

**Electro-physical properties of the compounds $\text{CaInSe}_2(\text{Te}_2)$ and $\text{CaGaSe}_2(\text{Te}_2)$
Yagubov N.¹, Mamedova S.², Velidzhanova L.³, Pirverdiyeva N.⁴
(Republic of Azerbaijan)**

**Электрофизические свойства соединений $\text{CaInSe}_2(\text{Te}_2)$ и $\text{CaGaSe}_2(\text{Te}_2)$
Ягубов Н. И.¹, Мамедова С. Г.², Велиджанова Л. А.³, Пирвердиева Н. Р.⁴
(Азербайджанская Республика)**

¹Ягубов Наги Ибрагим оглы / Yagubov Nagi - кандидат химических наук, доцент;

²Мамедова Саба Гусейнхан / Mamedova Saba - кандидат химических наук, старший преподаватель;

³Велиджанова Лейла Аловсат / Velidzhanova Leyla – магистр,
кафедра общей и неорганической химии;

⁴Пирвердиева Назрин Рафаил / Pirverdiyeva Nazrin - бакалавр,
химический факультет,

Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджанская Республика

Аннотация: методами ДТА, РФА, МСА, а также путем измерения микротвердости и определения плотности, исследован характер взаимодействия системы $\text{CaSe-InSe}(\text{Te})$, $\text{CaSe-GaSe}(\text{Te})$ и построена их T-X фазовая диаграмма. Изучены температурные зависимости электропроводности, люкс-амперные характеристики, фотоэлектрические свойства монокристаллов соединений $\text{CaGaSe}_2(\text{Te}_2)$, $\text{CaInSe}_2(\text{Te}_2)$. Вычислена ширина запрещенной зоны этих кристаллов и параметры кристаллической решетки. Установлено, что фоточувствительность тройных соединений $\text{CaInSe}_2(\text{Te}_2)$ больше, чем фоточувствительность соединений $\text{CaGaSe}_2(\text{Te}_2)$.

Abstract: using DTA, XRD, ISA, as well as by measuring the microhardness and density determination investigated the nature of the interaction in $\text{CaSe}(\text{Te})\text{-InSe}(\text{Te})$ system (Te), $\text{CaSe}(\text{Te})\text{-GaSe}(\text{Te})$ and built their T-x phase diagram. The temperature dependence of the electrical, luxury-voltage characteristics of the photovoltaic properties of single crystals of compound $\text{CaGaSe}_2(\text{Te}_2)$, $\text{CaInSe}_2(\text{Te}_2)$. Calculated bandgap of the crystal lattice parameters and It was found that the photosensitivity of the ternary compounds $\text{CaInSe}_2(\text{Te}_2)$, more than the photosensitivity $\text{CaGaSe}_2(\text{Te}_2)$ compounds.

Ключевые слова: полупроводник, люминесценция, фотопроводимость, квазибинарный твердый раствор, микротвердость.

Keywords: semiconductor, luminescence, photoconductivity, pseudo binary, solid solution, micro hardness.

Халькогениды кальция, а также полученные на их основе тройные фазы относятся к перспективным веществам для разработки люминесцентных и фотоэлектрических материалов [1-3]. Халькогениды индия и на его основе твердые растворы проявляют фоточувствительные свойства [4]. При взаимодействии халькогенидов щелочноземельных металлов с халькогенидами галлия и индия, образуются трехкомпонентные соединения и твердые растворы, которые должны сохранять свойства исходных бинарных соединений, и при этом обладать более ярко выраженными функциональными свойствами.

