

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ВОЛИНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
імені ЛЕСІ УКРАЇНКИ

**Булатецька Леся Віталіївна**

УДК 621.315.592

**Електричні і оптичні властивості монокристалів CdS, AgCd<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub> та  
A<sub>2</sub><sup>I</sup>HgC<sup>IV</sup>D<sub>4</sub><sup>VI</sup> (A<sup>I</sup> – Cu, Ag; C<sup>IV</sup> – Ge, Sn; D<sup>IV</sup> – S, Se)  
з дефектами структури**

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата  
фізико-математичних наук

ЛУЦЬК – 2008



## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Розвиток сучасної мікроелектроніки вимагає створення нових матеріалів, які за своїми характеристиками мають певні переваги над уже існуючими. У зв'язку з цим значний інтерес представляють багатокомпонентні халькогенідні напівпровідникові сполуки, потрійні та почетверенні, які характеризуються ширшим робочим діапазоном електрофізичних і оптичних властивостей в порівнянні з елементарними та бінарними напівпровідниками. Особливу роль у визначенні фізичних властивостей напівпровідникових сполук відіграють дефекти їх структури. Складність кристалічної структури та значна кількість можливих типів дефектів, більшість з яких мають технологічну природу, ускладнюють проблему вивчення дефектів у тетраарних сполуках. Тому важливим є встановлення загальних особливостей впливу дефектного стану складних халькогенідних сполук і добре вивчених бінарних сполук  $V^{II}D^{VI}$  на їх фізичні властивості. Важливість досліджень складних напівпровідникових сполук обумовлена не тільки перспективністю створення фізичних моделей структурних пошкоджень, але й тим, що дані сполуки маючи більшу радіаційну стійкість порівняно з елементарними напівпровідниками, є перспективними матеріалами для виготовлення елементів напівпровідникових приладів, які можуть працювати в полях підвищеної радіації. Крім того складні напівпровідникові матеріали можуть бути перспективними в плані їх практичного використання для створення гетеропереходів і на їх основі сенсорів електромагнітного випромінювання, дозиметрів іонізованих частинок та інших елементів електронної й мікроелектронної техніки. У зв'язку з тим, що кристалічна ґратка тетраарних сполук може мати вищу асиметрію в порівнянні з бінарними напівпровідниками, вони є перспективними матеріалами для створення елементів нелінійної оптики, зокрема нелінійних перетворювачів, оптичних перемикачів і т.д.

В роботі проводилось дослідження впливу дефектів, утворених електронним і нейтронним опроміненням, на фізичні властивості монокристалів сульфідів кадмію. В плані пошуку нових матеріалів, перспективних для застосування в мікро та оптоелектроніці, досліджено деякі електричні, оптичні та фотоелектричні властивості нових тетраарних халькогенідних сполук  $AgCd_2GaS_4$ ,  $Ag_2HgSnS_4$ ,  $Cu_2HgGeSe_4$  та  $Cu_2HgSnSe_4$ . Результати досліджень представляють інтерес як для створення приладів на основі вище названих сполук, так і для подальшої розробки теорії складних багатокомпонентних напівпровідників.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Представлені у роботі дослідження виконувалися у відповідності з науковими планами роботи лабораторії фізики і хімії твердого тіла Волинського національного університету імені Лесі Українки, а також відповідно до планів держбюджетної теми "Вплив дефектів радіаційного походження на параметри фотоактивних центрів в бінарних халькогенідних напівпровідниках" (номер державної реєстрації: 0107U000738), та Українсько-Литовського проекту "Природа дефектів

радіаційного походження і їх вплив на електричні, оптичні і фотоелектричні властивості бінарних халькогенідних напівпровідників групи А<sup>II</sup>В<sup>VI</sup>» (договір № М/216-2007).

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи було встановлення деяких особливостей механізмів радіаційного дефектоутворення при електронному та нейтронному опроміненні нелегованих і легованих міддю монокристалів CdS і дослідження фізичних властивостей монокристалів AgCd<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub> та A<sub>2</sub><sup>I</sup>HgC<sup>IV</sup>D<sub>4</sub><sup>VI</sup> (A<sup>I</sup> – Cu, Ag; C<sup>IV</sup> – Ge, Sn; D<sup>VI</sup> – S, Se) з метою побудови та теоретичного обґрунтування моделей електронних процесів у даних сполуках.

Для реалізації поставленої мети проводилося:

1. Дослідження впливу опромінення електронами з  $E=1,2$  MeV і дозою  $\Phi=2 \cdot 10^{17}$  ел/см<sup>2</sup> та нейтронами дозою  $\Phi=10^{18}$  н/см<sup>2</sup> на електричні, фотоелектричні, оптичні та магнітні властивості нелегованих і легованих міддю монокристалів сульфіду кадмію.

2. Дослідження ізохронного відпаду точкових дефектів в опроміненних електронами монокристалах CdS та CdS:Cu.

3. Вивчення особливостей ізохронного відпаду об'ємних дефектів, утворених нейтронним опроміненням в монокристалах CdS та CdS:Cu.

4. Дослідження температурної залежності електропровідності та спектрального розподілу фотопровідності монокристалів AgCd<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub> та Ag<sub>2</sub>HgSnS<sub>4</sub>.

5. Вивчення впливу структурних дефектів на особливості краю поглинання та фотопровідності монокристалів AgCd<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub> та Ag<sub>2</sub>HgSnS<sub>4</sub>.

6. Дослідження залежності ширини забороненої зони та типу провідності сполук A<sub>2</sub><sup>I</sup>HgC<sup>IV</sup>D<sub>4</sub><sup>VI</sup> від їх компонентного складу.

**Об'єктом дослідження** є спеціально нелеговані та леговані атомами Cu монокристали CdS та монокристали тетраарних сполук AgCd<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub>, Ag<sub>2</sub>HgSnS<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>HgGeSe<sub>4</sub> і Cu<sub>2</sub>HgSnSe<sub>4</sub>.

**Предмет дослідження** – електричні, оптичні, фотоелектричні, термоелектричні та магнітні властивості монокристалів CdS, CdS:Cu неопроміненних і опроміненних електронами й нейтронами та тетраарних сполук AgCd<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub>, Ag<sub>2</sub>HgSnS<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>HgGeSe<sub>4</sub> і Cu<sub>2</sub>HgSnSe<sub>4</sub>.

**Методи дослідження.** При виконанні роботи використовувались стандартні методики дослідження температурної залежності електропровідності, термостимульованої провідності, спектрального розподілу фотопровідності, оптичного гашення фотопровідності, коефіцієнта поглинання та фотолюмінесценції напівпровідникових сполук.

**Наукова новизна одержаних результатів** визначається сукупністю результатів, сформульованих у висновках до дисертації та наведених у заключній частині автореферату. Основними із них є такі:

1. Встановлено, що за домішкову фотопровідність з  $\lambda_m=0,6$  мкм і парамагнітні центри в електронно-опроміненних CdS:Cu відповідальні донорно-акцепторні

пари, роль акцептора в яких відіграють атоми міді у вузлах катіонної підгратки ( $\text{Cu}_{\text{Cd}}$ ), роль донора – мілкі домішки.

2. На основі аналізу дослідження спектрального розподілу фотопровідності, коефіцієнта поглинання та пропускання нейтронно-опромінених монокристалів  $\text{CdS}:\text{Cu}$  встановлено, що атоми  $\text{Cu}$ , які є досить рухливими в ґратці, осідають на кластери дефектів як на стоки, і частково “заліковують” ці дефектні утворення.

3. Вперше встановлено тип провідності, визначено ширину забороненої зони, термічну енергію активації монокристалічних сполук  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  і  $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$ .

4. З аналізу спектрального розподілу фотопровідності запропоновано фізичну модель оптичних переходів, які пояснюють зв'язок домішкових максимумів з відповідними структурними дефектами в матеріалах  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  і  $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$ .

5. Показано, що монокристали  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  і  $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$  проявляють деякі особливості неупорядкованих систем. Це обумовлено складністю їх структури, а також наявністю великої концентрації дефектів, що підтверджується дослідженнями краю смуги власного поглинання, розмиття максимумів спектрального розподілу фотопровідності та фотолюмінесценції.

6. На основі дослідження спектрального розподілу коефіцієнта поглинання визначено концентрацію структурних дефектів відповідальних за розмиття краю смуги власного поглинання монокристалів  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  і  $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$ .

7. Виходячи з аналізу результатів експериментальних досліджень тетрарних сполук  $\text{A}_2^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{D}_4^{\text{VI}}$  встановлено залежність ширини забороненої зони і типу провідності від їх компонентного складу.

**Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій** забезпечена застосуванням добре апробованих стандартних методик, підтверджується збігом деяких результатів з результатами робіт інших авторів та позитивними рецензіями опублікованих статей і доповідей представлених на різних конференціях.

#### **Практичне значення отриманих результатів.**

1. Встановлено, що більш радіаційно стійкими за своїми оптичними властивостями, стосовно нейтронного опромінення, є леговані міддю монокристали сульфїду кадмію, що робить їх перспективним матеріалом елементів електронної й оптоелектронної техніки, які функціонують в полях підвищеної нейтронної радіації.

2. Монокристали  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  і  $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$  є фоточутливими матеріалами, що робить їх перспективними для створення на їх основі датчиків випромінювання, гетеропереходів фоточутливих у видимій і ближній інфрачервоній області спектру.

3. У зв'язку з асиметрією кристалічної ґратки та широкими вікнами пропускання напівпровідникові сполуки  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  і  $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$  можуть знайти практичне використання для створення на їх основі нелінійних перетворювачів, оптичних фільтрів в приладах оптоелектронної техніки.

4. Монокристалічні сполуки  $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$  і  $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ , маючи термоелектричну добротність  $ZT \approx 0,1-0,2$ , можуть знайти практичне використання для виготовлення термоелементів з високим коефіцієнтом корисної дії та підвищеною стійкістю до радіації.

**Особистий внесок здобувача.** Мета та цілі дисертаційного дослідження визначались автором спільно з науковим керівником. Експериментальні результати, представлені в роботі, отримані автором особисто, або за його безпосередньою участю.

Автором проведено дослідження спектрів поглинання, фотопровідності, оптичного гашення фотопровідності нелегованих CdS і легуваних Cu монокристалів, опромінених швидкими електронами й нейтронами. Співавтором Давидюком Г. Є. проведено вимірювання магнітної сприйнятливості, ізохронного відпалу фотопровідності й темної провідності та фотолюмінесценції електронно та нейтронно-опромінених монокристалів CdS. Автору належить обробка результатів експериментів, активна участь у їх інтерпретації.

Автором проведено експериментальні дослідження електричних, термоелектричних, оптичних та фотоелектричних властивостей монокристалів  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$  та  $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ . Автору належить обробка результатів експериментів. Автор брав активну участь в обговоренні експериментальних даних та створенні моделей фізичних процесів. Розробка технології одержання монокристалів, їх синтез, дослідження фазових діаграм, рентгеноструктурні вимірювання були здійснені співавторами Галкою В. О., Панкевичем В. З., Романюком Я. Є., Піскач Л. В. під керівництвом Олексеюка І. Д. і Парасюка О. В.. Співавтору Давидюку Г. Є. та Божку В. В. належить загальна координація роботи й деякі теоретичні аспекти та ідеї виконаних досліджень.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідались на: X-ій науково-технічній конференції “Складні оксиди, халькогеніди для функціональної електроніки” (Ужгород, 2000р.), I-ій Українській науковій конференції з фізики напівпровідників УНКФН-1 (з міжнародною участю) (Одеса, 2002р.), II-ій Українській науковій конференції з фізики напівпровідників УНКФН-2 (з міжнародною участю) (Чернівці, 2004р.), X-ій Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок МКФТТП (Івано-Франківськ, 2005р.), II-ій Міжнародній науково-технічній конференції “Релаксаційні, нелінійні і акустооптичні процеси та матеріали”, “Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes and materials” (Луцьк, 2005 р.), I-ій Міжнародній науково-практичній конференції студентів і аспірантів “Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасне, майбутнє” (Луцьк, 2007 р.), III-ій Українській науковій конференції з фізики напівпровідників УНКФН-3 (з міжнародною участю) (Одеса, 2007р.), 8-ій міжнародній конференції “Фізичні явища в твердих тілах” (Харків, 2007 р.), міжнародному науковому семінарі “Сучасні проблеми електроніки” (Львів,

2008 р.), II-й Міжнародній науково-практичній конференції студентів і аспірантів “Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасне, майбутнє” (Луцьк, 2008 р.), IV-й Міжнародній науково-технічній конференції “Релаксаційні, нелінійні і акустооптичні процеси та матеріали”, “Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes and materials” (Луцьк, 2008 р.) а також на наукових конференціях професорсько-викладацького складу Волинського національного університету імені Лесі Українки (2004-2008), на засіданнях кафедри фізики твердого тіла Волинського національного університету імені Лесі Українки.

**Публікації.** Основний зміст дисертації повністю висвітлений в наукових статтях, опублікованих у 8 фахових журналах, а також в доповідях на 11 наукових конференціях.

**Структура дисертації.** Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків та списку використаних джерел. Вона викладена на 145 сторінках, містить 25 рисунків, 3 таблиці. Список використаних джерел містить 163 найменування.

## ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність роботи, визначена мета і основні завдання роботи, її наукова новизна та практичне значення отриманих результатів. Подані відомості про апробацію роботи, публікації автора, структуру та обсяг дисертації.

**Перший розділ** містить огляд літературних даних. Описано загальні фізичні властивості сполук  $B^{II}D^{VI}$  та вплив електронного й нейтронного опромінення на електричні й оптичні властивості даних сполук. Подано загальну характеристику широкозонних напівпровідникових сполук  $B^{II}C_2^{III}D_4^{VI}$  та описано вплив власних точкових дефектів на формування випромінювальних та фотоелектричних характеристик тернарних халькогенідних напівпровідників.

У **другому розділі** подаються технології отримання досліджуваних матеріалів та методи дослідження електрофізичних та оптичних характеристик зразків.

**Третій розділ** присвячено експериментальним дослідженням впливу електронного й нейтронного опромінення на оптичні, фотоелектричні та магнітні властивості монокристалів CdS.

Вибір монокристалів CdS диктувався перш за все тим, що вони належать до добре вивчених фотопровідників, які часто використовують як модельний матеріал при дослідженні фізичних процесів в напівпровідниках групи  $B^{II}D^{VI}$ , а також більш складних халькогенідних сполук.

Досліджувалися спеціально нелеговані і леговані Cu монокристали CdS, опромінені електронами з енергією  $E=1,2$  MeV (дозою  $\Phi=10^{17}$  ел/см<sup>2</sup>) і швидкими реакторними нейтронами з середньою енергією нейтронів  $E\approx 2$  MeV і інтегральною дозою  $\Phi\approx 1\cdot 10^{18}$  н/см<sup>2</sup>. Вибір міді, як легуючої домішки, диктувався її важливою роллю в утворенні різних оптично активних центрів у

напівпровідниках  $V^{II}D^{VI}$  і частою присутністю в якості неконтрольованої домішки у багатьох спеціально нелегованих зразках CdS.

Відповідальними за домішкову фотопровідність з  $\lambda_m=0,6$  мкм і парамагнітні центри в електронно-опромінених CdS:Cu є донорно-акцепторні пари, зокрема, у легованих зразках  $-(Cu_{cd}^- - D^+)$ , які руйнуються при опроміненні і знову формуються із часом (як вторинні радіаційні дефекти) в опромінених зразках. Основна частка парамагнітних центрів і донорно-акцепторних пар розташовується в приповерхневій області кристала.

Підтверджено, що крупні структурні дефекти (кластери дефектів), утворені нейтронною радіацією, є ефективними стоками для атомів міді, тому опромінення нейтронами CdS:Cu-монокристалів сприяє очищенню матриці ґратки від атомів Cu. Разом з тим атоми Cu, осідаючи на кластери дефектів, ведуть до їх заліковування і, відповідно, до зменшення впливу нейтронної радіації на оптичні та фотоелектричні властивості легованих зразків. При цьому спектри фотопровідності опромінених нейтронами монокристалів CdS:Cu подібні до спектрів нелегованих і неопромінених зразків, що, очевидно, пояснюється збідненням ґраток в обох зразках атомами Cu. Крім того, з'являються розходження в спектрах фотопровідності нелегованих і легованих зразків опромінених однаковими дозами швидких нейтронів. Поглинання в області, яка примикає до краю власного поглинання в чистих зразках більше, ніж в легованих кристалах опромінених нейтронами. Максимум такого додаткового поглинання припадає на область  $\lambda_m \approx 537$  нм. Нейтронне опромінення легованих зразків веде також до просвітлення кристалів (збільшення пропускання світла) в спектральній області з  $\lambda \geq 580$  нм, що підтверджує гетерні властивості кластерів дефектів, які можуть зв'язувати різні домішки, зокрема, атоми Cu, відповідальні за оптичні переходи в цій області.

