

УДК 621.315.592

DOI <https://doi.org/10.32782/pet-2021-2-4>

**Оксана ЗАМУРУЄВА**

кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теоретичної та комп'ютерної фізики імені А.В. Свідзинського, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Україна, 43025

**Scopus Author ID:** 56181742100

**Сергій ДАНИЛЬЧУК**

лаборант кафедри експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Україна, 43025

**Scopus Author ID:** 55550563700

**Бібліографічний опис статті:** Замуруєва, О., Данильчук, С. (2021) Встановлення впливу катіонного заміщення на фізичні властивості кристалів твердих розчинів групи  $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ . *Фізика та освітні технології*, 2, 23–30, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2021-2-4>

**ВСТАНОВЛЕННЯ ВПЛИВУ КАТІОННОГО ЗАМІЩЕННЯ НА ФІЗИЧНІ  
ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ГРУПИ  $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$**

У роботі встановлено низьку гігроскопічність поверхонь кристалів в  $(TlInSe_2)_{1-x}(GeSe_2)_x$  ( $x=0,1; 0,2$ ). Усі кристали є непрямозонними напівпровідниками. Дослідження оптичних спектрів поглинання показало три області спектральної залежності коефіцієнта поглинання. Оцінено оптичну ширину забороненої зони в діапазоні 100–300 К для різного компонентного складу. Досліджувані кристали є фоточутливими матеріалами.

**Ключові слова:** ширина забороненої зони, фотопровідність, енергія активації, кінетика фотопровідності.

**Oksana ZAMURUEVA**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of Theoretical and Computer Physics named by A.V. Svidzynskiy, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya Ave., Lutsk, Ukraine, 43025

**Scopus Author ID:** 56181742100

**Sergii DANYLCHUK**

Laboratory assistant of the department of Experimental Physics, Information and Educational Technologies, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya Ave., Lutsk, Ukraine, 43025

**Scopus Author ID:** 55550563700

**To cite this article:** Zamurueva, O. & Danylchuk, S. (2021) Vstanovlennia vplyvu kationnoho zamishchennia na fizychni vlastyvoli krystaliv tverdikh rozchyniv hrupy  $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$  [Determination of the influence of cation substitution on the physical properties of crystals of solid solutions of the group  $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ ]. *Physics and educational technology*, 2, 23–30, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2021-2-4>

**DETERMINATION OF THE INFLUENCE OF CATION SUBSTITUTION  
ON THE PHYSICAL PROPERTIES OF CRYSTALS OF SOLID SOLUTIONS  
OF THE GROUP  $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$**

A low hygroscopic of the crystal surfaces  $(TlInSe_2)_{1-x}(GeSe_2)_x$  ( $x=0,1; 0,2$ ) was established in the work. The p-type conductivity is established. The dependence of the change in the width of the forbidden band on the temperature and the component content of the investigated compounds was established. The thermal activation energy of the conductivity and the energy position of the hole traps are determined. It is shown that the crystals  $(TlInSe_2)_{1-x}(GeSe_2)_x$  ( $x=0,1; 0,2$ ) exhibit the properties of disordered systems with the formation of "tails" of the density of electronic states adjacent to the edges of the allowed bands. Based on the analysis of the frequency dependence of the absorption coefficient, the temperature dependence of the electric and photo conductivity, a model of optical transitions has been proposed, which explains the connection of the impurity maxima of the photoconductivity spectra with the corresponding structural defects.

**Key words:** width of the forbidden band, photoconductivity, activation energy, photoconductivity kinetics.

**Вступ.** Серед великої кількості нових напівпровідникових матеріалів особливе місце займають напівпровідники із шаруватою кристалічною структурою. Розширення класу саме шаруватих напівпровідників типу  $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ , у тому числі  $TlInS_2$ ,  $TlInSe_2$ , отримання досконалих кристалів і подальше вивчення комплексу їх фізичних властивостей – актуальні завдання в сучасній фізиці твердого тіла.

Останнім часом значний інтерес дослідників до твердих розчинів на основі  $TlInSe_2$ , зумовлений сильною анізотропією їх фізичних властивостей. Ці кристали прозорі в широкому спектральному діапазоні, мають слабку чутливість електричних властивостей до введених домішок, а також високу фотопровідність [1–5]. Усе це робить сполуки типу  $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$  та тверді розчини на їх основі особливо цікавими і з погляду з'ясування фундаментальних особливостей кристалічної будови шаруватих напівпровідників, і з погляду їх технічного застосування.

**Метою роботи** було встановлення впливу катіонного заміщення на структурні та фізичні властивості монокристалів твердих розчинів групи  $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ . Дослідити залежність зміни фізичних властивостей сполук  $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$  в залежності від зміни температури та їх компонентного вмісту.

**Методика та техніка експерименту.** Халькогенідні сполуки вирощувались за методом Бріджмена-Стокбаргера. В результаті були отримані монокристали, розміри яких придатні для фізичних досліджень. Зразки досліджуваних монокристалів сколювались вздовж кристалографічної осі  $c$ .

Рентгенівські фотоелектронні спектри валентної зони і основного рівня досліджуваних монокристалів записані використовуючи надвисоковакуумну систему аналізу. При дослідженні електричних, оптичних і фотоелектричних властивостей використовувались добре апробовані стандартні вимірювальні установки. Схеми яких представлені на екрані. Як спектрограф використовувався монохроматор МДР – 208 з комп'ютерною системою управління і обробкою результатів експерименту. При дослідженні спектрів поглинання світла використовувався кремнієвий фотоприймач. Реєструючим електричні сигнали приладом був електрометр Keithley 6514.