Бинарные соединения $\text{CaSe}(\text{Te})$, $\text{InSe}(\text{Te})$, $\text{GaSe}(\text{Te})$ были получены нами из соответствующих элементов. Сплавы системы $\text{CaSe}(\text{Te})\text{-InSe}(\text{Te})$ были получены при взаимодействии бинарных соединений $\text{CaSe}(\text{Te})$ с $\text{GaSe}(\text{Te})$ и $\text{InSe}(\text{Te})$ при температуре 1100-1200⁰К в вакуумированных запаянных двойных кварцевых ампулах в течение 4-5 часов. Полученные сплавы подвергли гомогенизирующему отжигу при температуре 900⁰К для сплавов $\text{CaSe}(\text{Te})\text{-InSe}(\text{Te})$, 1000⁰К для сплавов $\text{CaSe}(\text{Te})\text{-GaSe}(\text{Te})$ в течение 200 часов. Для установления индивидуальности данных соединений мы использовали метод физико-химического анализа (микроструктурный анализ (МСА), измерение микротвердости, дифференциально-термический анализ (ДТА), рентгенофазовый анализ (РФА), количественно-спектральный анализ и химический анализ). Измерение микротвердости проводилось на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузках, выбранных в результате изучения их микротвердости для каждой фазы. Микроструктуру сплавов изучали на микроскопе МИМ-8. Шлифы сплавов травили смесью $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{O}_2=1:1$. Дифференциально-термический анализ осуществляли на низкочастотном терморегистраторе Термоскан-2, со скоростью нагревания 2 град./мин. Рентгенофазовый анализ был проведен на дифрактометре ДРОН-3М (фильтр $\text{CuK}\alpha$ -излучение).

Методами ДТА, МСА, РФА, а также путем измерения микротвердости и определения плотности сплавов, исследована система $\text{CaSe}(\text{Te})\text{-InSe}(\text{Te})$ и построена диаграмма состояния этой системы. Диаграмма состояния системы $\text{GaSe}(\text{Te})\text{-CaSe}(\text{Te})$ и $\text{InSe}(\text{Te})\text{-CaSe}(\text{Te})$ квазибинарная и в системе с соотношением 1:1 образуется инконгруэнтное соединение типа $\text{CaGaSe}_2(\text{Te}_2)$, $\text{CaInSe}_2(\text{Te}_2)$. Изучены температурные зависимости электропроводности, люкс-амперные характеристики, фотоэлектрические свойства монокристаллов соединений $\text{CaGaSe}_2(\text{Te}_2)$, $\text{CaInSe}_2(\text{Te}_2)$. Измерена температурная зависимость электропроводности соединений $\text{CaGaSe}_2(1)$, $\text{CaGaTe}_2(2)$ и CaInTe_2 (рис. 2.) Вычислена ширина запрещенной зоны этих кристаллов. Была изучена зависимость фототока от длины волны сплава состава CaGaSe_2 , CaGaTe_2 , CaInSe_2 и CaInTe_2 . Фотопроводимость этих соединений проводилось в условиях модуляции интенсивности возбуждающего монохроматического луча, использованное время продолжительности

импульса светового луча соответствующей частоты модуляции 85Гц было намного больше, чем времени генерации и рекомбинации стационарного тока.

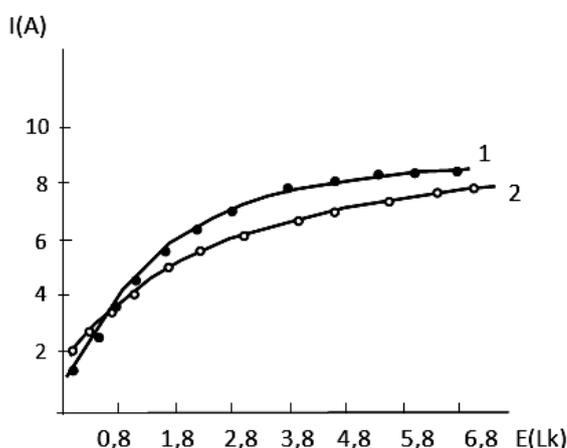


Рис. 1. Люкс-Амперная зависимость соединений $\text{CaInSe}_2(1)$ и $\text{CaInTe}_2(2)$

