

УДК 621.315.592

Г. Є. Давидюк – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики твердого тіла та інформаційно-вимірювальних технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;

Г. Л. Мирончук – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики твердого тіла та інформаційно-вимірювальних технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;

О. В. Парасюк – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

О. М. Юрченко – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

С. П. Данильчук – аспірант кафедри фізики твердого тіла та інформаційно-вимірювальних технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;

І. А. Левчук – магістрант кафедри фізики твердого тіла та інформаційно-вимірювальних технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки

Особливості фотолюмінесценції монокристалів тетрарної сполуки AgGaGeS_4

Роботу виконано на кафедрі фізики твердого тіла та інформаційно-вимірювальних технологій та на кафедрі неорганічної та фізичної хімії ВНУ ім. Лесі Українки

Розвиток сфери комунікаційного зв'язку в області систем управління і новітніх технологій у різних галузях промисловості і виробництва зумовлює потребу одержання дешевих, анізотропних, кристалічних фоточутливих сполук із регульованими параметрами і широкими вікнами пропускання світла, які можуть бути перспективними матеріалами оптоелектроніки, нелінійної оптики тощо.

Як показали проведені в останні роки наукові дослідження, до таких матеріалів відносяться деякі багатокомпонентні сполуки. Завдяки низці фізичних властивостей особливо перспективними можуть виявитися халькогенідні фази, для яких аналогами є бінарні халькогеніди групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$.

У роботі досліджено оптичні та фотоелектричні властивості маловивченої тетрарної монокристалічної сульфідної сполуки AgGaGeS_4 .

Показано, що халькогенідні матеріали даного типу є фоточутливими широкозонними ($E_g \approx 2,8$ eV при $T = 300$ K) напівпровідниками, спектр люмінесценції яких лежить у видимій області електромагнітного випромінювання ($\lambda_m \approx 700 - 735$ nm). На основі дослідження температурної залежності інтенсивності випромінювання в максимумі спектрального розподілу фотолюмінесценції пропонується модель центрів випромінювання, за які при низьких температурах ($T \approx 80-180$ K) відповідальні донорно-акцепторні пари. Встановлено енергетичне положення в забороненій зоні сполуки компонент пари, висловлюється припущення щодо природи донора і акцептора, які входять у склад пари. При високих температурах ($T > 180-200$ K) механізм випромінювання набуває характеру рекомбінаційної люмінесценції.

Ключові слова: тетрарні алмазоподібні халькогенідні сполуки, люмінесценція, центри випромінювання.

Давидюк Г. Є., Мирончук Г. Л., Парасюк О. В., Юрченко О. М., Данильчук С. П., Левчук І. А. Особенности фотолюминесценции монокристаллов тетрарного соединения AgGaGeS_4 . Развитие коммуникационных систем связи и управления в различных областях производства на этапе современных инновационных преобразований выдвигает необходимость получения дешевых, фоточувствительных кристаллических соединений с регулируемыми параметрами и с широкими спектральными окнами пропускания света, которые могут быть перспективными материалами оптоэлектроники, нелинейной оптики, дополняющие по своим возможностям существующую материальную базу современных электронных приборов. Как показали недавние научные исследования, к таким материалам относятся некоторые многокомпонентные соединения. В силу целого ряда физических свойств особенно перспективными в этом отношении могут быть халькогенидные алмазоподобные фазы, для которых аналогами являются бинарные халькогениды группы $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$.

В работе исследовались оптические и фотоэлектрические свойства малоизученного тетраэричного монокристаллического сульфидного соединения $AgGaGeS_4$. Показано, что оно относится к фоточувствительным широкозонным ($E_g \approx 2,8$ eV при $T = 300$ K) полупроводникам, спектр люминесценции которого находится в видимой области электромагнитного излучения ($\lambda_m \approx 700 - 735$ нм). На основании исследования температурной зависимости интенсивности максимума излучения предлагается физическая модель центров излучения, за которые при низких температурах ($T \approx 80-180$ K) ответственны донорно-акцепторные пары. Определяется энергетическое положение в запрещенной зоне соединения составляющих компонент пары, делается предположение о природе донора и акцептора, которые входят в состав пары. При высоких температурах ($T > 180-200$ K) механизм излучения приобретает характер рекомбинационной люминесценции.

Ключевые слова: тетраэричные алмазоподобные халькогенидные соединения, люминесценция, центры излучения.

