

УДК 621.315.592

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

А. П. Третяк– лаборант кафедри фізики твердого тіла Волинського національного університету імені Лесі Українки;

В. В. Божко– кандидат фізико-математичних наук, професор кафедри фізики твердого тіла Волинського національного університету імені Лесі Українки;

Л. В. Булатецька– старший викладач кафедри прикладної математики Волинського національного університету імені Лесі Українки;

О. В. Парасюк– кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського державного університету імені Лесі Українки

Залежність оптичних та фотоелектричних параметрів твердих розчинів $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ від природи і концентрації структурних дефектів

Роботу виконано у ВНУ імені Лесі Українки

Досліджено фотоелектричні та оптичні властивості твердих розчинів $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ із ізовалентним заміщенням $\text{Cd} \Rightarrow \text{Mn}$. Визначено положення максимумів фотопровідності та оцінено ширину забороненої зони. Проаналізовано вплив дефектів на особливості фотоелектричних та оптичних властивостей твердих розчинів.

Ключові слова: халькогеніди, дефекти, фотопровідність, люмінесценція.

Давидюк Г. Е., Третяк А. П., Божко В. В., Булатецкая Л. В., Парасюк О. В. Зависимость оптических и фотоэлектрических параметров твердых растворов $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ от природы и концентрации структурных дефектов. Исследованы фотоэлектрические и оптические свойства твердых растворов $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ с изовалентным замещением $\text{Mn} \Rightarrow \text{Cd}$. Определено положение максимумов фотопроводимости и оценена ширина запрещенной зоны. Проанализировано влияние дефектов на особенности фотоэлектрических и оптических свойств твердых растворов.

Ключевые слова: халькогениды, дефекты, фотопроводимость, люминесценция.

Davydyuk H. Ye., Tretyak A. P., Bozhko V. V., Bulatetska L. V., Parasyuk O. V.

Photoelectric and optical properties of solid solutions $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ with isovalent substitution of $\text{Mn} \Rightarrow \text{Cd}$ have been investigated. The position of maxima of photoconductivity has been defined and the width of the energy gap has been valued. The influence of defects on photoelectric and optical properties of solid solutions has been analysed.

Key words: chalcogenides, defects, photoconductivity, luminescence.

Постановка наукової проблеми та її значення. У роботах [1–3] наводяться результати деяких електричних та оптичних досліджень тетраарних халькогенідних монокристалів $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$, які є новим фоточутливим матеріалом у видимій і ближній інфрачервоній області електромагнітного випромінювання. З метою розширення можливостей зміни параметрів тетраарних сполук в роботах [4–9] вивчалися тверді розчини на основі $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ при заміні атомів компонент розчину на ізовалентні атоми інших хімічних елементів: $\text{Ag} \Rightarrow \text{Cu}$; $\text{Cd} \Rightarrow \text{Zn, Mn}$; $\text{Ga} \Rightarrow \text{In}$; $\text{S} \Rightarrow \text{Te, Se}$.

У цій роботі досліджено деякі електричні та фотоелектричні властивості твердих розчинів x мол% $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4 - (100-x)$ мол.% „ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ ” із ізовалентним заміщенням $\text{Cd} \Rightarrow \text{Mn}$, які доповнюють результати нашої роботи [9].

Згідно з рентгенофазовим аналізом у системі $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ спостерігається утворення твердого однофазного розчину значної протяжності, граничний склад якого, визначений за зміною параметрів елементарної ромбічної комірки, обмежується складом $\text{AgCd}_{0,74}\text{Mn}_{1,26}\text{GaSe}_4$ (37 мол.% $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4 - 53$ мол.% „ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ ”) [9]. Як показало уточнення параметрів кристалічної структури сплаву вищезгаданого складу твердого розчину, кристалографічна позиція Cd ($4b$) у рамках просторової групи $Pmn2_1$ є статистично заселеною атомами Cd і Mn, тобто зразки даної системи належать до неупорядкованих сплавів. Поступове заміщення кадмію на манган з меншим тетраедричним іонним радіусом веде до зменшення розмірів елементарної комірки і зростання ширини забороненої зони твердого розчину [9].

Формування мети та завдання статті. Мета – експериментально дослідити спектральні залежності фотопровідності, оптичного гашення фотопровідності та люмінесценції твердих розчинів $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$.