Дефекти в нейтронно опромінених зразках відпалюються в дві стадії. На першій стадії (~100–150 ОС) відбувається відпал точкових дефектів, на другій (~250–420 ОС) – відпалюються в основному кластери дефектів, при їх розпаді відбувається збагачення ґратки вакансіями кадмію і сірки.

**Четвертий розділ** присвячено експериментальним дослідженням електричних, термоелектричних та оптичних властивостей монокристалічних сполук  $AgCd_2GaS_4$ .

Рентгеноструктурні дослідження показали, що сполуки  $AgCd_2GaS_4$  кристалізуються в ромбічній структурі (просторова група  $Pmn2_1$ ) з параметрами ґратки:  $a=0,81459$  нм;  $b=0,68989$  нм;  $c=0,65932$  нм. Всі досліджувані зразки, згідно знаку термо-е.р.с. мали  $n$ -тип провідності. За результатами мікрозондового аналізу монокристали  $AgCd_2GaS_4$  нестехіометричними на кілька відсотків по кадмію, тобто збагачені вакансіями кадмію. Дані сполуки є компенсованими дефектними напівпровідниками з великою концентрацією акцепторів, якими є  $V_{Cd}$ ,  $Ag_{Cd}$  і донорних центрів  $Ga_{Cd}$ , що компенсують заряд акцепторів. При цьому слід не виключати й інших технологічних дефектів,



зокрема донорів (міжвузлових атомів срібла ( $\text{Ag}_i$ ) і галію ( $\text{Ga}_i$ )) та акцепторів. Флуктуація концентрації великої кількості заряджених дефектів в компенсованому напівпровіднику веде до порушення далекого порядку й появи випадкового електричного поля, що зумовлює виникнення зон локалізованих і делокалізованих електронних станів в забороненій зоні сполуки.

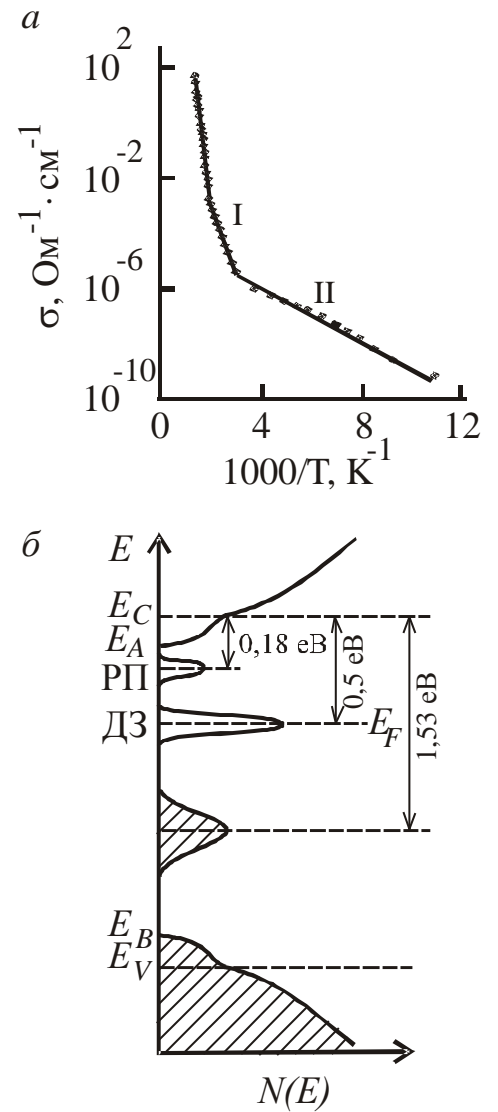
Температурна залежність питомої електропровідності  $\sigma(T)$  монокристалів  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  писується формулою:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) + \sigma_1 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (1)$$

Така провідність, по Мотту, характерна для провідності в неупорядкованих напівпровідниках.

Перший доданок залежності  $\sigma(T)$  (ділянка I, рис.1,а) має енергію активації  $E_0 \approx 0,5 \pm 0,02$  eВ і  $\sigma_0 = (200-300) \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , що обумовлено термозбудженням електронів з домішкової зони (ДЗ), в якій знаходиться рівень Фермі ( $E_F$ ), на рівень протікання зони провідності. Область II залежності  $\sigma(T)$  (рис. 1, а), яка описується другим доданком рівняння (1), визначається енергією активації  $E \approx 0,05-0,06$  eВ (для різних зразків) і значенням  $\sigma_1 \ll \sigma_0$  ( $\sigma_1 \approx 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ). Такі параметри провідності характерні для провідності по домішковій дефектній зоні, зумовленої термічно активованими переходами електронів між локалізованими станами біля рівня  $E_F$  у цій зоні (рис. 1, б). При цьому енергія активації стрибків  $E$  близька до половини ширини дефектної зони ( $\Delta E$ ), а саме, для випадку наших зразків  $\Delta E \approx 0,1$  eВ. Ми вважаємо, що за домішкову зону відповідальні донорні центри  $\text{Ga}_{\text{Cd}}$ .

При температурі  $T_2 > 500$  К  $\sigma(T)$  монокристалів  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  описується експоненціальною залежністю з енергією активації  $E_a \approx 1,23$  eВ, що відповідає положенню  $E_F$  біля середини забороненої зони та свідчить про початок власної провідності напівпровідника. Оцінена з даної залежності термічна ширина



**Рис.1.** а – температурна залежність електропровідності монокристалів  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ ; б – схематична залежність щільності електронних станів від енергії в дефектних напівпровідниках.  $E_C, E_V$  – рівні протікання для електронів і дірок у зонах.  $E_A, E_B$  – краї хвостів щільності станів, які примикають до зони провідності та валентної зони відповідно.

забороненої зони напівпровідникової сполуки  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  виявилася рівною  $E_g \approx 2E_a \approx 2,46$  еВ.

З досліджень термостимульованої провідності виявлено наявність домішкової зони рівнів прилипання (РП) (рис.1, б) в інтервалі 0,07–0,18 еВ в монокристалах. Участь у формуванні зони РП можуть брати енергетичні рівні мілких донорів – міжвузлових атомів  $\text{Ag}_i$ ,  $\text{Cd}_i$ ,  $\text{Ga}_i$  в різних міжвузлових позиціях, а також вакансії сірки ( $V_S$ ), які завжди присутні в багатокомпонентних дефектних напівпровідниках.

Частотна залежність коефіцієнта поглинання світла  $K(h\nu)$  на краю поглинання описується правилом Урбаха (рис.2), що свідчить про участь хвостів щільності станів у формуванні оптичних переходів.

$$K(\nu) \sim \exp\left(-\frac{E_{g0} - h\nu}{\Delta_0}\right) \quad (2)$$

Ширина забороненої зони, оцінена за положенням краю смуги власного поглинання для  $K=250$   $\text{см}^{-1}$ , становить  $E_g \approx 2,28$  еВ при 293 К, що узгоджується з термічною шириною забороненої зони. Незалежність  $\Delta_0$  від температури, що спостерігається для наших кристалів, свідчить про домінуючу роль статичного безладу в порушенні періодичності потенціальної енергії електрона в кристалі. Визначене нами значення  $\Delta_0$  виявилось рівним 0,087 еВ. Між  $\Delta_0$  та концентрацією заряджених точкових дефектів  $n_t$ , відповідальних за розмиття краю поглинання в компенсованих напівпровідниках, існує зв'язок, який описується формулою (приведена В.Л. Бонч-Бруєвичем)

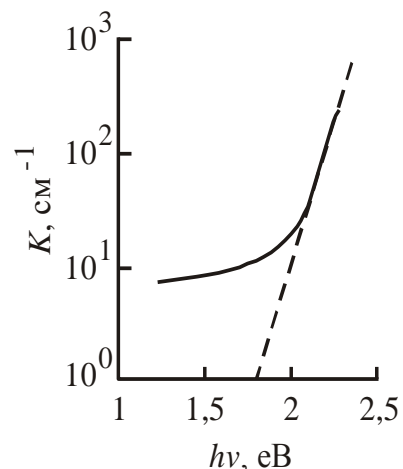
$$\Delta_0 = 2,2(n_t a_B^3)^{\frac{2}{5}} E_B \quad (3)$$

де  $a_B = \frac{\epsilon \eta^2}{m e^2}$  – борівський радіус електрона в кристалі;

$E_B = \frac{m_c e^4}{2\epsilon^2 \eta^2}$  – борівська енергія. Вважаючи домішкові

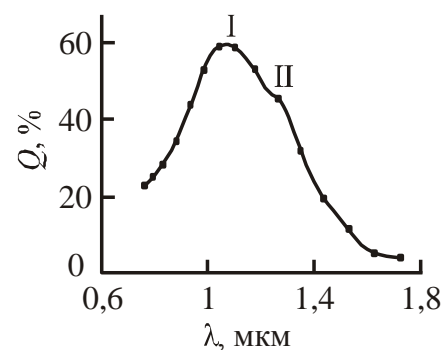
центри однозарядними ми, використовуючи експериментально визначене значення  $\Delta_0$ , оцінили  $n_t$  (при цьому вважалось, що і ефективна маса електрона  $m=0,2m_0$ , такі ж як в монокристаллах  $\text{CdS}$ ). Одержане нами значення  $n_t$  виявилось рівним  $\sim 1,2 \cdot 10^{20}$   $\text{см}^{-3}$ , що узгоджується з концентрацією точкових дефектів в кадмієвій підґратці (внаслідок нестехіометрії зразка по кадмію), встановленою на основі мікрозондового аналізу.