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.**

Сполука  $TlInSe_2$  належить до групи напівпровідників із ланцюговою кристалічною структурою і є структурним аналогом селеніду талію, у якому іони тривалентного  $Tl^{3+}$  замінені іонами тривалентного індію. Решітка  $TlInSe_2$  за аналогією  $TlSe$  має просторову групу симетрії  $D_{4h_{18}}$  ( $I4/mcm$ ) [6]. Іони тривалентного індію оточені чотирма іонами селену й утворюють від'ємно заряджені ланцюги ( $In^{3+} - Se^{2-}$ ) вздовж тетрагональної осі  $z$ . Ці ланцюги взаємодіють з одновалентними іонами талію.

Для визначення спектральних залежностей оптичних констант у роботах [7–9] розраховано зонну структуру у сполук  $TlGaTe_2$ ,  $TlInTe_2$ ,  $TlInSe_2$ ,  $TlSe$ , у [7; 10] розраховані ефективні маси носіїв заряду. У роботі [11] визначено ширину енергетичної щілини при прямих і непрямих оптичних переходах, яка становить 1,35 eV і 1,07 eV. Ефективні маси електронів і дірок в  $TlInSe_2$  згідно з [12] представлені в табл. 1.

Таблиця 1  
**Ефективні маси електронів і дірок в  $TlInSe_2$**

Точки симетрії	Ефективна маса
дірки в зоні T	$m^*_h = 0,98 m_0$
дірки в зоні H	$m^*_h = 1,2 m_0$
$e^-$ – вздовж зони D	$m^*_e = 0,29 m_0$
$E^-$ – в зоні	$m^*_e = 0,22 m_0$

Оптичне поглинання складних з'єднань  $TlBX_2$  ( $TlGaS_2$ ,  $TlGaSe_2$ , і  $TlInS_2$ ) досить детально дослідили автори робіт [13–15]. Однак експериментальні дані, отримані щодо непрямих і прямих оптичних переходах, на сьогодні суперечливі та спірні через відмінності в якості й товщинах зразків, а також у методах вимірювання, а саме: краї фундаментального поглинання, як описують автори [13–15], утворюються непрямими й прямими переходами з енергіями за кімнатної температури, яка змінюється на великих діапазонах (табл. 2). Варто зазначити, що більшість вимірів проводили на зразках із товщинами в діапазоні 40 – 420 мкм.

Таблиця 2  
**Оптична ширина забороненої зони при прямих і непрямих дозволених переходах  $TlGaS_2$ ,  $TlGaSe_2$ ,  $TlInS_2$  [13 – 15]**

Зразок	$E_{gi}$ , eV	$E_{gd}$ , eV
$TlGaS_2$	2,35 – 2,46	2,38 – 2,64
$TlGaSe_2$	1,83 – 2,13	2,08 – 2,23
$TlInS_2$	2,24 – 2,33	2,33 – 2,40

У роботі [11] коефіцієнти поглинання отримали, використовуючи таке співвідношення:

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad (1)$$

де  $T$  – коефіцієнт пропускання;  $R$  – коефіцієнт відбивання;  $d$  – товщини зразка;  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання.

Зі співвідношення трьох зазначених з'єднань випливає, що при переході від телуриду до сульфїду за певної температури величина власної провідності зменшується. Ширина забороненої зони зменшується в такій послїдовності:  $\text{TlInS}_2$  – 2,2 еВ;  $\text{TlInSe}_2$  – 1,12 еВ;  $\text{TlInTe}_2$  – 0,62 еВ. Рухливість носіїв струму зростає в цих сполуках відповідно до тієї ж послїдовності.

Електричні властивості сполук типу  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  вивчені в [16–17]. У роботі [16] встановлено, що в кристалах  $\text{TlInSe}_2$  і  $\text{TlInTe}_2$  за температур  $T_{\text{cr}}^{\parallel}=391$  К,  $T_{\text{cr}}^{\perp}=388$  К, і  $T_{\text{cr}}^{\parallel}=388$  К,  $T_{\text{cr}}^{\perp}=333$  К, відповідно, переважає електронний складник у провідності. З подальшим зростанням температури спостерігається стрибкоподібне зростання провідності, що пов'язано зі зростанням іонного складника провідності, який зумовлений розупорядкуванням катіонної підґратки  $\text{P}^+$ . У вказаному діапазоні температур іонна провідність кристалу переважає над електронним складником.

Дослідження вольтамперних характеристик й електропровідності в кристалах  $\text{TlInSe}_2$  показують, що механізм провідності за  $E < 10^2$  В/см зумовлений струмом, обмеженим просторовим зарядом, а при  $E > 10^2$  В/см – польовим ефек-

том. Існування локалізованих центрів у забороненій зоні, які суттєво впливають на електричні й фотоелектричні властивості, зумовлене наявністю структурних дефектів і неконтрольованих домішок у вирощених кристалах  $\text{TlInSe}_2$ . У роботі [17] оцінено основні параметри провідності: концентрація пасток  $N_t$  і фактор захоплення  $\Theta$  ( $N_t \approx 2,5 \cdot 10^{16} \text{см}^{-3}$  і  $\Theta \approx 2 \cdot 10^{-6}$  за  $T = 300$  К); концентрація носіїв і енергія активації ( $n_t = 2 \cdot 10^3 \text{см}^{-3}$ ,  $\Delta E_t = 0,45$  еВ).