Davidyuk G. Ye., Myronchuk G. L., Parasyuk O. V., Yurchenko O. N., Danylchuk S. P., Levchuk I. A. Features of the Photoluminescence of of Tetrarary Compounds $AgGaGeS_4$ Single Crystals. The optical and photoelectric properties of the poorly studied quaternary monocrystalline compound $AgGaGeS_4$ have been investigated in the present work. It is shown that it belongs to a photosensitive wide-band ($E_g \approx 2,8$ eV at $T = 300$ K) semiconductors with the luminescence in the visible region of electromagnetic spectrum (700–735 nm). From the study of the temperature dependence of the intensity maxima of radiation it has been ascertained, that donor-acceptor pairs are responsible for the emission centers at low temperatures ($T \approx 80-180$ K). The energy position of the pair components has been determined and the hypothes about their nature has been made. At high temperatures ($T > 180-200$ K) the radiation mechanism acquires features of the recombination luminescence.

Key words: Diamond-like chalcogenide, quaternary compounds, luminescence, radiation centers.

Постановка наукової проблеми та її значення. Розробка новітньої інноваційної технології в сфері промислового виробництва вимагає розширення функціональних можливостей сучасної електронної, оптоелектронної техніки й нелінійної оптики, яке можна здійснити на основі використання нових базових матеріалів. Як показали останні дослідження, до таких перспективних, дешевих матеріалів з прогнозованими параметрами належать багатоконпонентні халькогенідні сполуки, зокрема маловивчена тетраэрична алмазоподібна сполука $AgGaGeS_4$ [2, 3].

У роботі досліджено спектри фотолюмінесценції тетраэричного монокристалічного сульфїда $AgGaGeS_4$, одержаного в технологічній лабораторії хімічного факультету ВНУ імені Лесі Українки [8]. Маючи нижчу, ніж кубічні структури, симетрію, сполука $AgGaGeS_4$ володіє значним двоприменезаломленням, протяжною спектральною областю пропускання світла, має високу променеву міцність, що робить її перспективним матеріалом оптоелектроніки й нелінійної оптики.

Низка важливих параметрів монокристалу $AgGaGeS_4$ залишається малодослідженою, до таких належить фотолюмінесценція (ФЛ) й ін.

Мета наукової розвідки – дослідити спектри фотолюмінесценції монокристалу $AgGaGeS_4$ і температурну залежність параметрів люмінесцентного випромінювання світла.

Завдання: на основі особливостей спектрів ФЛ встановити механізм випромінювання світла центрами фотолюмінесценції і природу дефектів відповідальних за це випромінювання.

Методика і техніка фізичного експерименту. Для дослідження виготовлялися плоско-паралельні зразки з відполірованими поверхнями оптичної якості. Збудження ФЛ здійснювалося N_2 -лазером (довжиною хвилі $\lambda = 331$ нм). Роль спектрального приладу виконував монохроматор МДР-206. Запис спектрів ФЛ здійснювався в автоматичному режимі з використанням аналого-цифрового перетворювача і спеціальної комп'ютерної програми з виведенням результатів аналізу спектрів на записувальний пристрій. При вимірюванні зразки містилися в спеціальному азотному кріостаті з регульованою температурою. Датчиками сигналу слугували фотоприймачі, виготовлені на базі кремнію або PbS (залежно від спектрального діапазону).

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Алмазоподібна тетраэрична монокристалічна сполука $AgGaGeS_4$ (просторова група $Fdd2$) [2, 3] належить до дефектних широкозонних напівпровідників p -типу провідності. Наявність стехіометричних вакансій срібла V_{Ag} в кристалографічній позиції $16b$, яка заповнюється атомами Ag , і статистичне заповнення вузлів катіонної підґратки атомами Ga і Ge [8] веде до появи випадкового електричного поля, що порушує періодичність потенціальної енергії електрона в кристалічній ґратці і наближає сполуку $AgGaGeS_4$ до неупорядкованих систем. Останнє проявляється в спектрах

поглинання світла, які описуються правилом Урбаха в області фундаментальних переходів, що свідчить про участь хвостів щільності станів, обумовлених порушенням далекого порядку, у формуванні оптичних переходів на краю смуги власного поглинання (КП).

Монокристал $AgGaGeS_4$ належать до фоточутливих напівпровідників з максимальною фоточутливістю в області власної ($\lambda_1 \approx 435\text{ нм}$) та домішкової ($\lambda_2 \approx 608\text{ нм}$) фотопровідності відповідно, а також є люмінофором із найбільш інтенсивним випромінюванням у жовто-оранжевій і червоній частині електромагнітного спектра, яке залежить від довжини хвилі збуджуючого світла.

На рисунку 1 представлено спектральні криві фотолюмінесценції монокристала тетравної сполуки $AgGaGeS_4$ при збудженні світлом N_2 -лазера ($\lambda_s = 337\text{ нм}$), енергія квантів якого більша ширини забороненої зони кристала ($E_g \approx 2,8\text{ eV}$ при $T \approx 300\text{ K}$ і $E_g \approx 3,0\text{ eV}$ при $T \approx 80\text{ K}$) (власне збудження).