Монокристали  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  виявилися фоточутливим матеріалом. Кратність зміни



**Рис. 2.** Енергетична залежність коефіцієнта поглинання світла в монокристалах  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  при  $T \approx 293$  К

максимальної фотопровідності ( $k=\sigma_c/\sigma_t$ , де  $\sigma_c$  і  $\sigma_t$  – питомі провідності зразка на світлі та в темноті відповідно) при 77 К і при освітленні зразка світлом з енергетичною потужністю  $1,03 \text{ Вт/м}^2$  виявилася рівною  $k_{77} \approx 3 \cdot 10^3$ , при аналогічних умовах, але при кімнатній температурі, кратність становила  $k_{293} \approx 26$ . З аналізу спектрів оптичного гашення фотопровідності (ОГФ) (рис.3) можна виділити два центри повільної рекомбінації з енергетичним положенням відносно валентної зони ( $\approx 1,16$ – $1,2 \text{ еВ}$ ) і ( $\approx 0,95$ – $0,98 \text{ еВ}$ ). Роль центрів fotocутливості в монокристалах  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ , яким відповідає максимум на кривій ОГФ (пік I) з  $\lambda_m \approx 1,07 \text{ мкм}$  виконують, як і в  $\text{CdS } V_{\text{Cd}}$ . Щодо максимуму ОГФ (пік II) з  $\lambda_m \approx 1,26$ – $1,3 \text{ мкм}$ , то він може бути пов'язаний з акцептором  $\text{Ag}_{\text{Cd}}$ .

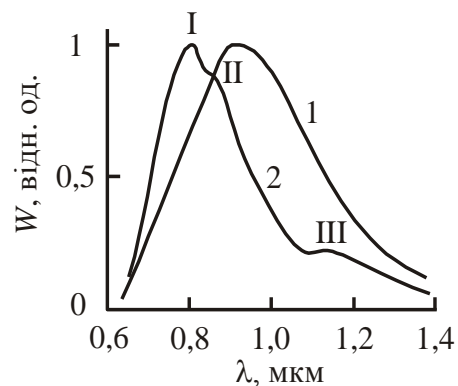


**Рис. 3.** Спектральний розподіл оптичного гашення фотопровідності монокристалів  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  при  $T \approx 77 \text{ К}$ .

Спектри фотолюмінесценції монокристалів  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  (рис. 4) подібні до спектрів дефектних (опромінених швидкими нейтронами) монокристалів  $\text{CdS}$  з максимумами люмінесценції, які зсунуті в довгохвильову область відносно максимумів в  $\text{CdS}$ , на величину  $\sim 0,06$ – $0,1 \text{ мкм}$  і більшою напівшириною смуг ( $0,3$ – $0,36 \text{ еВ}$ ), що може свідчити про більшу дефектність сполук.

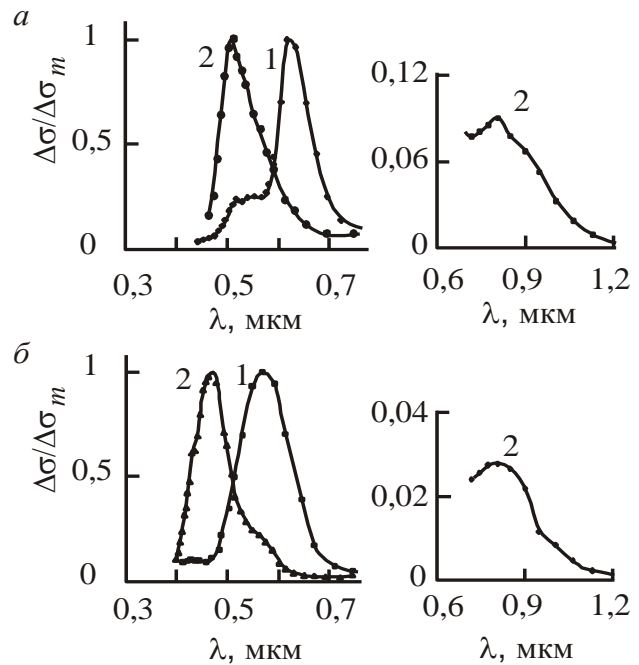
Із спектрального розподілу фотопровідності (СРФ) на змінному та постійному сигналах при  $T=293 \text{ К}$  і  $T=77 \text{ К}$  виділено три максимуми, яким відповідають довжини хвиль  $\lambda=0,47 \text{ мкм}$ ,  $\lambda=0,56 \text{ мкм}$ ,  $\lambda=0,81 \text{ мкм}$  при  $T=77 \text{ К}$ ,  $\lambda=0,51 \text{ мкм}$ ,  $\lambda=0,57 \text{ мкм}$ ,  $\lambda=0,81 \text{ мкм}$  при  $T=293 \text{ К}$  (змінний сигнал), причому на постійному сигналі спостерігається перерозподіл фотопровідності між максимумами  $\lambda=0,57 \text{ мкм}$  ( $T=77 \text{ К}$ ) і  $\lambda=0,62 \text{ мкм}$  ( $T=293 \text{ К}$ ) (рис.5).

Оцінена по власній фотопровідності ширина забороненої зони сполуки  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  при кімнатній температурі виявилася рівною  $E_{g293} \approx 2,43 \text{ еВ}$  та при температурі рідкого азоту –  $E_{g77} \approx 2,64 \text{ еВ}$ . Найбільш ймовірним є зв'язок розмитого піку з  $\lambda_{m3} \approx 0,81 \text{ мкм}$  ( $\sim 1,53 \text{ еВ}$ ) із фотозбудженням електронів із центрів fotocутливості (яким відповідає ОГФ в області  $\lambda \approx 1,07 \text{ мкм}$ ) в  $S$ -зону. При такому припущенні добре узгоджуються енергія фотоіонізації центрів з енергетичним положенням центрів повільної рекомбінації, роль яких (як повідомлялось вище) виконують акцептори –  $V_{\text{Cd}}$  (особливо при низьких температурах). Розмитість піку, очевидно, обумовлена шириною зони локалізованих станів, яку утворюють  $V_{\text{Cd}}$  і  $\text{Ag}_{\text{Cd}}$  в дефектному монокристалі  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ . Стосовно природи максимуму з  $\lambda_{m2}$  із наявної в



**Рис. 4.** Спектри фотолюмінесценції монокристалів  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ : 1 –  $T \approx 293 \text{ К}$ ; 2 –  $T \approx 77 \text{ К}$ .

нас кількості експериментальних результатів неможливо зробити однозначного висновку. Перш за все, цей максимум із великим часом релаксації нерівноважних носіїв заряду, який проявляється при вимірюваннях на постійному сигналі, не може бути зумовлений фотозбудженням електронів із  $V$ -зони на донорні центри з наступною термоіонізацією в  $C$ -зону, оскільки, при зниженні температури (внаслідок зменшення ймовірності термічної іонізації донорних центрів) він повинен виморожуватися, що не відповідає спостережуваним фактам, крім того, зростає його напівширина (рис. 5, *a* і *б*, криві 1). Труднощі, пов'язані зі зміною напівширини смуги домішкової фотопровідності з  $\lambda_{m2}$  залишаються при поясненні її фотоіонізацією (переведенням електронів в  $C$ -зону) акцепторних центрів з енергетичним положенням  $E_V^0 \approx 0,43 - 0,46$  еВ. Роль акцепторів з таким положенням могли б виконувати міжвузлові атоми сірки ( $S_i$ ), наявність яких в ґратці  $AgCd_2GaS_4$  підтверджується мікрозондовим аналізом. Ми вважаємо, що одним із можливих механізмів домішкової фотопровідності з  $\lambda_{m2}$  може бути активаційна стрибкова провідність електронів закинутих із  $V$ -зони у зону локалізованих станів, яка (про що повідомлялося вище) утворена донорними центрами  $Ga_{Cd}$  і знаходиться на відстані  $\sim 0,5$  еВ від  $C$ -зони (рис. 1, *б*, зона ДЗ). Ширина такої зони, як відзначалось вище, становить  $\Delta = 0,1$  еВ, тобто, близька до напівширини смуги СРФ з  $\lambda_{m2}$  при 77 К. При високих температурах фотопровідність з  $\lambda_{m2}$  може бути, в основному, зумовлена термоіонізацією електронів із зони локалізованих станів (попередньо туди фотопереведених із  $V$ -зони) у зону провідності. При низьких температурах в компенсованому напівпровіднику електрони з ДЗ-зони, утвореної глибокими донорами, перелокалізовуються на акцепторні центри. Фотозбудження електронів із  $V$ -зони в ДЗ-зону веде до появи стрибкової провідності електронів по незайнятим центрам ДЗ-зони, які енергетично розподілені в області  $\Delta = 0,1$  еВ.