Наявність в кристалах  $\text{TlInSe}_2$   $r$ –(повільних),  $s$ –(швидких) центрів рекомбінації, а також  $t$ –рівня прилипання дозволяє припустити, що реалізується пастковий характер провідності.

Порівняння температурних залежностей фотоструму показує, що в інтервалі температур  $120 \div 170$  К спостерігається термоактивація фотоструму, зумовлена присутністю центрів прилипання ( $t$ -центрів,  $\Delta E_t = 0,10 - 0,45$  еВ і  $r$ -центрів,  $\Delta E_r = 0,45 - 0,50$  еВ) для основних носіїв заряду.

Результати досліджень електронної структури кристалів  $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{GeSe}_2)_x$  ( $x=0,1; 0,2$ ) показують порівняно низьку гігроскопічність досліджуваних кристалів [22]. Крім того, поверхні кристалів  $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{GeSe}_2)_x$  чутливі до опромінення іонами  $\text{Ar}^+$ , які викликають структурну модифікацію у верхніх шарах поверхні (табл. 3).

Наведені вище рентгенівські фотоелектронні дані для кристалів  $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{GeSe}_2)_x$  подібні до виявлених раніше для споріднених кристалів  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$ . Наприклад, аналогічне

Таблиця 3

**Енергії зв'язку (в еВ\*) основних електронів складових елементів неопромінених та опромінених іонами  $\text{Ar}^+$  поверхонь досліджуваних кристалів  $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{GeSe}_2)_x$**

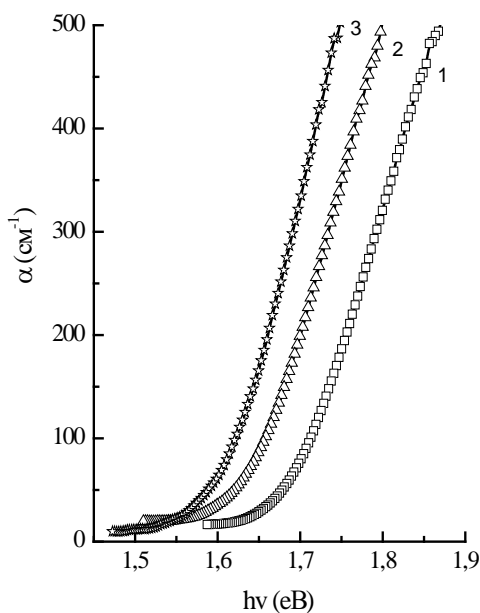
Основні електрони	$x = 0,1$		$x = 0,2$	
	/неопромінена поверхня	/опромінена іонами $\text{Ar}^+$ поверхня	/неопромінена поверхня	/ опромінена іонами $\text{Ar}^+$ поверхня
Tl 5d <sub>5/2</sub>	12,89	13,08	12,82	12,87
In 4d	17,64	17,69	17,81	17,72
Ge 3d**	30,8	30,5	30,9	30,6
Tl 4f <sub>7/2</sub>	118,03	118,11	118,09	118,04
Tl 4f <sub>5/2</sub>	122,45	122,53	122,49	122,37
Se 3p <sub>3/2</sub>	159,79	159,88	159,95	159,86
Se 3p <sub>1/2</sub>	165,59	165,50	165,64	165,49
In 3d <sub>5/2</sub>	444,32	444,26	444,38	444,33
In 3d <sub>3/2</sub>	451,94	451,88	451,99	451,86
Ge 2p <sub>3/2</sub>	1218,61	1218,26	1218,72	1218,38
Ge 2p <sub>1/2</sub> **	1249,2	1248,9	1249,5	1249,2

\* Похибка вимірювань  $\pm 0,05$  еВ.

\*\* Похибка вимірювань  $\pm 0,1$  еВ.

бомбардування іонами  $Ar^+$  поверхонь кристалів  $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$  ( $x=0,1; 0,2; 0,25$ ) спричинило невелике зменшення рентгенівських фотоелектронних спектрів остовних Sn 3d електронів. Водночас, бомбардування іонами  $Ar^+$  поверхонь кристалів  $(TlInSe_2)_{1-x}(GeSe_2)_x$  не викликає значних змін в енергетичному розподілі електронних станів в області валентної зони.

Трикомпонентні напівпровідникові сполуки типу  $TlV^{III}C_2^{VI}$  ( $V = In, Ga, C = S, Se, Te$ ), – предмет численних досліджень [23 – 25]. Поряд з інтенсивним вивченням з'єднань  $TlV^{III}C_2^{VI}$  проводяться роботи з фізико-хімічного дослідження систем типу  $TlV^{III}C_2^{VI} - TlV^{III}C_2^{VI}$ , де отримано тверді розчини аніонного або катіонного заміщень [24] у широкому інтервалі концентрацій. Тверді розчини такого типу представляють інтерес, оскільки вивчення властивостей цих систем дає змогу виявити закономірності, що визначають залежність їх властивостей від складу. Встановлення цього дає можливість проводити цілеспрямований пошук матеріалів, які володіють заданим поєднанням фізичних властивостей. У процесі легування напівпровідників фізичні властивості залежать від того, яке положення займають легуючі домішки.