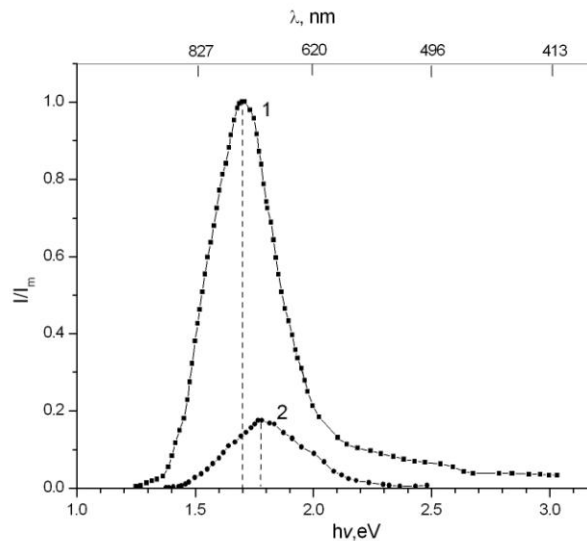


Рис. 1. Спектри фотолюмінесценції монокристала тетравної сполуки $AgGaGeS_4$ при збудженні N_2 -лазером ($\lambda = 337\text{ нм}$): 1–80 K, 2–290 K

Як видно із рисунка 1, спектральні криві випромінювання в області максимуму близькі по формі до Гаусових кривих з напівшириною $\delta \approx 150\text{ нм}$ ($\sim 0,36\text{ eV}$), яка дещо більша такої ($\delta \approx 90\text{--}110\text{ нм}$) в смугах фотолюмінесценції монокристалів CdS [5; 6], що вважаються аналогами $AgGaGeS_4$ [3]. Особливістю спектрів ФЛ сполуки $AgGaGeS_4$ є зменшення інтенсивності випромінювання в максимумі смуги зі збільшенням температури зразка і його зміщення в короткохвильову область із $\lambda_{1\text{max}} \approx 735\text{ нм}$ до $\lambda_{2\text{max}} \approx 700\text{ нм}$ ($\Delta E \approx 0,10\text{ eV}$) при нагріванні від 80 до 290 K.

Зміщення максимуму ФЛ в короткохвильову область спектральної кривої при підвищенні температури люмінофора відомий в літературі факт, який спостерігається, наприклад, для зеленої смуги люмінесценції в монокристалах CdS [5; 9].

Більшість авторів особливості зеленої ФЛ в CdS зв'язують із моделлю донорно-акцепторних пар (Д-А-пар), за які відповідають дефекти структури [9]. Тому ми вважаємо, що за центри червоної люмінесценції з $\lambda_{\text{max}} \approx 700\text{--}735\text{ нм}$ з подібними особливостями в сполуці $AgGaGeS_4$ також відповідальні донорно-акцепторні пари, в склад яких входять мілкі донори і глибокі акцептори дефектної природи. В області низьких температур і, відповідно, малій ймовірності термоіонізації електрона з донора в зону провідності електрони і дірки, утворені в зонах при зонно-зонному збудженні, будуть захоплюватися донором і акцептором пари з наступною рекомбінацією і випромінюванням низькоенергетичного кванта світла з $\lambda_{1\text{max}} \approx 735\text{ нм}$ (рис. 1, крива 1 і рис. 2a).

При підвищенні температури внаслідок зростання Больцманівського фактору $\exp(-E_D/kT)$ збільшується ймовірність звільнення електрона із донора і процес рекомбінації невривноважних носіїв заряду набуває характеру рекомбінаційної люмінесценції вільного електрона з зони провідності з діркою, захопленою з валентної зони акцептором, що входить до складу пари – випромінюється високоенергетичний квант світла з $\lambda_{2\text{max}} \approx 700\text{ нм}$ (рис. 1, крива 2 і рис. 2 b). Енергія високоенергетичних квантів ФЛ засвідчує, що положення акцепторного рівня, відповідального за люмінесценцію,

знаходиться глибоко в забороненій зоні ($E_A \approx E_V + 1,07 \text{ eV}$), що виключає термоіонізацію дірок із цих центрів. За різницею енергій високоенергетичного й низькоенергетичного квантів ФЛ можна оцінити енергетичне положення донора в забороненій зоні, воно виявилось рівним $E_D \approx E_C - 0,1 \text{ eV}$.