**Рис. 5.** Спектральний розподіл фотопровідності монокристалів  $AgCd_2GaS_4$  при різних температурах. *a* –  $T=293$  К, *б* –  $T=77$  К: 1 - на постійному сигналі; 2 - на змінному сигналі з частотою 73 Гц.

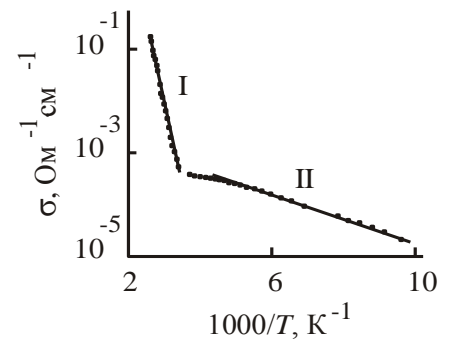
**П'ятий розділ** присвячено експериментальним дослідженням електричних, термоелектричних та оптичних властивостей монокристалічних сполук  $A_2^I HgC^{IV} D_4^{VI}$  ( $A^I - Cu, Ag; C^{IV} - Ge, Sn; D^{VI} - S, Se$ ).

Згідно зі знаком термо-е.р.с та сталою Холла встановлено, що монокристали  $Ag_2HgSnS_4$  мають  $n$ -тип провідності. Питома темнова електропровідність монокристалів  $Ag_2HgSnS_4$  при  $T \approx 293$  К становить  $\sigma \approx (10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}) \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  для різних зразків, Холлівська рухливість електронів  $\mu \approx (1 \cdot 10^{-1} - 2 \cdot 10^{-1}) \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ , коефіцієнт термо-е.р.с  $S \approx 500 \text{ мкВ/К}$ .

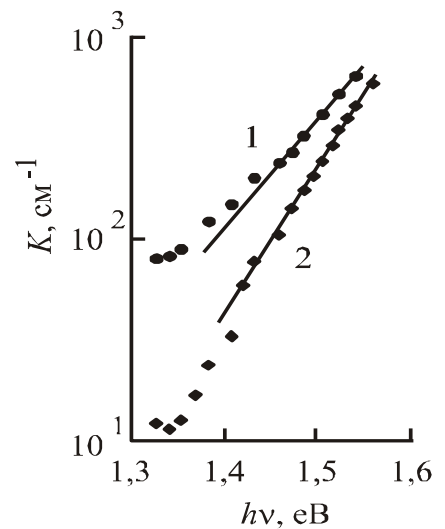
Температурна залежність провідності  $\sigma(T)$  монокристалів  $Ag_2HgSnS_4$  описується формулою (1), що є характерно для неупорядкованих напівпровідників. Перший доданок у рівнянні (1) (ділянка I, рис. 6.), описується експоненціальною залежністю із енергією активації  $E_0 \approx 0,64 \pm 0,02 \text{ еВ}$ . Визначене із експериментальної залежності  $\sigma(T)$  значення  $\sigma_0$  виявилось рівним  $\sim 10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Така провідність є характерною для переходів електронів із дефектних рівнів у забороненій зоні, які лежать близько біля рівня Фермі ( $E_F$ ), на делокалізовані енергетичні стани (рівень протікання  $E_C$ ) зони провідності. Очевидно, провідність в області ділянки I, при  $T = 293$  К є власною провідністю. В даному випадку положення  $E_F$  фіксується біля середини забороненої зони напівпровідника ( $E_F \approx E_g/2$ ). Оцінена нами термічна ширина забороненої зони монокристалів  $Ag_2HgSnS_4$  виявилася рівною:  $E_g \approx 2E_0 \approx 1,28 \pm 0,02 \text{ еВ}$ .

Низькотемпературна провідність (другий доданок, ділянка II з  $E_0 \approx (0,04 - 0,05) \text{ еВ}$  і  $\sigma_1 \approx 4 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ) пояснюється стрибковою провідністю з перескоками між найближчими сусідами в зоні дефектних локалізованих станів біля рівня Фермі.

Енергетична залежність коефіцієнта поглинання світла ( $K(h\nu)$ ) в області власних оптичних переходів, на краю смуги власного поглинання  $K(h\nu)$  добре описується правилом Урбаха (рис.7). Визначене нами з експериментальної залежності (2) значення характеристичної енергії ( $\Delta_0$ ), що обумовлює ступінь розмиття та нахилу краю поглинання, при  $T \approx 77$  К виявилось рівним  $0,061 \text{ еВ}$  і дещо зростало до величини  $\sim 0,07 \text{ еВ}$  при кімнатній температурі ( $T \approx 293$  К). Велике значення  $\Delta_0$  (для



**Рис. 6.** Температурна залежність питомої темної електропровідності монокристалів  $Ag_2HgSnS_4$ .



**Рис.7.** Енергетична залежність коефіцієнта поглинання світла в області власних переходів в монокристалах  $Ag_2HgSnS_4$  при  $T = 293$  К (1), і  $T = 77$  К (2).

більш досконалих монокристалів CdS,  $\Delta_0$  при 77 К становило  $\sim 0,02$  еВ) свідчить про значну дефектність монокристалів  $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$  у яких домінуючим є статичний безлад, обумовлений структурними дефектами та статистичним розподілом атомів Hg і Sn у вузлах кристалічної ґратки. Оцінена за енергією квантів світла  $h\nu$ , яка відповідає  $K=600$   $\text{см}^{-1}$  (в області КП) оптична ширина забороненої зони сполуки  $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$  становила  $E_g \approx 1,5-1,54$  еВ, що узгоджується з термічною шириною забороненої зони, визначеної з температурної залежності  $\sigma(T)$ . Була розрахована концентрація заряджених центрів, відповідальних за розмиття краю поглинання (3). Одержані значення виявилися рівними:  $n_i \approx 7 \cdot 10^{19}$   $\text{см}^{-3}$  при  $T \approx 77$  К,  $n_i \approx 1,1 \cdot 10^{20}$   $\text{см}^{-3}$  при  $T \approx 293$  К. Деяке зростання концентрації заряджених дефектів при збільшенні температури зразка, пов'язане з термоіонізацією частини дефектів, які були нейтральними при низькій температурі.

Всі досліджувані монокристали  $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$  є фоточутливими напівпровідниками з кратністю зміни електропровідності ( $T=77$  К)  $k = \sigma_c / \sigma_T = 4$ , при освітленні білим світлом 100 лк. Характерною особливістю спектрів фотопровідності (рис.8) є наявність двох максимумів з  $\lambda_1=875$  нм ( $h\nu_1=1,42$  еВ) і  $\lambda_2=950$  нм ( $h\nu_2=1,305$  еВ). Перший максимум I ( $\lambda_1=875$  нм) СРФ, енергія переходу якого ( $h\nu_1=1,42$  еВ) дуже близька до оптичної ширини забороненої зони монокристала  $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$ , очевидно, обумовлений власною фотопровідністю напівпровідника. Другий більш інтенсивний максимум II з  $\lambda_2=950$  нм ( $h\nu_2=1,305$  еВ), який спостерігається як при  $T=77$  К, так і при 293 К, на нашу думку пов'язаний з фотозбудженням електронів з акцепторного рівня  $E_A \approx E_V + 0,115$  еВ у зону провідності. Відомі аналогічні центри в монокристалах ZnSe ( $E_A = E_V + 0,12$  еВ), за які відповідальні двічі негативно заряджені вакансії цинку ( $V_{\text{Zn}}^{2-}$ ). Тому можна припустити, що за максимум фотопровідності II з  $\lambda \approx 950$  нм в зразках  $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$  відповідальні двічі негативно заряджені вакансії металу в катіонній підґратці кристалу.

