валентної зони. Електронна структура сполуки $AgCd_2GaS_4$ також розрахована «з перших принципів» методом приєднаних плоских хвиль – повного потенціалу *(ППХ-ПП)*. Величини енергій зв'язку $(E_{зв})$ внутрішніх *Cd4p-*, *Ag4p-* і Ga3*d*-електронів, що отримані теоретично для $AgCd_2GaS_4$ за допомогою *ППХ-ПП* методу, добре збігаються з експериментальними значеннями $E_{зв}$, котрі виміряні для досліджуваного кристала за допомогою РФ-спектроскопії. Виконано суміщення кривих парціальних щільностей станів складових атомів сполуки $AgCd_2GaS_4$ у єдиній енергетичній шкалі з РФ-спектром валентних електронів.

Ключові слова: $AgCd_2GaS_4$, електронна структура, розрахунок електронної структури з перших принципів, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, щільність станів.

Божко Володимир, Третяк Алина, Булатецкая Леся, Бекеньов Валерий, Парасюк Олег, Хижун Олег. Электронная структура $AgCd_2GaS_4$. Рентгеновский фотоэлектронный (*РФ*) спектр валентных электронов монокристалла $AgCd_2GaS_4$, выращенного методом Бриджмена, исследован в широком энергетическом интервале, который включал спектры внутренних электронов, расположенных на расстоянии до ~80 эВ от нижнего края валентной зоны. Электронная структура соединения $AgCd_2GaS_4$ также рассчитана «из первых принципов» методом присоединенных плоских волн – полного потенциала *(ППВ-ПП*). Величины энергий связи ($E_{св}$) внутренних *Cd4p-*, *Ag4p-* и *Ga3d*-электронов, полученные теоретически для $AgCd_2GaS_4$ посредством *ППВ-ПП* метода, хорошо совпадают с экспериментальными значениями $E_{св}$, которые измерены для исследуемого кристалла с помощью *РФ*-спектроскопии. Выполнены совмещения кривых парциальных плотностей состояний составляющих атомов соединения $AgCd_2GaS_4$ в единой энергетической шкале с *РФ*-спектром валентных электронов.

Ключевые слова: $AgCd_2GaS_4$, электронная структур, расчет электронной структуры из первых принципов, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, плотность состояний.

Стаття надійшла до редакції
22.03.2013 р.

УДК 621.315.592

Оксана Замуруєва,
Галина Мирончук,
Олег Парасюк

Оптичні, електричні та фотоелектричні властивості кристалів $Ag_2In_2Si(Ge)Se_6$

У роботі досліджено оптичні, електричні та фотоелектричні властивості маловивчених халькогенідних напівпровідників $Ag_2In_2Si(Ge)Se_6$. Показано, що досліджувані матеріали проявляють властивості невпорядкованих систем, обумовлених технологічними дефектами й структурними особливостями сполуки. Вивчено спектри оптичного поглинання напівпровідників $Ag_2In_2Si(Ge)Se_6$, розраховано коефіцієнт поглинання α, оцінено ширину забороненої зони. Інтерпретацію експеременталь них результатів здійснено в межах моделі Мотта для невпорядкованих систем.

Ключові слова: напівпровідники, оптичне поглинання, дефекти, ширина забороненої зони.

Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз досліджень цієї проблеми. Кристали $AgInSe_2$, $AgInTe_2$ належать до великого класу з'єднань зі структурою халькопіриту $A^IB^{III}C_2^{VI}$, які мають технологічно привабливі властивості для створення різноманітних оптоелектронних приладів. Низка кристалів із цієї групи, такі як $CuInSe_2$, $CuGaSe_2$, $CuInS_2$, $AgGaS_2$, $AgGaSe_2$, є комерційно доступними й знайшли застосування у виробництві приладів нелінійної оптики та сонячних елементів. Останнім часом практичний інтерес мають й інші з'єднання цієї групи, у тому числі й $AgInSe_2$ та $AgInTe_2$, які є електронно-хімічними аналогами бінарних з'єднань $A^{II}B^{VI}$ [11].