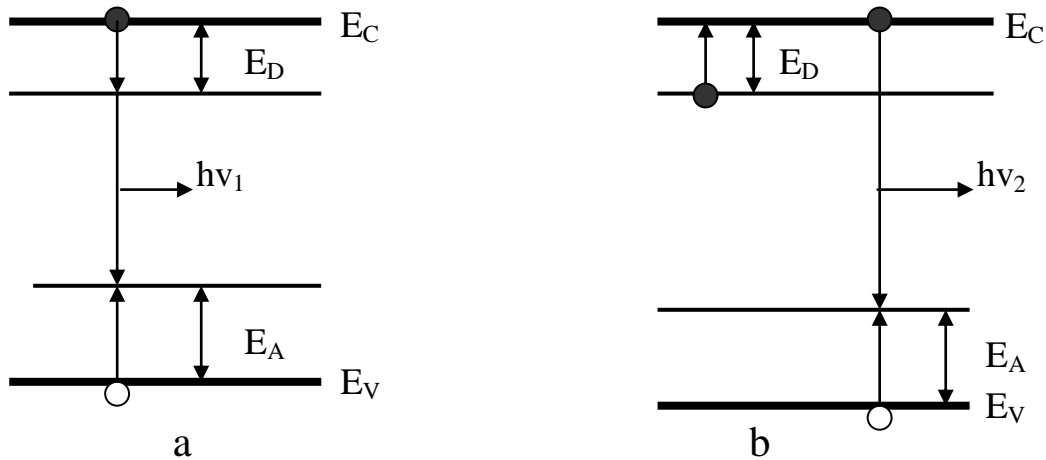


Рис. 2. Модель центрів люмінесценції і механізмів випромінювальної рекомбінації в монокристалі AgGaGeS_4 при: a-80 K, b-290 K

Температурне гашення фотолюмінесценції очевидно пояснюється тим, що з підвищенням температури зменшується роль рекомбінаційного каналу нерівноважних носіїв заряду через донорно-акцепторні пари внаслідок збільшення ймовірності термоіонізації донорів. При цьому збільшується час життя вільних електронів у зоні провідності і, відповідно, відбувається перерозподіл рекомбінаційного потоку з центрів випромінювальної рекомбінації на центри безвипромінювальної рекомбінації, які зазвичай мають дефектну природу [5]. Висока дефектність сполуки AgGaGeS_4 підтверджується спектральною залежністю коефіцієнта поглинання світла в області КП (розглядалося вище). Частина нерівноважних електронів випромінювально рекомбінують із дірками, захопленими акцептором, що зумовлює поряд зі зменшенням інтенсивності ФЛ (при збільшенні температури зразка) зміщенням її максимуму в короткохвильову область (рис. 2 б).

Зростання часу життя нерівноважних носіїв заряду в AgGaGeS_4 з підвищенням температури (внаслідок виключення каналу донорно-акцепторної рекомбінації) добре узгоджується зі зростанням фоточутливості кристала в області власної і домішкової фотопровідності (рис. 3). При цьому слід зазначити, що сама фоточутливість зразків внаслідок високої концентрації дефектів, які відіграють роль центрів рекомбінації, невелика. Кратність зміни питомої електропровідності ($K = \sigma_c / \sigma_T$) кристала AgGaGeS_4 при засвітці білим світлом освітленістю $\sim 10^2 \text{ Вт/см}^2$ становить $\sim 4\text{--}5$ при $T \approx 250\text{--}270 \text{ K}$.

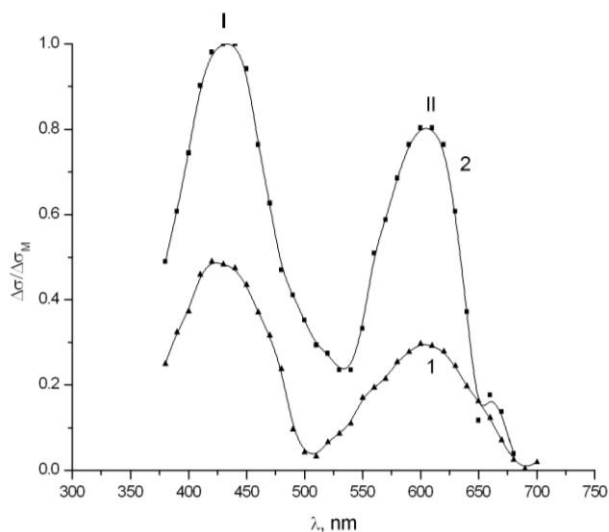


Рис. 3. Спектральний розподіл питомої фотопровідності ($\Delta\sigma$) монокристала $AgGaGeS_4$ при температурах: 1–200 K, 2–250 K

Криві нормовані до максимуму власної фотопровідності (I) при $T=250$ K; $\Delta\sigma = \sigma_C - \sigma_T$, де σ_C і σ_T – питомі електропровідності на світлі і в темноті відповідно.

Ймовірність випромінювальної рекомбінації електронів з дірками, захопленими глибокими акцепторами (ω_a), не залежить від температури [4] (вона визначається концентрацією електронів на донорах Д-А пар). Ймовірність безвипромінювальних переходів, які зумовлюють температурне гашення фотолюмінесценції, зв'язане з термозбудженням електронів з донора Д-А пар у зону провідності з наступним захопленням, в основному, глибокими центрами безвипромінювальної рекомбінації. Вона визначається Больцманівським фактором $\omega_s = \omega_0 \cdot \exp(-E_D/kT)$. Термоіонізацією дірок із глибоких центрів можна знехтувати.