Завдання – на основі аналізу спектральних залежностей фотопровідності оцінити ширину забороненої зони твердих розчинів $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$. Встановити роль дефектів кристалічної ґратки на особливості фотопровідності та фотолюмінесценції.

Матеріали і методи. Одержані в лабораторії ВНУ тверді розчини $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$. Вимірювання оптичних і фотоелектричних параметрів зразків.

Методика та техніка фізичного експерименту. Для досліджень було виготовлено 7 типів зразків з кроком 10 мол.% „ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ ” з області однофазного твердого розчину. Зразки виготовляли у формі правильних паралелепіпедів розмірами $(0,15-0,4) \times (1-2) \times (3-5) \text{ мм}^3$, на які наносили контакти з галій-індієвої евтектики методом втирання її в поверхню зразка. Омичність контактів зберігалась у широкому інтервалі температур і напруг. Обробка поверхні зразків проводилась методом механічної шліфовки з використання алмазних паст різної зернистості.

Виклад основного матеріал та обґрунтування отриманих результатів дослідження. Всі тверді розчини $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ є фоточутливими матеріалами з кратністю зміни електропровідності (K) при освітленні білим світлом (10^3 лк), яка залежить від їх складу (рис. 1).

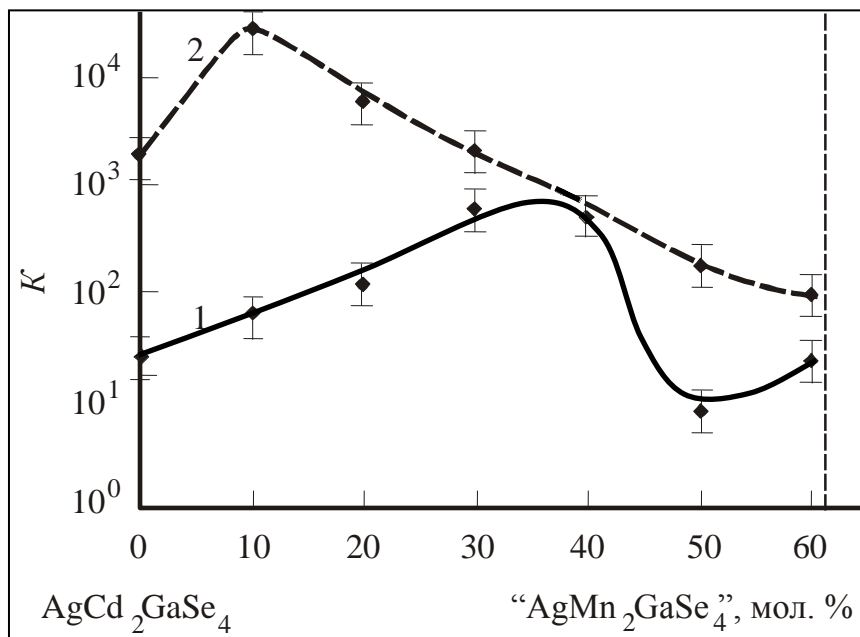


Рис. 1. Залежність кратності зміни електропровідності зразків твердого розчину при освітленні білим світлом (10^3 лк) від його складу: 1 – 293 K, 2 – 77 K

Як випливає з рис. 1 найбільш fotocутливими при кімнатній температурі ($K=0,9-1,0 \cdot 10^3$) виявилися зразки з вмістом 30–40 мол.% “ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ ”, тоді як при низьких температурах ($T=77\text{K}$) розчини з малим вмістом другого компонента “ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ ”.

На рис. 2 представлені криві спектрального розподілу фотопровідності (ФП) сплавів $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ в залежності від їх складу. При кімнатній температурі (крива 1а) для твердого розчину з 100 мол.% $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ спостерігається чітко виражений максимум з $\lambda_m \approx 708$ нм (1,75 еВ), який попадає в область власних оптичних переходів [10] і, очевидно, зумовлений власною фотопровідністю. Визначена за енергією квантів максимуму ФП ширина забороненої зони сполуки $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ виявилася рівною $E_g=1,75$ еВ, що співпадає з такою визначеною в роботах [9, 10]. Розмитий з короткохвильової сторони і затягнутий майже до $\lambda=450$ нм фон ФП, який спостерігається для всіх розчинів, на нашу думку, може бути пов'язаний з дефектністю кристалічної ґратки і порушенням далекого порядку, зумовленого статистичним розподілом атомів у вузлах катіонної підґратки, що є характерним для неупорядкованих систем [11]. Підтвердженням сказаного може слугувати той факт, що при зниженні температури зразків спостерігається значене зменшення короткохвильового фону. При низьких температурах відбувається перезарядка різних дефектних центрів як донорного так і акцепторного типів, а саме, перехід із зарядженого стану в нейтральний (при захопленні вільних носіїв заряду), що веде до зменшення флуктуації концентрації заряджених центрів і, відповідно, випадкової модуляції країв зон (зменшення хвостів щільності електронних станів біля країв зон) [11, 12].

