплоть до температур $180 \div 200\text{К}$. Кроме того, TlGaS_2 обладает весьма редко встречающейся у полупроводников температурной зависимостью ширины запрещенной зоны, имеющей положительный коэффициент. Все это вызывает интерес к исследованию края оптического поглощения растворов $(\text{TlGaS}_2)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$, полученных на основе полупроводникового соединения TlGaS_2 замещением блока GaS_2 на InSe_2 вплоть до 30 атомных процентов. Первая информация об оптических свойствах таких твердых растворов при малых значениях x была опубликована нами в работе [4].

Как показал наш эксперимент, несмотря на двойную замену структура края поглощения монокристаллов TlGaS_2 и твердых растворов $(\text{TlGaS}_2)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$ при $x=0,005 \div 0,3$ существенно не отличается. Во всех изученных составах наблюдается краевая экситонная полоса поглощения, связанная с рождением прямого экситона.

Нами были исследованы температурные зависимости положения экситонного пика для всех составов в интервале температур $77 \div 180\text{К}$. Эти зависимости приведены на Рис.4, откуда видно, что для всех изученных составов сохраняется положительный знак температурного коэффициента максимума

экситонной полосы, т.е. если принять во внимание слабую зависимость энергии связи экситона от температуры, это говорит о росте ширины запрещенной зоны всех этих соединений с температурой.

Изменение энергии экситона в зависимости от состава твердого раствора $(\text{TlGaS}_2)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$ при температуре 77К представлено на Рис.5, откуда видно, что за одним исключением ($x=0,005$) все изученные нами составы подчиняются монотонному спаду энергии краевого экситона с ростом x . Пока неясно с чем связан такой сложный характер смещения экситонного пика при замене GaS_2 на InSe_2 , однако естественно было бы ожидать уменьшения ширины запрещенной зоны при такой замене, так как соединение TlInSe_2 имеет по сравнению с TlGaS_2 намного более узкую запрещенную зону. Надо отметить, что, как следует из Рис.4,



температурный коэффициент энергии экситонного пика $\frac{\partial E_{\text{экс}}}{\partial T}$, в свою очередь, с изменением состава твердого раствора, т.е. с ростом x , слабо растет.

Рис.5.

Зависимость положения краевого экситонного пика в твердых растворах $(\text{TlGaS}_2)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$ от состава при температуре 77К.

Вышеуказанные экспериментальные результаты свидетельствуют о довольно сложном процессе, происходящем в зонной структуре полупроводникового кристалла TlGaS_2 , изменениях, связанных с частичной заменой GaS_2 на InSe_2 .

1. Н.Н.Берченко, *Полупроводниковые твердые растворы и их применение*, М., (1982) 208.
2. А.В.Любченко, М.К.Шейнкман, В.Е.Лашкарев, *Неравновесные процессы в фотопроводниках*, Киев, (1981) 274.
3. Э.М.Керимова, С.Н.Мустафаева, Р.Н.Керимов, Г.А.Гаджиева, *Неорганические материалы*, **35** (1999) 1313.
4. Э.М.Керимова, Н.З.Гасанов, Д.И.Исмаилов, М.А.Алджанов, С.Ф.Байрамов, А.И.Гасанов, *Fizika*, **XIII** №4 (2007) 109.

$(\text{TlGaS}_2)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$ BƏRK MƏHLULUN MONOKRISTALLARININ FOTOELEKTRİK VƏ OPTİK XASSƏLƏRİ

E.M.KƏRIMOVA, N.Z.HƏSƏNOV, L.A.İSMAİLZADƏ, A.İ.HƏSƏNOV, S.F.BAYRAMOV, S.S.ABDINBEKOV, P.H.İSMAYLOVA

$(\text{TlGaS}_2)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$ monokristallarının x -in müxtəlif qiymətlərində və geniş temperatur intervalında foto, qaranlıq və termostimullaşmış keçiriciliyin əsas xarakteristikaları tədqiq olunmuşdur. Təcrübi nəticələrə əsasən lokal səviyyələrin parametrləri təyin olunmuşdur: lokal səviyyələrin dərinliyi $E_t=0,3\text{eV}$, tutulmanın en kəsiyi $1,6 \cdot 10^{-17}\text{cm}^2$, tutulmanın əmsalı $1,5 \cdot 10^{-10}\text{cm}^3/\text{s}$. $77 \div 180\text{K}$ temperatur intervalında bütün tərkiblər üçün eksiton piklərinin temperaturdan asılılığı tədqiq olunub və təyin edilmişdir ki, bu birləşmələrin qadağan olunmuş zonasının eni temperatura mütənasib olaraq artır. $x=0,005$ tərkibi istisna olmaqla digər nümunələrin sərhəd eksitonunun enerjisi x artdıqda monoton olaraq azalır.

**PHOTOELECTRIC AND OPTIC PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS
(TlGaS₂)_{1-x}(TlInSe₂)_x SINGLE CRYSTALS**

**E.M.KERIMOVA, N.Z.GASANOV, L.A.ISMAILZADE, A.I.GASANOV, S.F.BAYRAMOV,
S.S.ABDINBEKOV, P.H.ISMAILOVA**

The characteristics of dark and photo, and also thermostimulated conductivity of (TlGaS₂)_{1-x}(TlInSe₂)_x single crystals have been investigated at various values of x in wide temperature interval. Obtained experimental data have allowed to determine the parameters of local levels: depth $E_t=0,3\text{eV}$, cross section $1,6\cdot 10^{-17}\text{cm}^2$, capture coefficient $1,5\cdot 10^{-10}\text{cm}^3/\text{s}$. The temperature dependences of exciton peak position for all composition have been investigated in (77-180)K temperature interval. It has been established that the width of the forbidden gap of all these compounds has grown with the temperature. With one exception ($x=0,005$) in all studied compositions the energy of edge exciton monotonically has reduced with the x growth.

Редактор:Т.Мамедов