Матеріали  $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$  і  $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$  мають *p*-тип провідності, порівняно високу питому електропровідність  $\sim 4$   $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  і коефіцієнт термо-е.р.с.  $\approx (500-700)$  мкВ/К. Визначене нами значення термоелектричної добротності для даних сполук виявилось рівним  $ZT \approx 0,1-0,2$  для різних матеріалів, тому вони можуть знайти використання в якості вітки з *p*-типом провідності для термоелемента на основі *p-n*-переходів, який в цілому може мати високий коефіцієнт корисної дії.

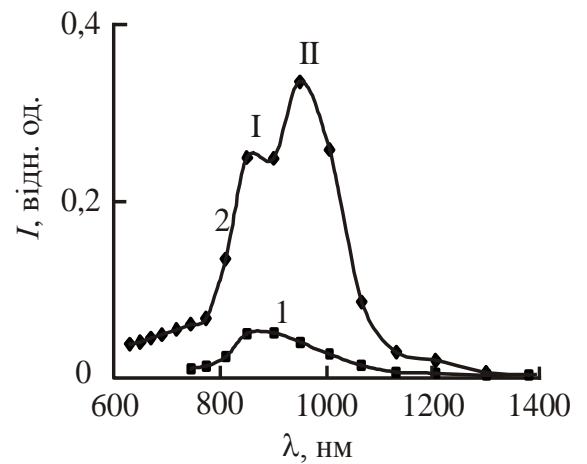


Рис. 8. Спектральний розподіл фотопровідності монокристалів  $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$  при  $T=293$  К (1) і  $T=77$  К (2).

Тип провідності напівпровідників  $A_2^I B^{II} C^{IV} D_4^{VI}$  з однаковим типом кристалічної структури та з близькими параметрами елементарної комірки визначається атомним номером катіонів, що заповнюють позиції атомів першої групи в структурі. Всі сполуки з більш легкими катіонами (Cu) є напівпровідниками *p*-типу провідності, з більш важкими – (Ag) мають *n*-тип провідності. Можна припустити, що тип провідності сполук  $A_2^I B^{II} C^{IV} D_4^{VI}$  визначається вакансіями атомів першої групи ( $V_A$ ). Атоми Cu, маючи порядковий номер  $z=29$ , очевидно, мають меншу енергію виходу із вузла кристалічної ґратки (енергія утворення  $V_{Cu}$ ), ніж більші за розміром атоми Ag ( $z=47$ ), що обумовлює більшу концентрацію  $V_{Cu}$  в сполуках з Cu, у порівнянні з  $V_{Ag}$  в сполуках з Ag. Крім акцепторів, в складних напівпровідникових сполуках існують дефекти та неконтрольовані домішки донорного типу, які компенсують акцептори (про що свідчить мале значення питомої темної електропровідності сполук). *p*-тип провідності напівпровідників з Cu, обумовлений домінуванням концентрації акцепторів ( $V_{Cu}$ ) над концентрацією донорів, тоді, як в сполуках з Ag концентрації  $V_{Ag}$  недостатньо, щоб змінити *n*-тип провідності створений донорами, що підтверджується експериментально. Додатковим підтвердження даного припущення є наявність великого домішкового поглинання світла (до  $K \approx 200 \text{ см}^{-1}$ ) для сполук з Cu, обумовленого оптичними переходами з участю  $V_{Cu}$ , тоді як в монокристалах з Ag воно на порядок менше (і становить  $K \approx 10\text{--}15 \text{ см}^{-1}$ ), що свідчить про меншу концентрацію  $V_{Ag}$ .

Ширина забороненої зони сполук  $A_2^I B^{II} C^{IV} D_4^{VI}$ , в основному, визначається природою елементів четвертої та шостої групи. Для сполук, які мають однакові елементи A, B і D і відрізняються лише елементом C, ширина забороненої зони зменшується із зростанням атомного номера елемента C. Більше того, сполуки з різними елементами A і B й однаковими елементами C і D мають близьке значення  $E_g$ . Ширина забороненої зони сполук, також, зменшується із зростанням атомного номера халькогена D. Таку залежність  $E_g$  від складу сполук можна пояснити, якщо вважати, що їх валентна зона формується орбіталями валентних електронів халькогена D (S або Se), а зона провідності – орбіталями гібридизованих електронних станів елемента IV групи (C). Електронні стани, утворені орбіталями елементів A і B (які заповнені електронами) лежать нижче від валентної зони халькогену D і вище (порожні) від зони провідності, утвореної орбіталями елемента IV групи (C).

## ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

1. Було встановлено, що за домішкову фотопровідність з  $\lambda_m=0,6 \text{ мкм}$  і парамагнітні центри в електронно-опромінених CdS:Cu відповідальні донорно-акцепторні пари, роль акцептора в яких відіграють атоми міді у вузлах катіонної підґратки ( $Cu_{Cd}$ ), роль донора – мілкі домішки.

2. Показано, що дефекти в нейтронно-опромінених зразках відпалюються в дві стадії. На першій стадії ( $\sim 100\text{--}150 \text{ }^\circ\text{C}$ ) відбувається відпал точкових дефектів,

на другій (~250–420 °C) – відпалюються в основному кластери дефектів, за рахунок чого відбувається збагачення ґратки вакансіями кадмію і сірки.

3. Кластери дефектів, утворені нейтронною радіацією, є ефективними стоками для атомів міді, тобто проявляють гетерні властивості.

4. Монокристали халькогенідних сполук  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ , внаслідок складності структури й дефектності кристалічної ґратки проявляють властивості, характерні для неупорядкованих систем, що підтверджується результатами по дослідженню спектрального розподілу фотопровідності, краю поглинання та температурної залежності електропровідності.

5. З досліджень температурної залежності електропровідності, спектрального розподілу фотопровідності та коефіцієнта поглинання монокристалів  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  оцінена ширина забороненої зони даної сполуки  $E_g \approx 2,43$  еВ при  $T=293$  К та  $E_g \approx 2,64$  еВ при  $T=77$  К.

6. Виходячи з експериментально встановленого параметра  $\Delta_0=0,087$  еВ визначено концентрацію точкових дефектів відповідальних за розмиття краю поглинання в монокристалах  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$   $n_f \approx 1,2 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>.

7. Встановлено, що спектри фотолюмінесценції монокристалів  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  подібні до спектрів дефектних опромінених нейтронами монокристалів  $\text{CdS}$  з максимумами люмінесценції зсунутими в довгохвильову область відносно максимумів неопромінених  $\text{CdS}$ , на величину ~0,06–0,1 мкм.

8. На основі аналізу температурної залежності електропровідності, спектрів фотопровідності, фотолюмінесценції, оптичного гашення фотопровідності та частотної залежності коефіцієнта поглинання запропонована якісна модель розподілу щільності електронних станів в забороненій зоні монокристалів  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ .

9. Встановлено, що сполука  $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$  має *n*-тип провідності та вперше визначено її основні фізичні параметри: ширину забороненої зони ( $E_g \approx 1,54$  еВ при  $T=293$  К), Холлівську рухливість електронів ( $\mu \approx 2 \cdot 10^{-1}$  см/(В·с), при  $T=293$  К), коефіцієнт термо-е.р.с. ( $S \approx 500$  мкВ/К, при  $T=293$  К).

10. На основі аналізу експериментальних фактів та запропонованої фізичної моделі електронних станів в тетраарних халькогенідних напівпровідниках структурних типів  $A_2^I B^{II} C^{IV} D_4^{VI}$  було пояснено залежність ширини забороненої зони сполук та тип провідності від їх компонентного складу.

11. Визначено термоелектричну добротність сполук  $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$  і  $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$   $ZT \approx 0,1-0,2$ , що робить їх перспективними матеріалами для виготовлення термоелектричних приладів підвищеної радіаційної стійкості.

12. Невисока симетрія кристалічної ґратки й широкі вікна пропускання робить перспективними халькогенідні монокристали  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  та  $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$  для створення на їх основі перетворювачів частоти, зображення та інших приладів в нелінійній оптиці й інших областях оптоелектронної техніки.



13. Показано, що монокристали  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  та  $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$  є фоточутливими матеріалами, що дає можливість їх практичного застосування в якості датчиків оптичного випромінювання.

## СПИСОК ОСНОВНИХ ДРУКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Phase diagram of the  $\text{Ag}_2\text{S-HgS-SnS}_2$  system and crystal preparation, crystal structure and properties of  $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$  / O. V. Parasyuk, S. I. Chykhrij, V. V. Bozhko, L. V. Piskach, M. S. Bogdanuyk, I. D. Olekseyuk, L. V. Bulatetska, V. I. Pekhnyo // Journal of Alloys and Compounds. – 2005. – Vol. 399. – P. 32–37.