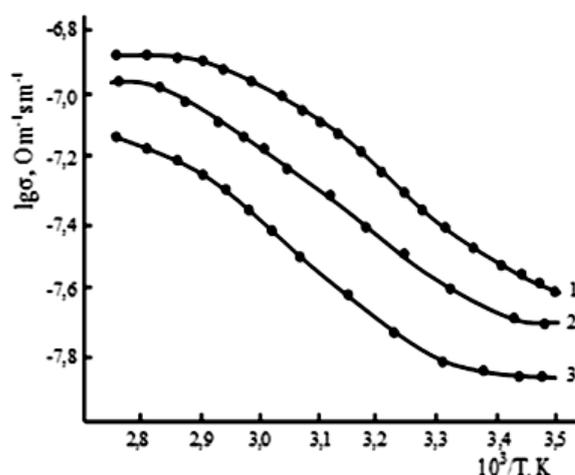


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности соединений $\text{CaGaSe}_2(1)$, $\text{CaGaTe}_2(2)$ и $\text{CaInTe}_2(3)$

После детектирования переменного фототока приборами, спектр фототока регистрируется прибором в виде непрерывной кривой в шкале, взятой в относительных единицах. В дальнейшем этот спектр был построен заново на основании расчетов значений тока, приведенных к единому кванту. Для исследования результатов спектр фотопроводимости был исследован в образцах с сильным сопротивлением, в поле $E=350\text{В/см}$. Фоточувствительность образца начинается от $0,35\text{эВ}$ энергии нисходящего кванта. Но при 10эВ спектр начинается при низких значениях энергии окружающего кванта, соответствующего различной области поглощения. Таким образом, в первом случае наблюдается выключение тока явной фотопроводимости. Это можно объяснить заполнением явных уровней под действием электрического поля. В интервале $0,85-1,7\text{эВ}$ фототок на первом спектре меньше, чем на втором, это же объясняется уменьшением заряда носителей тока в сильных электрических полях. Продолжительности жизни не находящихся в равновесии носителей тока $\text{CaGaSe}_2(\text{Te}_2)$ и $\text{CaInSe}_2(\text{Te}_2)$ соединений определяются во время изучения фототока при «световом ударе» и возбуждения света посредством импульсов. А механизмы рекомбинации определяются во время исследования люкс-амперной характеристики CaGaSe_2 , CaGaTe_2 и CaInSe_2 , CaInTe_2 соединений. Релаксация фотопроводимости происходит центрами медленной и быстрой рекомбинации. Отношение сопротивления темного тока на сопротивления фототока соответствует (при 100лк освежения) $R_T/R_c=64(\text{CaInSe}_2)$; $R_T/R_c=57(\text{CaInTe}_2)$. На рис. 1 дана люкс-амперная зависимость $\text{CaInSe}_2(1)$ и $\text{CaInTe}_2(2)$ соединений.

Тройные соединения $\text{CaGaSe}_2(\text{Te}_2)$ проявляют интенсивные люминесцирующие свойства. А при добавлении $0,1-0,5\text{моль\%}$ редкоземельных элементов (Eu, Ce, Gd, Th, Sm, Nd) в сплав CaGaSe_2 , CaGaTe_2 эффективность люминесценции увеличивается в 4-6 раз. Установлено, что соединения CaInSe_2 , CaInTe_2 проявляют сильные фоточувствительные свойства, а соединения CaGaSe_2 , CaGaTe_2 проявляют люминесцентные свойства.

Литература

1. Bredol M., Dieckhoff H. S. Materials for Powder-Based AC-Electroluminescence // Materials, 2010. 3. 1353-1374.
2. Chartier C., Barthou C., Benalloul P., Chenot S., Frigerio J. M. Structural and luminescent properties of green emitting SrGa_2S_4 : Eu thin films prepared by RF-sputtering // J. Cryst. Growth, 2003. V. 256, 305-316.
3. Charter C., Jabbarov R., Jouanne M., Morhange J.-F., Barthou C., Trigerio J.-M., Tagiev B. and Gambarov E. Raman investigation of orthorhombic $\text{M}^{\text{II}}\text{Ga}_2(\text{S,Se})_4$ compounds // J. Phys. Condens. Matter., 2002. V. 14. P. 13693 – 13703.
4. Медведева З. С., Гулиев Т. Н. Селениды индия // Журн. неорганической химии, 1965. Т. 1. № 12. С. 2128-2133.