**Рис. 1.** Енергетична залежність коефіцієнта поглинання для кристалів  $(TlInSe_2)_{1-x}(SiSe_2)_x$  ( $x=0,1$ ) за температур  $T$ , (K): 1 – 100; 2 – 200; 3 – 300

Фізичні властивості напівпровідників групи  $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ , а саме  $(TlInSe_2)_{1-x}(BSe_2)_x$  ( $B=Si, Ge$ ) зі зміною ( $x=0,1; 0,2$ ) докладно описано в роботах [23–25]. Показано, що ці матеріали проявляють властивості неупорядкованих систем, зумовлених технологічними дефектами та структурними особливостями сполуки типу  $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ .

У роботах [24; 25] описано закономірності зміни оптичних спектрів поглинання світла в кристалах твердих розчинів  $(TlInSe_2)_{1-x}(Si(Ge)Se_2)_x$  ( $x=0,1; 0,2$ ) з температурою; оцінено ширину забороненої зони при непрямих і прямих дозволенних переходах; розраховано енергію Урбаха й параметр крутизни краю оптичного поглинання за різних фіксованих температур.

Для температурного діапазону 100÷300 К спектральний розподіл коефіцієнта поглинання (рис. 6) кристалів  $(TlInSe_2)_{1-x}(Si(Ge)Se_2)_x$  ( $x=0,1$ ) розраховано за співвідношенням (1).

Коефіцієнти оптичного поглинання, визначені для всіх температур із використанням значення  $R$  за кімнатної температури, оскільки зміна температури від 10 до 320 К призводить до незначної зміни в  $R$  [26].

У досліджуваних об'єктах виявлено три області спектральної залежності коефіцієнта поглинання: експоненціальну область в інтервалі 0÷100  $cm^{-1}$  й області непрямих і прямих оптичних переходів [22, 23].

Збільшення вмісту  $SiSe_2$  та  $GeSe_2$  (табл. 5) у твердих розчинах сприяє збільшенню ширини забороненої зони і для непрямих, і для прямих оптичних переходів, описаних у [27]. Виходячи з результатів рентгеноструктурного аналізу, збільшення  $x$  для досліджуваної системи приводить до двох процесів: статичного заміщення атомів  $Si(Ge)$  атомами  $In$  і збільшення концентрації вакансій талію ( $V_{Tl}$ ). Можна вважати, що ці процеси – домінуючі фактори в зміні ширини енергетичної щілини.

Унаслідок статистичного заміщення атомів  $In$  ( $In^{+3}$ ) атомами  $Si^{+4}$ ,  $Ge^{+4}$  утворюються донорні центри, концентрація яких збільшується зі збільшенням  $x$  [24]. Формування позитивно заряджених іонів (донорів) і негативно заряджених іонів  $V_{Tl}$  – акцепторів) веде до зростання іонного зв'язку між ними. Збільшення енергії зв'язку між атомами кристалу веде до зростання  $E_g$ . Крім того, додатковий унесок у зміну  $E_g$  можуть робити вакансії кристало-



графічної ґратки, які створюють деформаційний потенціал, що відповідає розтягу ґратки [27]. Більшість експериментальних результатів різних авторів засвідчує, що зменшення параметрів кристалічної ґратки веде до зростання  $E_g$ , це добре проявляється в експериментах із гідростатичним стиском кристалів [27].

Кристали  $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{Si(Ge)Se}_2)_x$  ( $x=0,1; 0,2$ ) – високоомні напівпровідники з  $p$ -типом провідності [25]. Стехіометричні катіонні вакансії з глибоким положенням енергетичних рівнів у нижній половині забороненої зони, маючи акцепторний характер, зумовлюють дірковий тип провідності, що спостерігається для різних складних халькогенідів.

При збільшенні  $x$  тип провідності залишається сталим, тому що концентрація легуючих атомів Si(Ge) менша за концентрацію стехіометричних вакансій та інших структурних дефектів. Висока концентрація  $V_{\text{Tl}}$ , зумовлена неповним заповненням атомами Tl кристаліграфічної позиції  $4a$ , а також статистичний характер заміни атомів In атомами Si в позиції  $4b$  та наявність інших дефектів – одна з причин порушення далекого порядку в розміщенні атомів кристала [28]. Це призводить до виникнення додаткових енергетичних станів у забороненій зоні, що наближає зразки твердого розчину до неупорядкованих систем. Фізичні властивості неупорядкованих матеріалів мають низку осо-

бливостей. В оптичних спектрах це проявляється як край Урбаха. Для процесу переносу заряду характерна температурна залежність електропровідності  $\sigma(T)$ , яку можна екстраполювати в системі координат  $\ln \sigma - 1/T$  прямими з різними енергіями активації ( $E_A$ ), котрі відповідають різним механізмам переносу [29].

Аналіз експериментальних результатів добре описується експоненційною залежністю, характерною для неупорядкованих напівпровідників:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right), \quad (2)$$

де  $\sigma_0$  залежить від механізму провідності неупорядкованої системи.

Обчислена за формулою (2) енергія активації відповідає значенню  $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{SiSe}_2)_x \sim 0,24$  eB; 0,22 eB;  $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{GeSe}_2)_x \sim 0,33$  та 0,29 eB для  $x=0,1$ ; та 0,2; відповідно. Визначене значення передекспоненційного множника  $\sigma_0$  в цій області згідно з критерієм Мотта [29] відповідає механізму електропровідності, зумовленому збудженням носіїв заряду з рівнів поблизу  $E_F$  в локалізовані стани у хвості валентної зони (для  $p$ -типу).