Під квантовим виходом фотолюмінесценції розуміють: $K = N_e/N_n(I)$, де N_e – кількість квантів, які випромінюються, N_n – повна кількість поглинутих квантів від джерела збудження люмінесценції. Якщо вважати, що кожен поглинутий квант породжує один випромінювальний або безвипромінювальний перехід, то $N_n \sim \omega_e + \omega_s$, при цьому $N_e \sim \omega_e \cdot I$ (інтенсивність ФЛ). При низьких температурах за малої ймовірності безвипромінювальних переходів $\omega_s \ll \omega_e$ можна вважати, що всі переходи є випромінювальними переходами. У такому разі: $N_n \sim \omega_e + \omega_s \sim I_0$ (I_0 – інтенсивність люмінесценції при низькій температурі). Міркування, ідентичні з нашими, використовуються багатьма авторами для встановлення механізмів рекомбінаційних переходів у кристалофосфорах групи $A^{II}B^{VI}$ [2]. На основі сказаного вище (враховуючи формулу (1)) можна записати:

$$K \approx \frac{I}{I_0} \approx \frac{\omega_e}{\omega_e + \omega_s}, \text{ або } \frac{I}{I_0} \approx \frac{\omega_e}{\omega_e + \omega_0 \cdot \exp(-E_D/kT)} \quad (2)$$

де $\omega_0 \approx const$ – деякий коефіцієнт.

В області високих температур, коли має місце температурне гашення фотолюмінесценції $\omega_s \gg \omega_e$, рівняння (2) має такий вигляд:

$$\frac{I}{I_0} \approx \frac{\omega_e}{\omega_s}, \text{ або } \frac{I}{I_0} \approx \frac{1}{q \cdot \exp(-E_D/kT)} \quad (3)$$

де $q = \frac{\omega_0}{\omega_e} \approx const$.

Прологарифмувавши рівняння (3), одержимо:

$$\ln \frac{I}{I_0} \approx \ln \frac{1}{q} + \frac{E_D}{k} \cdot \frac{1}{T} \quad (4)$$

Запишемо рівняння (4) в дещо іншому вигляді, врахувавши, що $\ln x = 2.3 \lg x$:

$$\lg \frac{I}{I_0} \approx \lg \frac{1}{q} + \frac{E_D}{2.3 \cdot 10^3 k} \cdot \frac{10^3}{T} \quad (5)$$

Як видно із (5), у напівлогарифмічних координатах ($\lg \frac{I}{I_0} - \frac{10^3}{T}$) рівняння (5) має лінійний характер, із якого можна визначити значення E_D . На рисунку 4 представлено залежність $\lg \frac{I}{I_0}$ від $\frac{10^3}{T}$ для зразків $AgGaGe_4$. Як видно з цього рисунка, при $T > 180$ K (в області температур I) графік залежності має добре виражений лінійний характер, що свідчить про виконання співвідношення (5). В області високих $T(I)$ визначене на лінійній ділянці кривої значення E_D виявилось рівним $\sim 0,1$ eV, що збігається із значенням E_D визначеним із зсуву максимуму ФЛ при збільшенні температури зразка.

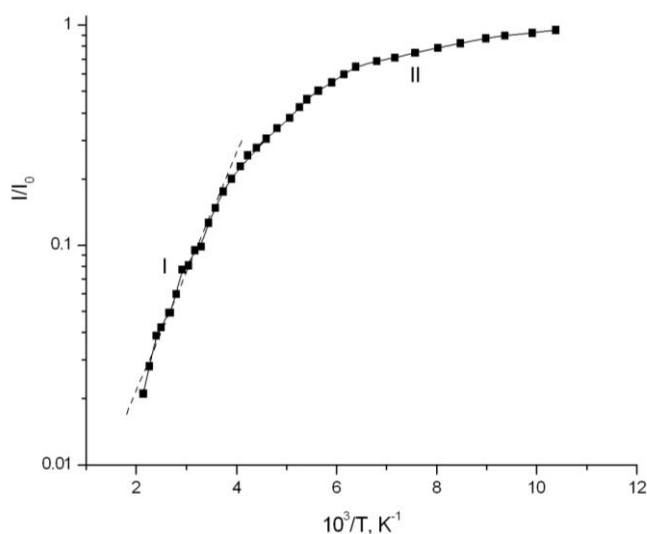


Рис. 4. Температурна залежність відносної інтенсивності фотолюмінесценції в максимумі випромінювання монокристалу $AgGaGeS_4$: I_0 – інтенсивність фотолюмінесценції при низькій температурі ($\sim 80K$). Збудження здійснювалося N_2 -лазером ($\lambda_s = 337\text{ нм}$) із постійною інтенсивністю у всій області температур

Деяке температурне гашення ФЛ спостерігається в області низьких температур $T < 180\text{ K}$ (рис. 4, область II). Ми вважаємо, що воно може бути зумовлене дефектністю монокристалу $AgGaGeS_4$, в якому концентрація стехіометричних вакансій V_{Ag} згідно з рентгеноструктурним аналізом досягає значення $\sim 10^{21}\text{ см}^{-3}$ і має місце статистичний розподіл по вузлах катіонної підґратки атомів Ga і Ge , крім того, існують інші структурні дефекти технологічного походження. У таких системах виникає модуляція країв дозволених зон, зумовлена випадковим електричним полем дефектів, і, відповідно, з'являються хвости щільності локалізованих станів, які примикають до країв зон [11].