Оптичні спектри вирощених у вигляді тонких плівок $AgInSe_2$ і $AgInTe_2$ вивчено в роботі [6]. Згідно з цими даними, кристали $AgInSe_2$ і $AgInTe_2$ є прямозонними й ширина забороненої зони становить 1,21 та 1,16еВ, відповідно, що робить їх перспективними матеріалами для перетворювачів сонячної енергії. Результати досліджень фотопровідності $AgInSe_2$ [8] засвідчили наявність хороших

© Замуруєва О., Мирончук Г., Парасюк О., 2013

фотодіодних характеристик. У [10] отримано оптичні функції й спектри фотолюмінесценції $AgInSe_2$, а також розраховано методом емпіричного псевдопотенціалу його зонну структуру. Наявність двопроменезаломлення й ізотропної точки в таких з'єднаннях дає змогу використовувати їх у якості фільтрів [4], а також для подвоєння частоти [1].

Хоча властивості з'єднань $AgGaSe_2$ та $AgInSe_2$ вивчені достатньо добре, водночас інформація про тверді розчини на їх основі досить обмежена [4; 11]. Тому **мета** роботи – дослідження оптичних, електричних та фотоелектричних властивостей твердих розчинів $AgInSe_2 – Si(Ge)Se_2$.

Завдання – визначити ширину забороненої зони, характер розподілу енергетичних станів, обумовлених дефектами й розупорядкованістю кристалічної ґратки, енергетичне положення в забороненій зоні оптично активних центрів у монокристалах $Ag_2In_2SiSe_6$ та $Ag_2In_2GeSe_6$.

Для проведення фізичних досліджень із отриманих злитків вирізали монокристалічні блоки, які механічно шліфували й полірували з двох сторін до товщини ~0,1мм. Безпосередньо перед вимірюванням зразки обробляли в травнику $Br_2:C_2H_5OH=1:3$ для зняття порушеного поверхневого шару, який утворювався під час механічної обробки кристалів.

У якості матеріалів електричних контактів використовували галій-індієву евтектику, нанесену на торець і поверхню зразка методом утирання. Омічність контактів зберігалась у широкому інтервалі температур і напруг та перевірялась у кожному конкретному випадку перед проведенням експериментальних досліджень.

Оптичні й фотоелектричні вимірювання здійснювали з використанням добре апробованих стандартних методик. Як спектрограф використовували монохроматор МДР-208 із комп'ютерною системою управління та обробки результатів експерименту. Під час дослідження спектрів поглинання світла використовували кремнієвий фотоприймач.

Виклад основного матеріалу та обґрунтування отриманих результатів досліджень. ***Технологія одержання монокристалів.*** Для одержання монокристалів сполук, що плавляться інконгруентно, одним із найбільш сприятливих є розчин – розплавний метод, для реалізації якого важливо правильно підібрати розчинник. У цій роботі ми вирощували кристали тетрарних сполук, використовуючи як розчинник надлишок Ag_2Se *і* $Si(Ge)Se_2$, порівняно з їх стехіометрією. Вихідний склад вибирали з поля первинної кристалізації сполук, що утворюється у квазіпотрійних системах $Ag_2Se–In_2Se_3–Si(Ge)Se_2$. Сплави вибраного складу масою 15 г готували з високочистих елементів (чистотою не менше 99,999 ваг. %). На першому етапі здійснювали попередній синтез сплавів за методикою, описаною в [9]. Після охолодження до кімнатної температури ампулу розгерметизовували й одержаний компактний сплав розтирали до порошкоподібного стану в агатовій ступці та засипали в попередньо підготовлений кварцовий контейнер із конусоподібним дном. Ураховуючи, що до складу фаз входять легколетючі складники, використовували максимальне зменшення об'єму ростового контейнера за допомогою використання кварцового штапіка, діаметр якого підбирали близьким до внутрішнього діаметра контейнера. Після вакуумування й герметизації штапік припаювали до внутрішніх стінок контейнера. Підготовлений таким чином контейнер розміщували у двозонній ростовій установці. Ріст кристалів відбувався через повільне опускання (7 мм / добу) контейнера в піч зі стабільним температурним профілем. Градієнт печі на фронті кристалізації становив ~1.8 K/cm. Після повної кристалізації розплаву обидві зони печі синхронно охолоджували зі швидкістю 100 K / добу до кімнатної температури. Одержані були складались із двох частин. У нижній (конічній) містилися зростки монокристалічних блоків сполук із лінійними розмірами в декілька mm, а верхня частина являла собою закристалізовану евтектику.