Кристали твердого розчину  $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{Si(Ge)Se}_2)_x$  ( $x=0,1; 0,2$ ) – фоточутливі матеріали. Згідно досліджень кінетики наростання та спаду фотопровідності при різних температурах та інтенсивностях збудження.

Таблиця 4

**Пряма  $E_{gd}$  і непряма  $E_{gi}$  заборонена зона, енергія Урбаха та параметр крутизни спектрів оптичного поглинання кристалів  $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{BSe}_2)_x$  (B=Si, Ge)**

Зразки	Температура зразка (К)	$E_{gd}$ , eB	$E_{gi}$ , eB	$dE_{gd}/dT$ , eB / K, $10^{-4}$	$dE_{gi}/dT$ , eB / K, $10^{-4}$	Енергія Урбаха, (meB)	Параметр крутизни
<b><math>(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{SiSe}_2)_x</math></b>							
$x=0,1$	100	1,76	1,61	- 5,5	- 4,0	48	0,179
	200	1,71	1,56			52	0,331
	300	1,65	1,53			58	0,445
$x=0,2$	100	1,94	1,79	- 3,0	- 3,0	90	0,096
	200	1,91	1,76			94	0,183
	300	1,88	1,73			96	0,269
<b><math>(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{GeSe}_2)_x</math></b>							
$x=0,1$	100	1,72	1,67	- 3,0	- 5,5	33	0,261
	200	1,70	1,61			39	0,442
	300	1,66	1,56			50	0,517
$x=0,2$	100	1,88	1,69	- 5,5	- 5,5	76	0,113
	200	1,82	1,62			79	0,218
	300	1,77	1,58			82	0,315

Встановлено, що релаксаційні процеси мають складний, довготривалий характер, який зумовлений неоднорідною структурою зразків. При домішковому фотозбудженні в напівпровідниках криві наростання та спаду фотопровідності описуються прямими за нахилом яких визначені часи ( $\tau_1$  (наростання) та  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  (спад)) релаксації фотопровідності (табл. 5).

Таблиця 5

**Часові параметри релаксаційних процесів**

90mol %TlInSe <sub>2</sub> – 10 %SiSe <sub>2</sub>				90mol %TlInSe <sub>2</sub> – 10GeSe <sub>2</sub>			
T, K	$\tau_1$ , c	$\tau_2$ , c	$\tau_3$ , c	T, K	$\tau_1$ , c	$\tau_2$ , c	$\tau_3$ , c
100	4,02	1,56	16,99	160	13,99	13,60	18,75
140	1,98	1,17	9,62	180	8,57	9,80	14,06
180	0,72	0,84	8,01	200	5,23	6,57	12,11
220	0,34	0,62	5,61	220	4,24	7,16	11,27
280	0,20	0,45	4,10	280	2,92	4,90	6,90

Зменшення  $\tau_3$  у кристалах Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> порівняно з Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>, зумовлене механізмом утворення твердого розчину, при якому збільшується концентрація центрів швидкої рекомбінації. Водночас при переході від  $x = 0,1$  до  $0,2$  в досліджуваних зразках час релаксації фотопровідності  $\tau_3$  збільшується. Причиною такого збільшення може бути збільшення концентрації повільних центрів рекомбінації, а саме  $V_{II}$ , що підтверджують рентгеноструктурні дослідження.

Оскільки згідно аналіз результатів експерименту проведено з використанням довготривалої моделі релаксації, то час релаксації фотопровідності буде значно вищим часу життя фотозбуджених носіїв струму. Це, своєю чергою, дає можливість за нахилом температурних залежностей часу релаксації ( $\ln \tau_3(1/T)$ ) оцінити енергетичну глибину залягання діркової пастки ( $E_t$ ). Зі збільшення  $x$  від  $0,1$  до  $0,2$  для обох груп зразків  $E_t$  зростає з  $19$  до  $30$  меВ для Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>;  $31$  до  $57$  меВ для Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>, відповідно.

**Висновки.** Встановлено низьку гігроскопічність поверхонь кристалів (TlInSe<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(GeSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> ( $x=0,1; 0,2$ ). Згідно зонної структури твердих розчинів (TlInSe<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(Si(Ge)Se<sub>2</sub>)<sub>x</sub> ( $x=0,1; 0,2$ ) – усі кристали є непрямозонними напівпровідниками. Дослідження оптичних спектрів поглинання показало три області спектральної залежності коефіцієнта поглинання – експоненційну область, область непрямих переходів і прямих дозволених переходів. Оцінена оптична ширина забороненої зони в діапазоні  $100 \div 300$  К для різного компонентного складу. Встановлено, що досліджувані кристали є фоточутливими матеріалами. Релаксаційні процеси мають складний, довготривалий характер.