Енергія активації E_D в неупорядкованих напівпровідниках очевидно визначається енергією переходу електрона з донора на рівень, який розділяє локалізовані й нелокалізовані стани зони провідності (рівень протікання E_0) [7].

При невисоких температурах, коли ймовірність термозбудження електронів із донора на E_0 зменшується, зростає роль переходів електронів із донора на локалізовані стани в хвості зони провідності. Переміщуючись за рахунок стрибків і тунелювання по локалізованих станах (стрибкова провідність), вони рекомбінують з дірками на різних центрах, зменшуючи таким чином ймовірність випромінювальної рекомбінації і, відповідно, інтенсивність донорно-акцепторної люмінесценції. Очевидно, чим більша температура, тим більше нерівноважних електронів, захоплених донорами пар будуть термозбуджуватися в хвості зони, які розміщено ближче до донорного рівня, зменшуючи інтенсивність люмінесценції.

З цим, на нашу думку, пов'язане розширення смуг люмінесценції, що спостерігається в сполуках $AgGaGeS_4$ (рис.1), у яких вона на 40–60нм більша, ніж в менш дефектних напівпровідниках CdS (зазначено вище).

Щодо природи дефектів відповідальних за центри люмінесценції, то на основі наших експериментальних результатів можна лише висунути припущення загального характеру. Оцінена згідно з енергетичним положенням максимуму червоної ФЛ енергія акцептора в донорно-акцепторній парі виявилася рівною $\sim 1,0\text{--}1,2\text{ eV}$, тобто близька до середини забороненої зони $AgGaGeS_4$. Як відомо [3] в CdS (аналога тетраарного алмазоподібного сульфіді) енергетичному рівню біля середини забороненої зони відповідає катіонна вакансія (V_{Cd} яка входить у склад інфрачервоного ($\sim 1,03\text{ мкм}$) і червоного ($\sim 720\text{ нм}$) центрів люмінесценції).

Тому можна припустити, що за люмінесценцію з максимумом випромінювання в області $\sim 700\text{--}735\text{ нм}$ у монокристалах $AgGaGeS_4$ відповідальні асоціативні донорно-акцепторні пари, роль

акцептора в яких виконує катіонна вакансія, найбільш ймовірно V_{Ag} (концентрація яких найбільша). Міlkими донорами в парі можуть бути міжвузлові атоми катіонної підґратки, або антиструктурні дефекти, наприклад, атом Ga у вузлі, який займають атоми Ag з меншою валентністю Ga_{Ag} , а також аніонна вакансія (V_S). Слід відзначити, що за ФЛ з 720 нм в CdS відповідальний комплекс $(V_S^+ - V_{Cd}^-)^0$ [5, 10].

Спектри випромінювання іншого характеру спостерігаються в монокристалах $AgGaGeS_4$ при збудженні світлом з енергією квантів меншою ширини забороненої зони тетравної сполуки (домішкове збудження). На рисунку 5 представлено спектри ФЛ монокристалів $AgGaGeS_4$ при збудженні світлом твердотілого лазера з $\lambda_3 = 532 \text{ нм} (2,33 \text{ eV})$