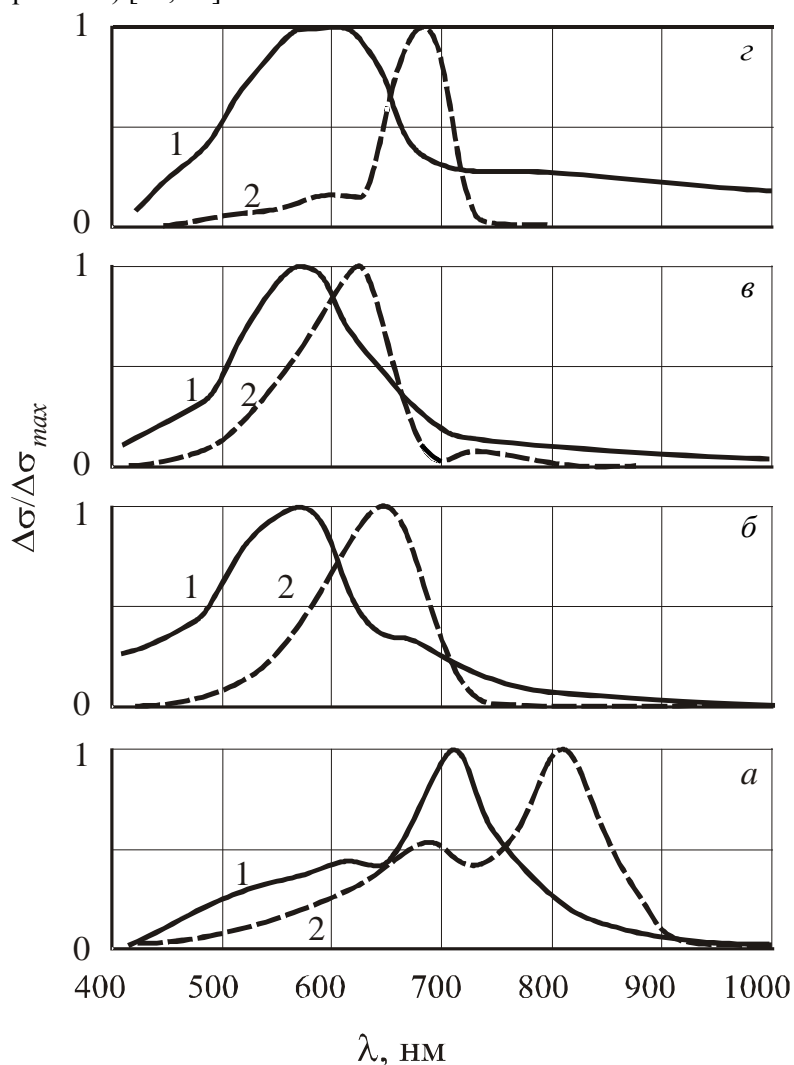


Рис. 2. Спектральний розподіл фотопровідності твердого розчину $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ з різним молярним вмістом “ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ ”: а – 0 мол.%, б – 20 мол.%, в – 40 мол.%, г – 60 мол.%. 1 – $T \approx 293$ K, 2 – $T \approx 77$ K

Згідно зі знаком коефіцієнта термо-е.р.с. (S) сполука $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ належить до напівпровідників n -типу провідності. Для твердих розчинів на їх основі значення S лежить на межі похибки вимірювальних приладів ($S \approx 5\text{--}10$ мкВ/К) що не дозволяє з високою достовірністю встановити тип їх провідності [9]. Це свідчить про високу дефектність і високий ступінь компенсації провідності зразків, що зумовлює близький внесок діркової й електронної складових у загальну електропровідність і відповідно мале значення S :

$$S = \frac{s_p \mu_p p - s_n \mu_n n}{\mu_p p + \mu_n n}, \quad (1)$$

де μ_p , μ_n , p і n рухливості та концентрації дірок і електронів, – «парціальні» термо-е.р.с.