2. Халькогенідні почетверенні монокристалічні сполуки  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  і їх фізичні властивості / В. В. Божко, Г. Є. Давидюк, Л. В. Булатецька, О. В. Парасюк // Український фізичний журнал. – 2008. – Т. 53, № 3. – С. 257–261.

3. Особенности оптических и фотоэлектрических свойств специально легированных и легированных Cu монокристаллов  $\text{CdS}$  / Г. Е. Давидюк, В. В. Божко, Г. Л. Мирончук, Л. В. Булатецкая, А. Г. Кевшин // Физика и техника полупроводников. – 2008. – Т. 42, № 4. – С. 399–403.

4. Оптические и фотоэлектрические свойства монокристаллических соединений  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  / Л. В. Булатецкая, В. В. Божко, Г. Е. Давидюк, О. В. Парасюк // Физика и техника полупроводников. – 2008. – Т. 42, № 5. – С. 522–527.

5. Давидюк Г. Є. Особливості впливу дефектів радіаційного походження на рекомбінаційні процеси в спеціально нелегованих і легованих атомами Cu і In монокристалах сульфід кадмію / Г. Є. Давидюк, Л. В. Булатецька, Ж. І. Тишковець // Науковий вісник ВДУ. Фізичні науки. – 2005. – № 1. – С. 29–36.

6. Давидюк Г. Є. Особливості домішкової фотопровідності нелегованих і легованих міддю монокристалів  $\text{CdS}$ , неопромінених і опромінених високо енергетичними електронами з  $E=1,2$  МеВ / Г. Є. Давидюк, В. В. Божко, Л. В. Булатецька // Науковий вісник ВДУ. Фізичні науки. – 2006. – № 4. – С. 193–198.

7. Вплив опромінення швидкими реакторними нейтронами на оптичні і фотоелектричні властивості спеціально нелегованих і легованих Cu монокристалів  $\text{CdS}$  / Г. Є. Давидюк, В. В. Божко, Н. А. Головіна, Г. Л. Мирончук, Л. В. Булатецька // Науковий вісник ВДУ. Фізичні науки. – 2006. – № 4. – С. 172–177.

8. Особливості фотопровідності монокристалів  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  / В. В. Божко, М. С. Богданюк, Л. В. Булатецька, В. В. Булатецький, А. П. Третяк // Науковий вісник ВДУ. Фізичні науки. – 2006. – № 4. – С. 178–181.

9. Термостимульована провідність монокристалів  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  / Л. В. Булатецька, В. В. Божко, М. С. Богданюк, Г. Є. Давидюк, А. П. Третяк,

В. В. Булатецький // Науковий вісник ВДУ. Фізичні науки. – 2007. – № 6. – С. 3–7.

10. Давидюк Г. Є. Формування донорно-акцепторних пар, відповідальних за фотоелектричні і магнітні властивості в електронно опромінених нелегованих і легованих  $\text{Cu}$  монокристалах сульфїду кадмію / Г. Є. Давидюк, В. В. Божко, Л. В. Булатецька // Науковий вісник ВДУ. Фізичні науки. – 2007. – № 6. – С. 13–22.

11. Електричні, оптичні і фотоелектричні властивості монокристалічних сполук  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  / В. В. Божко, Г. Є. Давидюк, Л. В. Булатецька, О. В. Парасюк // Науковий вісник ВДУ. Фізичні науки. – 2007. – № 16. – С. 31–42.

12. Дослідження фізичних властивостей почетверенних сполук  $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$  / В. В. Божко, О. В. Парасюк, І. Д. Олексеюк, В. О. Галка, Л. В. Трофимчук // Складні оксиди, халькогенїди для функціональної електронїки : Х наук.-техн. конф., 26–29 верес. 2000 р. : програма і тези доп. – Ужгород, 2000. – С. 101.

13. Вирощування та фізичні властивості сполук  $\text{Cu}_2\text{HgC}^{\text{IV}}\text{Se}_4$  ( $\text{C-Sn,Ge}$ ) / О. В. Марчук, І. Д. Олексеюк, В. В. Божко, Л. В. Трофимчук // Складні оксиди, халькогенїди для функціональної електронїки : Х наук.-техн. конф., 26–29 верес. 2000 р. : програма і тези доп. – Ужгород, 2000. – С. 115.

14. Божко В.В. Дослідження деяких фотоелектричних та оптичних властивостей монокристалів  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  / В. В. Божко, О. В. Парасюк, Л. В. Трофимчук // 1-а Українська наук. конф. з фізики напівпровідників УНКФН-1 (з міжнародною участю), 10-14 верес. 2002 р. : тези доп. Т. 2. – О. : Астропринт, 2002. – С. 244.

15. Булатецька Л. В. Термостимульована провідність та люмінесценція монокристалу  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  / Л. В. Булатецька, В. В. Божко, А. П. Третяк // II Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (з участю зарубіжних науковців УНКФН-II), 20-24 верес. 2004 р. : тези доп. Т. 2. – Чернівці : Рута, 2004. – С. 455.

16. Давидюк Г.Є. Роль розмірного фактору кластерів дефектів в рекомбінаційних процесах в монокристалах  $\text{CdS}$  / Г. Є. Давидюк, Л. В. Булатецька, В. С. Манжара // X-а міжнародна конференція з фізики і технології тонких плївок МКФТТП, 16-21 трав. 2005 р. : тези доп. Т. 1. – Івано-Франківськ, 2005. – С. 44.

17. Божко В. В. Фотопровідність та край поглинання монокристалу  $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$  / В. В. Божко, Л. В. Булатецька, А. П. Третяк // Релаксаційні, нелїнійні й акустооптичні процеси та матеріали РНАОПМ'2005 : матеріали 2-ої міжнар. наук. конф., 1–5 черв. 2005 р. : тези доп. – Луцьк : РВВ “Вежа” Волин. держ. ун-ту. імені Лесі Українки, 2005. – С. 86.

18. Давидюк Г. Є. Вплив електронної радіації на фотопровідність легованих міддю монокристалів сульфїду кадмію / Г. Є. Давидюк, Л. В. Булатецька, В. З. Панкевич // Релаксаційні, нелїнійні й акустооптичні процеси та матеріали РНАОПМ'2005 : матеріали 2-ої міжнар. наук. конф., 1–5 черв. 2005 р. : тези доп.

– Луцьк : РВВ “Вежа” Волин. держ. ун-ту імені Лесі Українки, 2005. – С. 108 – 111.

19. Романюк І. В. Вплив легуючих домішок на спектральну фоточутливість опромінених швидкими електронами (з  $E=1,2$  МеВ) і реакторними нейтронами монокристалів сульфїду кадмію / І. В. Романюк, Л. В. Булатецька // Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасне, майбутнє : матеріали I міжн. наук.-практичної конф. студентів і аспірантів., 18–19 квіт. 2007 р. : тези доп. – Луцьк : РВВ “Вежа” Волин. держ. ун-ту імені Лесі Українки, 2007. – С. 67–69.

20. Вплив дефектів на деякі фотоелектричні та електричні властивості монокристалів  $AgCd_2GaS_4$  / Л. В. Булатецька, В. В. Божко, М. С. Богданюк, А. П. Третяк, В. В. Булатецький // III Українська наук. конф. з фізики напівпровідників УНКФН-3, 17-22 черв. 2007 р. : тези доп. – О. : Астропринт, 2007. – С. 381.

21. Особливості оптичних і фотоелектричних властивостей спеціально нелегованих і легованих  $Cu$  монокристалів  $CdS$  / Г. Є. Давидюк, В. В. Божко, Г. Л. Мирончук, Н. А. Головіна, Л. В. Булатецька // III Українська наук. конф. з фізики напівпровідників УНКФН-3, 17-22 черв. 2007 р. : тези доп. – О. : Астропринт, 2007. – С. 192

22. Деякі фізичні параметри багатокомпонентних халькогенідних сполук  $Ag_2HgSnS_4$  / Г. Є. Давидюк, В. В. Божко, О. В. Парасюк, Л. В. Булатецька, А. П. Третяк // Фізичні явища в твердих тілах : матеріали 8 міжн. конф., 11-13 груд. 2007 р. : тези доп. – Х. : ХНУ, 2007. – С. 113.

23. Вплив дефектних центрів на термостимульовану провідність монокристалів  $AgCd_2GaS_4$  / В. В. Божко, Г. Є. Давидюк, Л. В. Булатецька, О. В. Парасюк // Сучасні проблеми електроніки : міжн. наук. семінар., 31 січ.–1 лют. 2008 р. : тези доп. – Львів, Львівський нац. ун-т. ім. Івана Франка, 2008. – С. 7.