**ЛІТЕРАТУРА:**

- Godzhaev E.M., Allakhyarov E.A., Khalilova Kh.S., Suleimanova A.M. Transport Properties of TlInSe<sub>2</sub> {Ln } (Ln = Eu, Sm, Yb). *Inorg. Mater.* 2003. Vol. 39. № 7. P. 676–679.
- Davydyuk G.E., Piasecki M., Parasyuk O.V. [et al.] Two-Photon Absorption of Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.25$ ) Single Crystalline Alloys and Their Nanocrystallites. *Opt. Mater.* 2013. Vol. 35. № 12. P. 2514–2518.
- Piasecki M., Myronchuk G.L., Zamurueva O.V., Khyzhun O.Y., Parasyuk O.V., Fedorchuk A.O., Albassam A., El-Naggar A.M. and Kityk I.V. Huge Operation by Energy Gap of Novel Narrow Band Gap Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (B = Si, Ge): DFT, X-ray emission and photoconductivity studies. *Mater. Res. Express.* 2016. Vol. 3. № 2. P. 025902.
- Шелег А.У., Иодковская К.В., Курилович Н.Ф. Влияние гамма-облучения на диэлектрическую проницаемость и электропроводность кристаллов TlGaS<sub>2</sub>. *Физика твердого тела.* 2003. Т. 45. № 1. С. 68–70.
- Боровой Н.А., Гололобов Ю.П., Горб А.Н., Исаенко Г. О сегнетоэлектрическом фазовом переходе в полимерах кристаллов beta-TlInS<sub>2</sub>. *Физика твердого тела.* 2008. Т. 50. № 10. С. 1866–1870.
- Orudzhev G., Mamedov N., Uchiki H. [et al.] Band Structure and Optical Functions of Ternary Chain TlInSe<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. Solids.* 2003. Vol. 64. № 9. P. 1703–1706.
- Абдуллаев Ф.Н., Керимова Т.Г., Абдуллаев Н.А. Анизотропия проводимости и локализации носителей заряда в монокристаллах TlInTe<sub>2</sub>. *Физика твердого тела.* 2005. Т. 47. № 7. С. 1180–1183.
- Сардарлы Р.М., Самедов О.А., Абдуллаев А.П. [и др.] Суперионная проводимость, эффекты переключения и памяти в кристаллах TlInSe<sub>2</sub> и TlInTe<sub>2</sub>. *Физика и техника полупроводников.* 2011. Т. 45. № 11. С. 1441–1445.
- Мадатов Р.С. [и др.] Механизм токопрохождения в монокристаллах tlinse 2 при сильных электрических полях. *Электронная обработка материалов.* 2010. № 5(265). С. 115–119.
- Годжаев Э.М., Оруджев Г.С., Кафарова Д.М. Зонная структура и диэлектрическая проницаемость соединения TlGaTe<sub>2</sub>. *Физика твердого тела.* 2004. Т. 46. № 5. С. 811–813.
- Duman S., Gurbulak B. Urbach Tail and Optical Absorption in Layered Semiconductor TlGaSe<sub>2(1-x)S<sub>2x</sub></sub> Single Crystals. *Phys. Scr.* 2005. Vol. 72. № 1. P. 79–88.

12. Grigas J., Talik E., Adamiec M. [et al.] XPS and Electronic Structure of TlInSe<sub>2</sub> Crystals. *Lith. J. Phys.* 2007. Vol. 47. № 1. P. 87–95.
13. Samedov S.R., Baykan O., Gulubayov A. Energy Spectra of the Local States in the Forbidden Gap of Monoclinic TlInS<sub>2x</sub>Se<sub>2(1-x)</sub> Crystals. *Int. J. Infrared Millimeter Waves.* 2004. Vol. 25. № 5. P. 735–747.
14. Khyzhun O.Y., Bekenev V.L., Atuchin V.V. [et al.] Electronic Properties of ZnWO<sub>4</sub> Based on ab initio FP-LAPW Band-Structure Calculations and X-ray Spectroscopy Data. *Mater. Chem. Phys.* 2013. Vol. 140. № 2–3. P. 588–595.
15. Бахышов А.Э., Лебедев А.А., Халафов З.Д., Якобсон М.А. Зависимость оптических и фотоэлектрических свойств от состава твердых растворов TlGaS<sub>x</sub>Se<sub>2-x</sub>. *Физика и техника полупроводников.* 1978. Т. 12. № 3. С. 580–585.
16. Grivickas V., Bikbajevs V., Grivickas P. Indirect Absorption Edge of TlGaSe<sub>2</sub> Crystals. *Phys. Status Solidi B.* 2006. Vol. 243. № 5. P. R31–R33.
17. Karabulut O., Parlak M., Mamedov G.M. Structural and Electrical Properties of TlGa(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub> Mixed Crystals. *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 429. № 1–2. P. 50–55.
18. Kashida S., Yanadori Y., Otaki Y. [et al.] Electronic Structure of Ternary Thallium Chalcogenide Compounds. *Phys. Status Solidi A.* 2006. Vol. 203. № 11. P. 2666–2669.
19. Керимова Э.М., Мустафаева С.Н., Керимов Р.Н., Гаджиева Г.А. Фото- и рентгенопроводимость твердых растворов (TlGaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(TlInSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub>. *Неорган. Матер.* 1999. Т. 35. № 11. С. 1313–1314.
20. Кітик І.В., Мирончук Г.Л., Замуруєва О.В., Парасюк О.В., Мартинюк О.С. Дослідження спектрального розподілу коефіцієнта поглинання монокристалу Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (x=0,1; 0,2). *Наук. вісн. Східноєвроп. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Сер. Фіз. науки.* 2015. № 10(311). С. 27–33.
21. Abdinbekov S.S., Guseinov G.D. Physico-Chemical Investigation of TlInSe<sub>2</sub>–TlGaTe<sub>2</sub>. *Bulletin de la Societe Chimique de France.* 1986. № 3. P. 355–357.
22. Zamurueva O.V., Myronchuk G.L., Lakshminarayana G., Parasyuk O.V., Piskach L.V., Fedorchuk A.O., AlZayed N.S., El-Naggar A.M., Kityk I.V. Structural and Optical Features of Novel Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> Chalcogenide Crystals. *Opt. Mater.* 2014. Vol. 37. P. 614–620.
23. Myronchuk G.L., Zamurueva O.V., Ožga K. [et al.] Photoinduced Optical Properties of Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> Single Crystals. *Arch. Metall. Mater.* 2015. Vol. 60. № 2. P. 1051–1055.
24. Myronchuk G.L., Zamurueva O.V., Parasyuk O.V. [et al.] Structural and Optical Properties of Novel Optoelectronic Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> Single Crystals. *J. Mater. Sci. – Mater. Electron.* 2014. Vol. 25. № 7. P. 3226–3232.
25. Zamurueva O.V., Myronchuk G.L., Ožga K. [et al.] Transport Phenomena in Single Crystals Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (x=0.1, 0.2). *Arch. Metall. Mater.* 2015. Vol. 60. № 3. P. 2025–2028.
26. Godzhaev E.M., Allakhyarov E.A., Khalilova Kh.S., Suleimanova A.M. Transport Properties of TlInSe<sub>2</sub> {Ln} (Ln = Eu, Sm, Yb). *Inorg. Mater.* 2003. Vol. 39. № 7. P. 676–679.
27. Мотт Н. Электроны в неупорядоченных структурах. М. : Мир, 1969. 172 с.
28. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. М. : Мир, 1973. 456 с.
29. Панкратов О.А., Волков Б.А., Осипов В.В. Перестройка дефектов и долговременные релаксации неравновесных носителей в узкозонных полупроводниках. *Физика и техника полупроводников.* 1980. Т. 14. № 7. С. 1387–1389.