Електричні, оптичні та фотоелектричні дослідження. За зареєстрованими спектрами пропускання за формулою, яка враховує багатократне внутрішнє відбивання в плоскопаралельному зразку, розрахували коефіцієнт поглинання [7]:

$$\alpha = \frac{1}{d}\ln\left\{\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\left[\frac{(1-R)^2}{2T}\right]^2 + R^2}\right\}, \qquad (1)$$

де α – коефіцієнт поглинання, d – товщина зразка, T – пропускання, R – коефіцієнт відбивання.

Відомо, що потрійні сполуки $A^{II}B^{III}C^{VI}$ – це матеріали з прямими міжзонними переходами, тому ширину забороненої зони E_g для них оцінювали екстраполяцією прямолінійної ділянки залежності $(\alpha h\nu)^2$ від енергії фотона $h\nu$ до перетину з віссю абсцис. Указані залежності $(\alpha h\nu)^2$ від $h\nu$ представлено на рис.1.

Отримані значення E_g для сполуки $Ag_2In_2GeSe_6$ складають *1,62eB (100K)* і *1,55eB (300K)*, для сполуки $Ag_2In_2SiSe_6$ – *1,76eB (100 K)* та *1,68eB (300K).* Температурні коефіцієнти ширини забороненої зони ($\partial E_g / \partial T$) рівні $0{,}35\cdot10^{-3}$ і $0{,}4\cdot10^{-3}$ *eB/K* для $Ag_2In_2SiSe_6$ і $Ag_2In_2GeSe_6$, відповідно.