Як показано в роботі [9] при збільшенні вмісту “ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ ” положення максимуму власної ФП при кімнатній температурі зміщується в короткохвильову область (рис. 2 а, б, в, г, криві 1), що свідчить про збільшення E_g твердих розчинів із зростанням молярного вмісту в розчині компоненти « $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ ». Ми провели додаткові дослідження спектрів ФП зразків $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ при $T=77$ К (рис. 2 а, б, в, г, криві 2).

За низьких температурах спостерігається поява нового чітко вираженого максимуму домішкової фотопровідності з $\lambda_m \approx 812$ нм (1,53 еВ), який домінує над максимумом власної ФП. Останній дещо зміщується в короткохвильову область спектра до $\lambda_m \approx 685$ нм (1,81 еВ), що очевидно пов'язано зі збільшенням E_g кристала при зниженні температури (рис. 2а, криві 1 і 2). Аналогічна тенденція в зміні ФП при зниженні температури спостерігається і для твердих розчинів (рис. 2 б, в, г, криві 1 і 2), але при цьому, внаслідок збільшення дефектності зразків зростає напівширина максимумів фотопровідності. Це веде при низьких температурах до маскування більш інтенсивним домішковим максимумом максимуму власної фотопровідності, про що свідчить несиметрична форма низькотемпературного піка фотопровідності, який є неелементарним. Встановити природу дефектів, відповідальних за домішковий максимум, тільки на основі представлених вище експериментальних результатів проблематично, але деякі припущення на рівні гіпотез можна висловити.

Домішкова ФП зумовлена фотозбудженням електронів із домішкового рівня (акцептора) з $E_V \approx (0,24 \pm 0,02)$ еВ вище краю зони у зону провідності. Слід відмітити, що положення домішкового рівня відносно валентної зони твердих розчинів практично на змінне і лежить в межах $\sim 0,24$ еВ для різних розчинів (рис. 2 а, б, в) окрім сильнодефектних зразків, які відповідають межі однофазного розчину (рис. 2 г). можна вважати, що рівень $E_V \approx 0,22$ еВ відповідає одному із зарядових станів двоохарядного акцептора. При кімнатній температурі, внаслідок високої ймовірності збудження дірок із акцепторів у валентну зону він знаходиться в двоохарядовому стані, якому відповідає енергетичний рівень з $E_V > 0,24$ еВ і не проявляється в домішковій фотопровідності. При зниженні температури та зменшенні ймовірності збудження дірок акцепторний центр набуває однозарядового стану захоплює дірку з $E_V \approx 0,22$ еВ, що веде до появи низькотемпературної домішкової ФП. Такі багатозарядові центри з різним положенням енергетичних рівнів у забороненій зоні добре відомі в науковій літературі. До них наприклад, належать вакансії та міжвузлові атоми в багатьох напівпровідниках [13].

Подібні центри домішкової ФП з енергетичним положенням $\sim 0,24$ еВ відносно валентної зони спостерігались нами в однотипних твердих розчинах $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4 \rightarrow \text{AgMn}_2\text{GaS}_4$ [14] і в монокристалах CdS ($\sim 0,32$ еВ) [15], які є бінарними аналогами досліджуваних нами тетрарних халькогенідів [16]. Вище розглянуті акцепторні центри пов'язують з вакансіями в катіонній підгратці кристала, або з комплексами до складу яких вони входять.

Зниження температури веде до зростання фоточутливості твердих розчинів (рис. 1). Це можна пояснити врахувавши, що одні й ті ж самі дефектні центри можуть бути очутливлюючими, або так званими r -центрами повільної рекомбінації, які підвищують фоточутливість зразків і центрами прилипання для вільних носіїв заряду, в нашому випадку для дірок. Їх роль залежить від температури й освітленості зразків. При високих температурах, внаслідок великої ймовірності збудження дірок із r -центрів у валентну зону вони відіграють роль центрів прилипання для дірок не приймаючи участі в рекомбінаційному процесі електронно-діркових пар (температурне гашення фотопровідності). При зниженні температури і зменшенні теплового збудження дірок r -центри відіграють роль повільних центрів рекомбінації захоплених дірок із електронами зони провідності перерозподіляючи на себе велику долю рекомбінаційного потоку, збільшуючи при цьому фотопровідність зразка [17].