24. Трофімчук О. Р. Вплив дефектних центрів на фотоелектричні та оптичні властивості монокристалічних сполук  $AgCd_2GaS_4$  / О. Р. Трофімчук, Л. В. Булатецька // Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасне, майбутнє : матеріали II міжн. наук.-практичної конф. студентів і аспірантів., 16-17 квіт. 2008 р. Луцьк, Україна. – Луцьк : РВВ “Вежа” Волин. нац. ун-ту імені Лесі Українки, 2008. – С. 184 – 185.

25. Вплив дефектних центрів на фотоелектричні та оптичні властивості монокристалічних сполук  $AgCd_2GaS_4$  / Г. Є. Давидюк, В. В. Божко, Л. В. Булатецька, О. В. Парасюк, О. В. Новосад // Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали РНАОПМ'2008 : матеріали 4-ої міжнар. наук. конф., 1–5 трав. 2008 р. : тези доп. – Луцьк : РВВ “Вежа” Волин. нац. ун-ту імені Лесі Українки, 2008. – С. 100 – 102.

## АНОТАЦІЯ

Булатецька Л.В. Електричні і оптичні властивості монокристалів CdS, AgCd<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub> та A<sub>2</sub><sup>I</sup>HgC<sup>IV</sup>D<sub>4</sub><sup>VI</sup> (A<sup>I</sup> – Cu, Ag; C<sup>IV</sup> – Ge, Sn; D<sup>VI</sup> – S, Se) з дефектами структури – рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. Волинський національний університет імені Лесі Українки, Луцьк, 2008.

Дисертація присвячена дослідженню впливу дефектів технологічного походження на електричні та оптичні властивості монокристалічних сполук AgCd<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub> та A<sub>2</sub><sup>I</sup>HgC<sup>IV</sup>D<sub>4</sub><sup>VI</sup> (A<sup>I</sup> – Cu, Ag; C<sup>IV</sup> – Ge, Sn; D<sup>VI</sup> – S, Se), а також дослідженню впливу структурних пошкоджень радіаційного характеру на параметри спеціально нелегованих і легованих Cu монокристалів сульфід кадмію.

Монокристалічні сполуки AgCd<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub> та A<sub>2</sub><sup>I</sup>HgC<sup>IV</sup>D<sub>4</sub><sup>VI</sup> (A<sup>I</sup> – Cu, Ag; C<sup>IV</sup> – Ge, Sn; D<sup>VI</sup> – S, Se) внаслідок дефектності кристалічної ґратки проявляють властивості характерні для неупорядкованих напівпровідників. В роботі запропоновано фізичну модель електронних станів у тетрарних халькогенідних напівпровідниках A<sub>2</sub><sup>I</sup>B<sup>II</sup>C<sup>IV</sup>D<sub>4</sub><sup>VI</sup>.

**Ключові слова:** халькогеніди, тетрарні сполуки, монокристал, сульфід кадмію, дефекти.

## АННОТАЦИЯ

Булатецкая Л. В. Электрические и оптические свойства монокристаллов CdS, AgCd<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub> и A<sub>2</sub><sup>I</sup>HgC<sup>IV</sup>D<sub>4</sub><sup>VI</sup> (A<sup>I</sup> – Cu, Ag; C<sup>IV</sup> – Ge, Sn; D<sup>VI</sup> – S, Se) с дефектами структуры – рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков. Волынский национальный университет имени Леси Украинки, Луцк, 2008.

Диссертация посвящена исследованию влияния дефектов технологического происхождения на электрические и оптические свойства монокристаллических соединений AgCd<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub> и A<sub>2</sub><sup>I</sup>HgC<sup>IV</sup>D<sub>4</sub><sup>VI</sup> (A<sup>I</sup> – Cu, Ag; C<sup>IV</sup> – Ge, Sn; D<sup>VI</sup> – S, Se), а также исследованию влияния структурных повреждений радиационного происхождения на параметры специально нелегированных и легированных Cu монокристаллов CdS.

Исследовались электрические, фотоэлектрические и магнитные свойства нелегированных и легированных медью ( $N_{Cu} \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) монокристаллов CdS, облученных электронами ( $E=1.2 \text{ МэВ}$ ,  $\Phi=2 \cdot 10^{17} \text{ эл/см}^2$ ) и нейтронами ( $E=2 \text{ МэВ}$ ,  $\Phi=1 \cdot 10^{18} \text{ н/см}^2$ ). Показано, что ответственными за примесную фотопроводимость и парамагнитные центры являются донорно-акцепторные пары, в частности, в легированных образцах – , которые разрушаются при

облучении и вновь формируются с течением времени (как вторичные радиационные дефекты) в облученных образцах. Установлено, что основная доля парамагнитных центров и донорно-акцепторных пар располагается в приповерхностной области кристалла. Подтверждено, что крупные структурные дефекты, кластеры дефектов, образованные нейтронной радиацией являются эффективными стоками для атомов меди. Изучены особенности изохронного отжига парамагнитных центров и донорно-акцепторных пар, ответственных за изменение магнитных параметров, спектров фотопроводимости и темновой электропроводимости облученных нелегированных и легированных Cu образцов CdS.

Монокристаллические соединения  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  кристаллизуются в ромбической структуре (пространственная группа  $Pmn2_1$ ). Нарушение стехиометрии образцов ведет к нарушению дальнего порядка и приближает соединения  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  к неупорядоченным системам. При этом наблюдается размытие и смещение в длинноволновую область края полосы собственного поглощения, которая хорошо описывается правилом Урбаха, а также расширение максимумов фотопроводимости и люминесценции. Рассчитана концентрация точечных заряженных дефектов, ответственных за размытие края поглощения. Она оказалась равной  $1,2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Монокристаллы  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  являются фоточувствительными полупроводниками. Спектры фотолюминесценции монокристаллов  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  подобны таковым, которые имеют место в дефектных монокристаллах CdS с положением максимумов излучения, сдвинутыми по отношению к максимумам в CdS в длинноволновую область на величину  $\Delta\lambda \approx 0,06-0,1 \text{ мкм}$ . Из анализа экспериментальных данных делаются выводы о природе фотоактивных центров в соединениях  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ . С учетом экспериментальных результатов была разработана качественная модель распределения плотности электронных состояний в полупроводниках  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ .

Установлено основные физические параметры монокристаллов  $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$ . Предложена физическая модель электронных состояний в многокомпонентных халькогенидных полупроводниковых соединениях  $\text{A}_2^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{D}_4^{\text{VI}}$  на основании которой была объяснена зависимость ширины запрещенной зоны и типа проводимости соединений от их состава.

Показана перспективность монокристаллов  $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$  и  $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ , как материала термоэлектрических приборов.

**Ключевые слова:** халькогениды, тетраэдрические соединения, монокристаллы, сульфид кадмия, дефекты.

## SUMMARY

Bulatetska L. V. Electrical and optical properties of single-crystals CdS,  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  and  $\text{A}_2^{\text{I}}\text{HgC}^{\text{IV}}\text{D}_4^{\text{VI}}$  ( $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$ ;  $\text{C}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$ ;  $\text{D}^{\text{VI}} - \text{S, Se}$ ) with the structure defects. – Manuscript.

Thesis for a Candidate degree in Physics and Mathematics. Speciality 01.04.02 – Physics of semiconductors and dielectrics. Volyn Lesya Ukrainka National University, Lutsk, 2008.

This dissertation is devoted to the research of the influence of the defects, technological in origin, upon the electrical and optical properties of single-crystals compounds  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  and  $\text{A}_2^{\text{I}}\text{HgC}^{\text{IV}}\text{D}_4^{\text{VI}}$  ( $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$ ;  $\text{C}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$ ;  $\text{D}^{\text{VI}} - \text{S, Se}$ ) and also to the research of the influence of the structural damages of the radiation character upon the parameters of specially non-alloyed and alloyed Cu single-crystals of cadmium sulphides.

Single-crystal compounds  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  and  $\text{A}_2^{\text{I}}\text{HgC}^{\text{IV}}\text{D}_4^{\text{VI}}$  ( $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$ ;  $\text{C}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$ ;  $\text{D}^{\text{VI}} - \text{S, Se}$ ) in the result of defectiveness of crystal grating display the properties typical for not regulated semiconductors. The physical pattern of electronic states in quaternary chalcogenide semiconductor compounds  $\text{A}_2^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{D}_4^{\text{VI}}$  is propound in the paper.

**Key words:** Chalcogenide, Quaternary compounds, Single-crystals, Cadmium Sulphides, Defects.