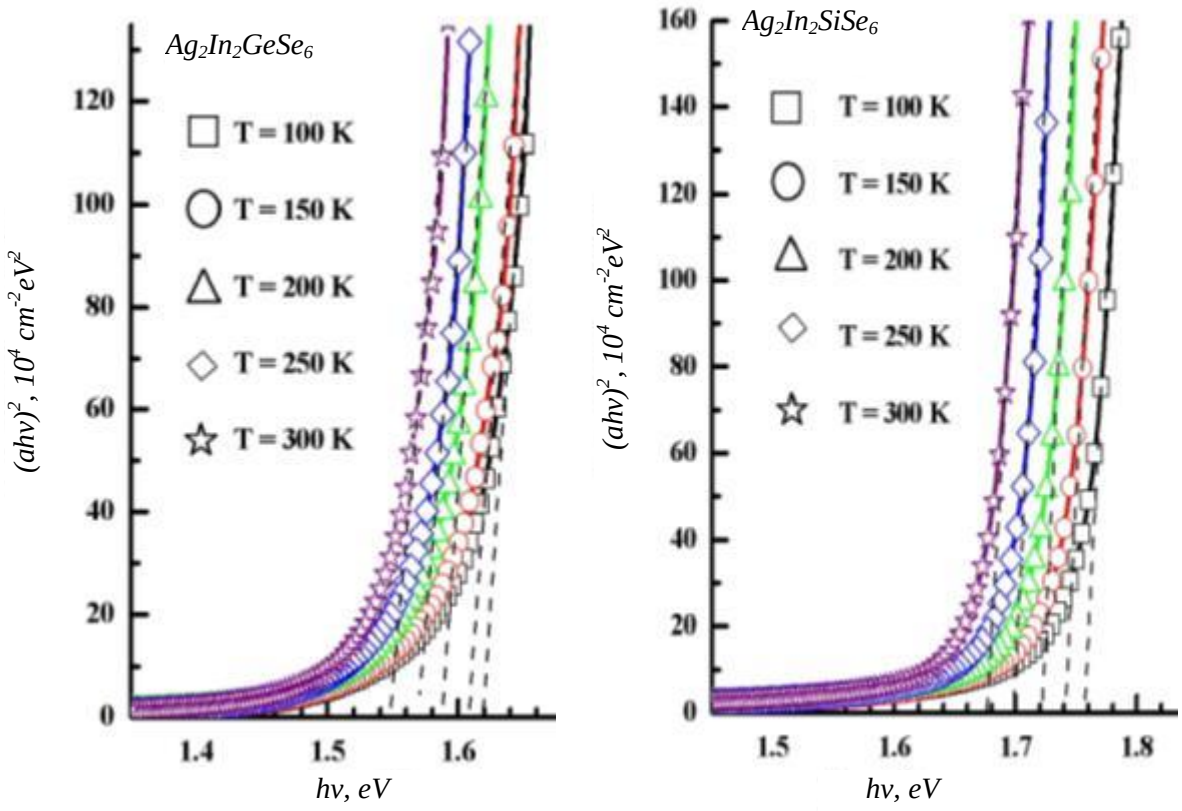

Рис. 1. *Енергетична залежність коефіцієнта поглинання світла*

Відмінність у значенні ширини забороненої зони може бути викликана різним ступенем кулонівської взаємодії, а також збільшенням міжатомної відстані в кристалах $Ag_2In_2GeSe_6$, що призводить до зменшення ширини забороненої зони [11]. Отже, зміна в довжині зв'язку сильно впливає на оптичні властивості кристалів.

Нижче області сильного поглинання простежується експоненціальна залежність α від $h\nu$ («хвіст» Урбаха). Для пояснення такої експоненційної залежності запропоновано декілька механізмів: варіації ширини забороненої зони, що обумовлені флуктуаціями густини, а також розширення краю зони, яке індуковане внутрішніми електричними полями. У роботі [7] висунуто припущення, що край поглинання відображає появу густини станів унаслідок флуктуації кутів і довжин зв'язків. Інші автори [5] вважають, що причиною появи хвоста є електронні переходи між локалізованими станами у хвостах країв зон, і припускають, що густина таких станів експоненційно зменшується з енергією фотона. Низькочастотний «хвіст Урбаха» на ділянці слабкого поглинання світла інтерпретується як поглинання, утворене хвостами зон, а в [2] поглинання в цій ділянці пов'язують із наявністю вільних зв'язків. У дослідженні [5] вказували на існування кореляції між нахилом «хвоста» Урбаха й координаційним числом чи валентністю. Вважалося, що матеріали зі слабшою координацією (вищою валентністю) легші та формують ідеальну аморфну сітку з меншою кількістю дефектів і пустот.

У досліджуваних зразках на експоненційній ділянці залежність α від $h\nu$ підпорядковується правилу Урбаха:

$$\alpha(h\nu) \sim \exp\left(-\frac{h(\nu_0 - \nu)}{\Delta_0}\right), \tag{2}$$

де Δ_0 – характеристична енергія, яка характеризує нахил краю й несе інформацію про середньоквадратичне відхилення міжатомних відстаней. Визначене з експоненційної залежності значення Δ_0 становить ~ 0,12 і 0,14 еВ для $Ag_2In_2SiSe_6$ і $Ag_2In_2GeSe_6$, відповідно.

Виконання правила Урбаха та велике значення Δ_0 свідчить, що кристали $Ag_2In_2SiSe_6$ і $Ag_2In_2GeSe_6$ належать до дефектних напівпровідників, які за своєю електронною структурою наближаються до невпорядкованих систем. Водночас, оскільки речовини є складними фазами, то вони багаті структурними дефектами і домішкового, і технологічного походження, які утворюють енергетичні рівні в забороненій зоні напівпровідника. Тому слід сподіватися, що спектр електронних станів у досліджуваних сплавах подібний до таких, як у сильнодефектних невпорядкованих або аморфних напівпровідниках.

Монокристали $Ag_2In_2SiSe_6$ і $Ag_2In_2GeSe_6$ – високоомні напівпровідники зі значенням питомої електропровідності $\sigma \approx 1{,}67 \cdot 10^{-9}$ *Ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$ (при $T=300$ *K*). Згідно зі знаком термо.-е.р.с. вони є матеріалами зі слабовираженим *p*-типом провідності. Усе це свідчить про високий ступінь компенсації сполук.