#### REFERENCES:

1. Godzhaev, E.M., Allakhyarov, E.A., Khalilova, Kh.S., Suleimanova, A.M. (2003) Transport Properties of TlInSe<sub>2</sub> {Ln} (Ln = Eu, Sm, Yb). *Inorg. Mater.* 39, 7, 676–679 [in English].
2. Davydyuk, G.E., Piasecki, M., Parasyuk, O.V. [et al.] (2013) Two-Photon Absorption of Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (x = 0, 0.1, 0.2, 0.25) Single Crystalline Alloys and Their Nanocrystallites. *Opt. Mater.* 35, 12, 2514–2518 [in English].
3. Piasecki, M., Myronchuk, G.L., Zamurueva, O.V., Khyzhun, O.Y., Parasyuk, O.V., Fedorchuk, A.O., Albassam, A., El-Naggar, A.M. and Kityk, I.V. (2016) Huge Operation by Energy Gap of Novel Narrow Band Gap Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (B = Si, Ge): DFT, X-ray emission and photoconductivity studies. *Mater. Res. Express.* 3, 2, 025902 [in English].
4. Sheleg, A.U., Iodkovskaia, K.V., Kurilovich, N.F. (2003) Vliianie gamma-oblucheniia na dielektricheskuui pronitsaemost i elekroprovodnost kristallov TlGaS<sub>2</sub> [Influence of gamma irradiation on the dielectric constant and electrical conductivity of TlGaS<sub>2</sub> crystals]. *Solid state physics.* 45, 1, 68–70 [in Russian].
5. Borovoi, N.A., Gololobov, Iu.P., Gorb, A.N., Isaenko, G. (2008) O segnetoelektricheskom fazovom perekhode v politipakh kristallov beta-TlInS<sub>2</sub> [On the ferroelectric phase transition in polytypes of beta- TlInS<sub>2</sub> crystals]. *Solid state physics.* 50, 10, 1866–1870 [in Russian].
6. Orudzhev, G., Mamedov, N., Uchiki, H. [et al.] (2003) Band Structure and Optical Functions of Ternary Chain TlInSe<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. Solids.* 64, 9, 1703–1706 [in English].
7. Abdullaev, F.N., Kerimova, T.G., Abdullaev, N.A. (2005) Anizotropiia provodimosti i lokalizatsii nositelei zariada v monokristallakh TlInTe<sub>2</sub> [Anisotropy of conductivity and localization of charge carriers in TlInTe<sub>2</sub> single crystals]. *Solid state physics.* 47, 7, 1180–1183 [in Russian].