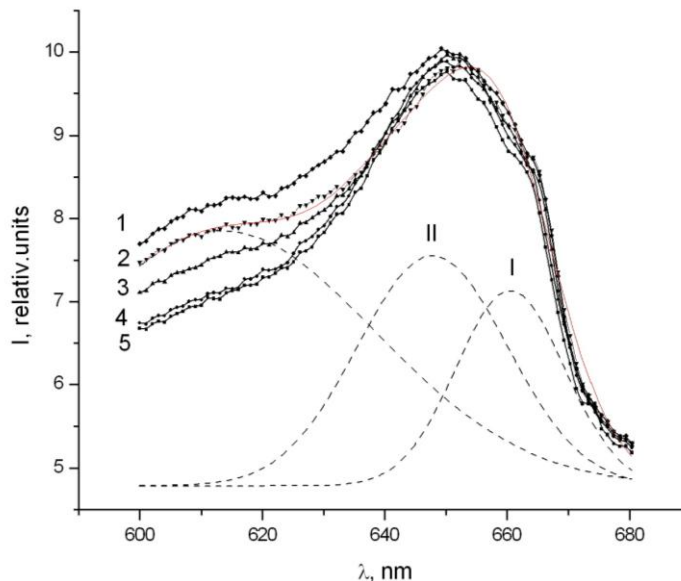


Рис. 5. Спектри фотолюмінесценції монокристала $AgGaGeS_4$ при збудженні світлом з $\lambda_3 = 532 \text{ нм}$ (з області домішкової фоторпровідності) при температурах: 1) $T = 100 \text{ K}$, 2) $T = 150 \text{ K}$, 3) $T = 200 \text{ K}$, 4) $T = 250 \text{ K}$, 5) $T = 300 \text{ K}$; (пунктиром представлено результат розкладу кривої 2 на гаусові складники)

Фотолюмінесценція монокристала $AgGaGeS_4$ (при збудженні домішковим світлом) описується складним спектральним розподілом інтенсивності випромінювання з розмитим максимумом не гаусової форми, який є очевидно суперпозицією, принаймні, двох максимумів (I і II) з $\lambda_{1\text{max}}^0 \approx 660 \text{ нм} (\sim 1,88 \text{ eV})$ і $\lambda_{2\text{max}}^0 \approx 647 \text{ нм} (\sim 1,90 \text{ eV})$, інтенсивність яких майже не залежить від температури. З короткохвильової сторони спектральної кривої фіксується широкий фон з максимумом в області $\lambda_\phi \approx 608 - 614 \text{ нм} (2,02 - 2,04 \text{ eV})$, який на відміну від інтенсивності максимумів I і II зменшується при підвищенні температури (рис. 5).

Різний характер спектральної залежності інтенсивності випромінювання при збудженні ФЛ власним (рис. 1) і домішковим (рис. 5) світлом можна пояснити, враховуючи, що при збудженні сильнопоглинаючим власним світлом збуджуються приповерхневі центри люмінесценції в шарі товщиною $d \approx \frac{I}{K}$ (K – коефіцієнт поглинання в області власних переходів – КП). При збудженні

слабопоглинаючим світлом домішкової області люмінесценція зумовлена структурними дефектами в об'ємі зразка. Різний характер спектрів ФЛ, збуджених світлом із різною довжиною хвилі, може свідчити про різну природу дефектних центрів, відповідальних за фотолюмінесценцію в приповерхневій області й об'ємі зразка. Як відомо, поверхня кристала є потужним стоком для різних дефектів з об'єму зразка і молекул навколишнього середовища. Такими легкомігрувальними дефектами [9], які можуть створювати підвищену концентрацію в приповерхневій області, є міжвузлові атоми (катіонної підґратки – донори). Утворюючи комплекси з катіонними вакансіями (акцепторами), вони можуть бути відповідальні за домінувальні фотоактивні центри (донорно-акцепторні пари) в приповерхневій

області зразка, що узгоджується з існуванням домінуючого максимуму ФЛ гаусової форми при збудженні світлом з області власного поглинання. Це не суперечить вищезазначеному припущенню про природу центрів ФЛ. Багатшим дефектним складом характеризується об'єм зразка, що проявляється в складності спектрального розподілу інтенсивності ФЛ (рис. 5).

Монокристал $AgGaGeS_4$ належить до нових найбільш перспективних нелінійних матеріалів, які можуть бути використані для перетворення частоти в межах середини УК-діапазону, зокрема як генератори другої гармоніки короткоімпульсних CO_2 -лазерів [2, 11–12]. Недосконалість технології одержання тетраарних сполук обумовлює їх високу і різну дефектність у різних частинах зразка (на поверхні та в об'ємі кристала), що створює деякі труднощі впровадження нелінійного кристала в якості базового матеріалу нелінійної оптики.

Слід відзначити, що концентрація приповерхневих дефектів залежить від якості обробки поверхні. Оскільки склад ефективних травників тетраарних сполук нам невідомий, то для обробки поверхні зразків використовували метод механічного шліфування алмазними пастами різної зернистості.

Щодо природи об'ємних фотоактивних центрів, то на основі проведених нами експериментів можна висунути лише певні припущення, які могли б пояснити особливості спектрів ФЛ при домішковому збудженні. Як видно із рисунка 5, піки ФЛ I і II і їх положення не залежить від температури зразка, що є однією із ознак внутрішньоцентрної люмінесценції, яка може існувати, якщо основний і збуджений енергетичні рівні центра лежать у забороненій зоні кристала на відстані $\Delta E > kT$ від країв дозволених зон. Механізм збудження і випромінювання таких центрів добре пояснюється на основі моделей потенціальних кривих [4].