Температурну залежність питомої темнової електропровідності в координатах Арреніуса представлено на рис. 2.

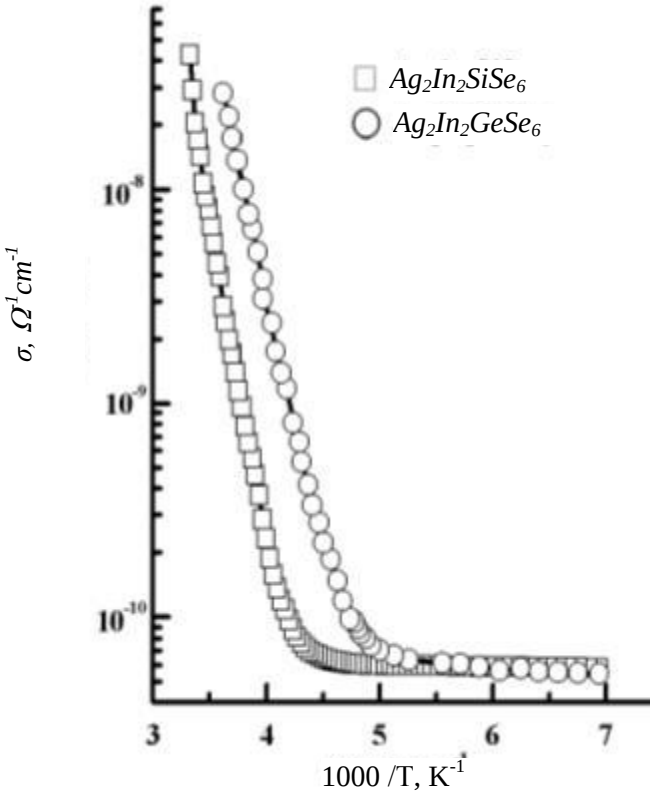

Рис. 2. *Температурна залежність питомої темнової електропровідності*

На залежності σ від 1000 / T чітко простежується наявність довгої експоненційної ділянки (220K<T<290K), яка описується залежністю, що характерна для багатьох невпорядкованих систем [2]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right), \tag{3}$$

де E_A – термічна енергія активації провідності.

Визначена енергія активації (E_A) в цій області становить 0,48 та 0,59 еВ для $Ag_2In_2SiSe_6$ і $Ag_2In_2GeSe_6$, відповідно. Про механізм провідності халькогенідних напівпровідників можна судити зі значення передекспоненційного множника у формулі (3), отриманого екстраполяцією прямої $ln\sigma(T)$ – 1000 /T при $T\to\infty$. Для досліджуваних зразків σ_0 становила ~ 10^2 $Ом^{-1}см^{-1}$, що свідчить, згідно з теорією Мотта про термоіонізацію дірок із рівнів зони локалізованих дефектних станів біля рівня Фермі (E_F), закріпленого цією зоною в нелокалізовані стани валентної зони (на рівень протікання валентної зони).

Роль дефектних станів, які закріплюють у значному температурному інтервалі E_F, можуть виконувати вакансії кристалічної гратки [2]. У бінарних халькогенідах $A^{II}B^{VI}$ – аналогах досліджуваних сполук – енергетичні стани (рівні) близько середини забороненої зони створюють катіонні вакансії, які є акцепторами [4], зокрема V_{Cd} в *CdS* і *CdSe*. Тому можна припустити, що зона локалізованих станів утворена стехіометричними вакансіями талію (V_{Tl}). Будучи акцепторами, вони, очевидно, обумовлюють *p*-тип провідності досліджуваних сполук.

Слід відзначити, що багатокомпонентні сполуки мають значну концентрацію технологічних структурних дефектів, якими є міжвузлові атоми, аніонні вакансії (V_{Se}) і їхні комплекси. Частина цих дефектів – донори (у меншій кількості), що компенсують акцептори, забезпечуючи низькі значення електропровідності й коефіцієнта термо.- е.р.с.