8. Sardarly, R.M., Samedov, O.A., Abdullaev, A.P. [i dr.] (2011) Superionnaia provodimost, efekty perekliucheniiia i pamiati v kristallakh TlInSe<sub>2</sub> i TlInTe<sub>2</sub> [Superionic conductivity, switching and memory effects in TlInSe<sub>2</sub> and TlInTe<sub>2</sub> crystals]. *Semiconductor physics and technology*. 45, 11, 1441–1445 [in Russian].
9. Madatov, R.S. [i dr.] (2010) Mekhanizm tokoprokhozhdeniia v monokristallakh tlinse 2 pri silnykh elektricheskikh poliakh [The mechanism of current flow in tlinse 2 single crystals under strong electric fields]. *Electronic Processing of Materials*. 5(265), 115–119 [in Russian].
10. Godzhaev, E.M., Orudzhhev, G.S., Kafarova, D.M. (2004) Zonnaia struktura i dielektricheskaia pronitsaemost soedineniia TlGaTe<sub>2</sub> [Band structure and dielectric constant of the TlGaTe<sub>2</sub> compound]. *Solid state physics*. 46, 5, 811–813 [in Russian].
11. Duman, S., Gurbulak, B. (2005) Urbach Tail and Optical Absorption in Layered Semiconductor TlGaSe<sub>2(1-x)</sub>S<sub>2x</sub> Single Crystals. *Phys. Scr.* 72, 1, 79–88 [in English].
12. Grigas, J., Talik, E., Adamiec, M. [et al.] (2007) XPS and Electronic Structure of TlInSe<sub>2</sub> Crystals. *Lith. J. Phys.* 47, 1, 87–95 [in English].
13. Samedov, S.R., Baykan, O., Gulubayov, A. (2004) Energy Spectra of the Local States in the Forbidden Gap of Monoclinic TlInS<sub>2x</sub>Se<sub>2(1-x)</sub> Crystals. *Int. J. Infrared Millimeter Waves*. 25, 5, 735–747 [in English].
14. Khyzhun, O.Y., Bekenev, V.L., Atuchin, V.V. [et al.] (2013) Electronic Properties of ZnWO<sub>4</sub> Based on ab initio FP-LAPW Band-Structure Calculations and X-ray Spectroscopy Data. *Mater. Chem. Phys.* 140, 2–3, 588–595 [in English].
15. Bakhyshov, A.E., Lebedev, A.A., Khalafov, Z.D., Iakobson, M.A. (1978) Zavisimost opticheskikh i fotoelektricheskikh svoistv ot sostava tverdykh rastvorov TlGaS<sub>x</sub>Se<sub>2-x</sub> [Dependence of optical and photoelectric properties on the composition of solid solutions TlGaS<sub>x</sub>Se<sub>2-x</sub>]. *Физика и техника полупроводников*. 12, 3, 580–585 [in Russian].
16. Grivickas, V., Bikbajevs, V., Grivickas, P. (2006) Indirect Absorption Edge of TlGaSe<sub>2</sub> Crystals. *Phys. Status Solidi B*. 243, 5, R31–R33 [in English].
17. Karabulut, O., Parlak, M., Mamedov, G.M. (2007) Structural and Electrical Properties of TlGa(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub> Mixed Crystals. *J. Alloys Compd.* 429, 1–2, 50–55 [in English].
18. Kashida, S., Yanadori, Y., Otaki, Y. [et al.] (2006) Electronic Structure of Ternary Thallium Chalcogenide Compounds. *Phys. Status Solidi A*. 203, 11, 2666–2669 [in English].
19. Kerimova, E.M., Mustafaeva, S.N., Kerimov, R.N., Gadzhieva, G.A. (1999) Foto- i rentgenoprovodimost tverdykh rastvorov (TlGaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(TlInSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> [Photo- and X-ray conductivity of solid solutions (TlGaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(TlInSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub>]. *Inorganic Materials*. 35, 11, 1313–1314 [in Russian].
20. Kityk, I.V., Myronchuk, H.L., Zamuruieva, O.V., Parasiuk, O.V., Martyniuk, O.S. (2015) Doslidzhennia spektralnogo rozpodilu koefitsiienta pohlynannia monokrystalu Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (x=0,1; 0,2) [Investigation of the spectral distribution of the absorption coefficient of the single crystal Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (x=0,1; 0,2)]. *Lesia Ukrainka Eastern European National University Scientific Bulletin. Series: Physical Sciences*. 10(311), 27–33 [in Ukrainian].
21. Abdinbekov, S.S., Guseinov, G.D. (1986) Physico-Chemical Investigation of TlInSe<sub>2</sub>–TlGaTe<sub>2</sub>. *Bulletin de la Societe Chimique de France*. 3, 355–357 [in English].
22. Zamurueva, O.V., Myronchuk, G.L., Lakshminarayana, G., Parasyuk, O.V., Piskach, L.V., Fedorchuk, A.O., AlZayed, N.S., El-Naggar, A.M., Kityk, I.V. (2014) Structural and Optical Features of Novel Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> Chalcogenide Crystals. *Opt. Mater.* 37, 614–620 [in English].
23. Myronchuk, G.L., Zamurueva, O.V., Ožga, K. [et al.] (2015) Photoinduced Optical Properties of Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> Single Crystals. *Arch. Metall. Mater.* 60, 2, 1051–1055 [in English].
24. Myronchuk, G.L., Zamurueva, O.V., Parasyuk, O.V. [et al.] (2014) Structural and Optical Properties of Novel Optoelectronic Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> Single Crystals. *J. Mater. Sci. – Mater. Electron.* 25, 7, 3226–3232 [in English].
25. Zamurueva, O.V., Myronchuk, G.L., Ožga, K. [et al.] (2015) Transport Phenomena in Single Crystals Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (x=0.1, 0.2). *Arch. Metall. Mater.* 60, 3, 2025–2028 [in English].
26. Godzhaev, E.M., Allakhyarov, E.A., Khalilova, Kh.S., Suleimanova, A.M. (2003) Transport Properties of TlInSe<sub>2</sub> {Ln} (Ln = Eu, Sm, Yb). *Inorg. Mater.* 39, 7, 676–679 [in English].
27. Mott, N. (1969) *Electrons in disordered structures*. Moscow: Mir [in Russian].
28. Pankov, Zh. (1973) *Optical processes in semiconductors*. Moscow: Mir [in Russian].
29. Pankratov, O.A., Volkov, B.A., Osipov, V.V. (1980) Perestroika defektov i dolgovremennye relaksatsii neravnovesnykh nositelei v uzkozonnykh poluprovodnikakh [Defect rearrangement and long-term relaxation of nonequilibrium carriers in narrow-band semiconductors]. *Semiconductor physics and technology*. 14, 7, 1387–1389 [in Russian].