Щодо природи широкого розмитого максимуму ФЛ з короткохвильової сторони спектральної кривої в області $\lambda_{\phi} \approx 608 - 614 \text{ нм}$ (інтенсивність якого залежить від температури), то можна припустити, що він зумовлений центром рекомбінаційної люмінесценції з енергетичним положенням (оціненим на основі енергії квантів випромінювання) біля краю валентної зони $E \approx E_v + 0,9 \text{ eV}$. Наявність максимуму домішкової фотопровідності у тій спектральній області, в якій знаходиться максимум ФЛ з λ_{ϕ} (рис. 3, максимум II), підтверджує висловлене припущення. Висока розмитість максимуму ФЛ обумовлена вкладом в механізм випромінювальної рекомбінації хвостів щільності електронних станів, зв'язаних із дефектністю кристала.

Висновки. Тетраарна халькогенідна сполука $AgGaGeS_4$ належить до високоомних напівпровідників p -типу провідності з шириною забороненої зони $E_g \approx 3,0 \text{ eV}$ (при $T \approx 300 \text{ K}$) і є перспективним матеріалом нелінійної оптики.

Маючи помітну фоточутливість і добре виражену люмінесценцію, спектральний розподіл якої залежить від енергії квантів збуджуючого світла, вона може використовуватися в інших областях електронної і оптоелектронної техніки з підвищеною радіаційною стійкістю.

Висока дефектність матеріалу зумовлена структурною особливістю кристалічної ґратки монокристала $AgGaGeS_4$ і недосконалістю технології його одержання, що знижує перспективу практичного використання нелінійного матеріалу.

Запропоновано фізичну модель, яка пояснює механізми випромінювальної рекомбінації і природу фотоактивних центрів, утворених структурними дефектами і їх розподіл в зразку. Основний внесок у фотолюмінесценцію при збудженні власним світлом вносять донорно-акцепторні пари в приповерхневій області кристала. Встановлено механізм температурного гашення ФЛ, зумовлений збудженням електронів з донорів Д-А-пари у зону провідності. На основі аналізів спектрів ФЛ і фотопровідності робляться припущення щодо природи дефектів, відповідальних за фотоактивні центри.

Список використаної літератури

1. Андреев С. А. Преобразование излучения CO_2 -лазера в области 0,5 мкм в нелинейных кристаллах / С. А. Андреев [и др.] // Квантов. электр. – 1981. – Т. 8. – № 6. – С. 1361–1363.
2. Андреев Ю. М. Оптические свойства нового нелинейного кристалла $AgGaGeS_4$ / Ю. М. Андреев [и др.] // Практическая физика. – 2002. – № 2. – С. 102–108.
3. Горюнова Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники / Н. А. Горюнова. – М. : Совет. радио, 1968. – 268 с.

4. Гурвич А. М. Введения в физическую химию кристаллофосфоров / А. М. Гурвич. – М. : Высш. шк., 1982. – 376 с.
5. Лашкарев В. Е. Неравновесные процессы в фотопроводниках / В. Е. Лашкарев, А. В. Любченко, М. К. Шейнкман. – Киев : Наук. думка, 1981. – 264 с.
6. Манжара В. С. Оптичні та електричні властивості монокристалів сульфідів кадмію опромінених електронами / В. С. Манжара, Г. Є. Давидюк, М. С. Богданюк // Укр. фіз. журн. – 1999. – Т. 44. – № 1–2. – С. 263–268.
7. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Е. Девис. – М. : Мир, 1974. – 472 с.
8. Пат. 13783 И. СЗОВ 11 / 00. 17.04.2006. Спосіб отримання монокристалів $AgGaGeS_4$ / І. Д. Олексеюк, О. В. Парасюк, О. М. Юрченко, В. З. Панкевич, Л. В. Піскач, С. В. Волков, В. І. Пехньо, Л. Б. Харькова, А. П. Шпак, В. М. Уваров (Україна), заявлено 28.10.2005, опубл. 17.04.2006. – Бюл. № 4.
9. Физика и химия соединений $A''B^{VI}$ / под ред. С. А. Медведева – М. : Мир, 1970. – 624 с.
10. Шейнкман М. К. Механизм оранжевой, красной и инфракрасной фотолюминесценции в монокристаллах CdS и параметры соответствующих центров свечения / М. К. Шейнкман, И. Б. Ермолович, Г. Л. Беленький // Физ. и техн. полуп. – 1968. – Т. 10. – № 9. – С. 2628–2638.
11. Электронная теория неупорядоченных полупроводников / В. Л. Бонч-Бруевич [и др.]. – М. : Наука, 1981. – 384 с.
12. Andreev Yu. M. Nonlinear optical properties of defect tetrahedral crystals $HgGa_2S_4$ and $AgGaGeS_4$ and mixed chalcopyrite crystal $Cd_{(0,4)}Hg_{(0,6)}Ga_2S_4$ / Yu. M. Andreev [et al.]. // Nonlinear Optics. – 2002. – V. 29. – № 1. – P. 19–27.

Статтю подано до редколегії
22.11.2011 р.