При подальшому зниженні температури *(T< 220K)* темнова провідність перестає залежати від температури. Температурна залежність провідності, яка характеризується монотонно спадною енергією активації, перебудована в координатах Мотта $\ln\sigma(T^{-1/4})$ спрямляється в цій ділянці. Це дає підставу стверджувати, що у вказаній ділянці провідність, очевидно, обумовлена носіями, які здійснюють стрибки між локалізованими дефектними станами близько рівня Фермі, закріпленого в зоні локалізованих дефектних станів.

Кристали $Ag_2In_2SiSe_6$ і $Ag_2In_2GeSe_6$ – фоточутливі напівпровідники. На рис. 3 представлено спектральний розподіл фотопровідності досліджуваних сполук при *T=77 K*.

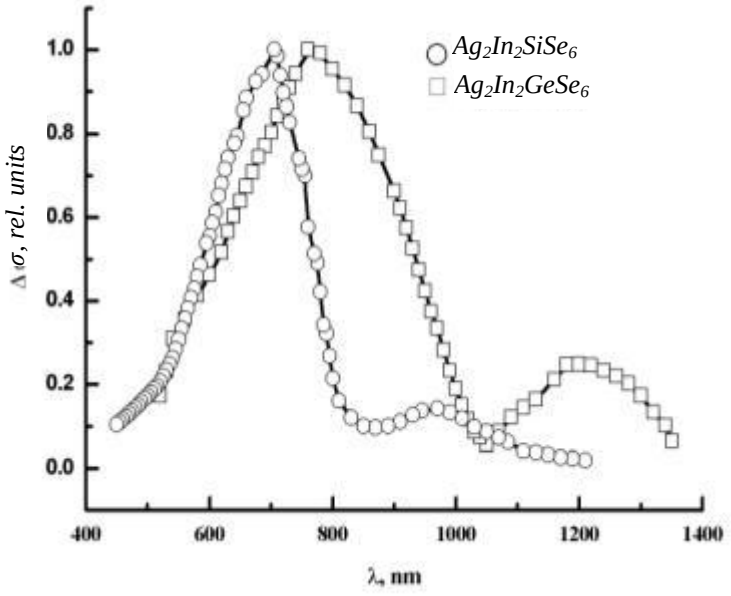

Рис. 3. *Спектральний розподіл фотопровідностей кристалів $Ag_2In_2SiSe_6$ і $Ag_2In_2GeSe_6$ при T=77 K*

Як видно із рисунка, характерною особливістю кривих $\Delta\sigma(\lambda)$ є наявність двох максимумів I і II фотопровідності. При цьому максимум I лежить у ділянці смуги власного поглинання й відповідає енергії *~1,75 еВ* та *1,63 еВ (T=77 K)* для $Ag_2In_2SiSe_6$ і $Ag_2In_2GeSe_6$, відповідно. Цей максимум добре збігається із шириною забороненої зони E_g, оціненою за спектрами поглинання. Тому можна стверджувати, що пік $\Delta\sigma$ I обумовлений власною фотопровідністю досліджуваних сполук.

Енергетичне положення домішкового рівня відносно дна зони провідності становить *1,27* та *1,05 еВ* для $Ag_2In_2SiSe_6$ і $Ag_2In_2GeSe_6$, відповідно (положення акцепторного рівня відносно валентної зони – *0,49* та *0,57 еВ*), що узгоджується з енергією активації темнової провідності. Тому можна припустити, що високотемпературна електропровідність і домішкова фотопровідність $p\text{-}Ag_2In_2SiSe_6$ та $p\text{-}Ag_2In_2GeSe_6$ зв'язані з одними й тими самими дефектними центрами, зокрема з акцепторами зони локалізованих станів, яка утворюється в невпорядкованих напівпровідниках.

Висновки та перспективи подальшого дослідження. У цій роботі за спектром поглинання оцінено ширину забороненої зони в інтервалі температур *100–300 K*. Обчислено термічний коефіцієнт зміни ширини забороненої зони. Досліджено спектральний розподіл фото- та темнової провідності. Визначено енергію активації темнової провідності. Установлено, що енергетичне положення домішкового рівня фотопровідності добре узгоджується з енергією активації темнової провідності. Припускаємо, що за термічну активацію темнової провідності й пік домішкової фотопровідності відповідають одні й ті самі центри. Зазначена проблема потребує подальшого дослідження.

Джерела та література

1. Клява Я. Г. Правило Урбаха и континуальная неупорядоченность в некристаллических твердых телах / Я. Г. Клява // ФТТ. – 1985. – Т. 27, № 5. – С. 1350–1353.
2. Электронная теория неупорядоченных полупроводников / [В. Бонч-Бруевич, Н. Звягин, Р. Кайпер, А. Миронов, Р. Ендерлайн, Б. Эссер]. – М. : Наука, 1981. – 384 с.
3. Andreev Yu. Appl. Phys. / Yu. Andreev, P. Geiko, V. Voevodin, A. Gusamov. – Jpn. – J. 39. – S 94 (2000).
4. Hahn S. R., Kim W. T., Phys Rev. B, 27, 5129 (1983).
5. Langon H. P. D. Phys. Rev., 130, 134 (1963).
6. Mustafia H., Hanter D., Pradhan A. K., Roy U. N., Cui Y., Burger A. Thin Solid Films 515, 7001 (2007).
7. Olekseyuk I. D. X-ray powder diffraction refinement of $Ag_2In_2SiSe_6$ structure and phase diagram of the $AgInSe_2$–$SiSe_2$ system / I. D. Olekseyuk, V. P. Sachanyuk, O. V. Parasyuk // J. Alloys Compds. – 2006. – Vol. 414. – P. 73–77.
8. Optical and Photoconductivity Spectra of Novel $Ag_2In_2SiS_6$ and $Ag_2In_2GeS_6$ Chalcogenide Crystals / M. Chmiel, M. Piasecki, G. Myronchuk, G. Lakshminarayana, A. M. Reshak, O. V. Parasyuk, Y. Kogut, I. V. Kityk // Spectrochim. Acta, – Part A. – 2012.
9. Ozaki S., Adachi S., Phys. Status Solidi. A. 203, 2919 (2006).
10. Reshak A. H., Khyzhun O. Y., Kituk I. V., Fedorchuk A. O., Kamarudin H., Auluck S., Parasyok O. V. Sci. Adv. Mater. 2013, 5, 1–12 (14).
11. Shay J. L. Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications / J. L. Shay, J. H. Wernick // Pergamon Press. – N. Y, 1975.

Замуруева Оксана, Мирончук Анна, Парасюк Олег. Оптические, электрические и фотоэлектрические свойства кристаллов $Ag_2In_2Si(Ge)Se_6$. В работе исследовались оптические, электрические и фотоэлектрические свойства малоизученных халькогенидных полупроводников $Ag_2In_2Si(Ge)Se_6$. Показано, что исследуемые материалы проявляют свойства неупорядоченных систем, обусловленных технологическими дефектами и структурными особенностями соединения. Исследованы спектры оптического поглощения кристаллов системы $Ag_2In_2Si(Ge)Se_6$, рассчитан коэффициент поглощения α, оценена ширина запрещенной зоны. Интерпретация экспериментальных результатов проведена в рамках модели Мотта для неупорядоченных систем.

Ключевые слова: полупроводники, оптическое поглощение, дефекты, щирина запрещенной зоны.

Zamuruyeva Oksana, Myronchuk Anna, Parasyuk Oleg Optical, Electrical and Photovoltaic Properties of Crystals $Ag_2In_2Si(Ge)Se_6$. The optical, electrical and photovoltaic properties of chalcogenide semiconductors $Ag_2In_2Si(Ge)Se_6$ have been investigated in the present work. It is shown that $Ag_2In_2Si(Ge)Se_6$ crystals exhibit the properties of disordered systems due to technological defects and structural features of the compound. Optical absorption spectra of $Ag_2In_2Si(Ge)\ Se_6$ crystals have been examined, absorption coefficient calculated and energy gap estimated. Interpretation of experimental results is conducted basing on the Mott model for disordered systems.

Key words: semiconductors, optical absorption, defects, gap width.

Стаття надійшла до редколегії
21.02.2013 р.