Підтвердженням сказаного може слугувати поява при низьких температурах ($T=77$ К) оптичного гашення фотопровідності (ОГФ) (рис. 3), зумовленого фотозбудженням дірок із r -центрів у валентну зону провідності з подальшим пере захопленням їх центрами швидкої рекомбінації (s -центрами), роль яких також виконують деякі структурні дефекти кристалічної ґратки [17]. Велика розмитість ОГФ свідчить про наявність при низьких температурах r -центрів з різни положенням енергетичних рівнів відносно краю валентної зони. Останнє підтверджує високу дефектність твердих розчинів $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ – “ $\text{AgMn}_x\text{GaSe}_4$ ” різного складу. Слід відмітити, що розмиття спектральних максимумів ОГФ, пов’язане зі збільшенням дефектності кристала, спостерігалось у CdS опромінену високоенергетичними електронами [18].

Залежність інтенсивності спектрів ОГФ від вмісту “ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ ” (рис. 3) добре узгоджується зі зміною фоточутливості твердих розчинів (рис. 1, крива 2). Максимуму ОГФ і найбільшій фоточутливості відповідають монокристали з 10 мол.% “ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ ” (рис. 1, і рис. 3, криві 2). Очевидно розчини даного складу мають найбільшу відносну концентрацію дефектів, які відіграють роль r -центрів рекомбінації. Такими дефектами є центри з великою асиметрією перерізів захоплення дірок і електронів ($s_p/s_n \gg 1$).

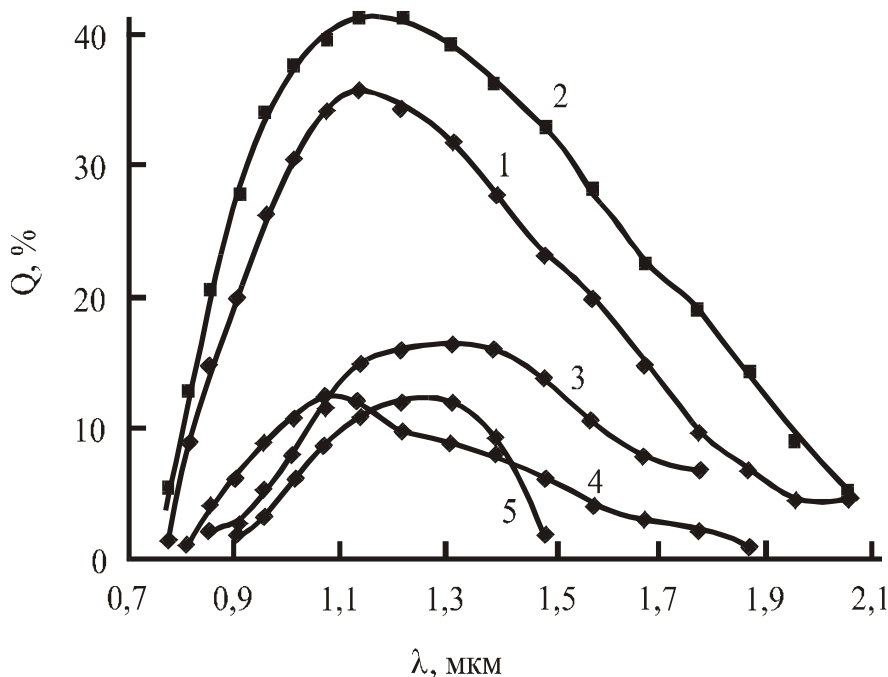


Рис. 3. Спектральний розподіл оптичного гашення фотопровідності твердого розчину $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ з різним молярним вмістом « $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ »: 1 – 0 мол.%, 2 – 10 мол.%, 3 – 20 мол.%, 4 – 30 мол.%, 5 – 40 мол.%. ($T \approx 77$ К)

У бінарних халькогенідах до них належать вакансії в катіонній підґратці та деякі глибокі акцептори [17]. В твердих розчинах їх роль можуть також виконувати катіонні вакансії, наприклад вакансії кадмію (V_{Cd}), або антиструктурні дефекти типу Ag_{Cd} (в нестехіометричних кристалах із надлишком срібла). При збільшенні (понад 10 мол.%) вмісту « $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ », тобто заміні атомів Cd атомами Mn в розчині зменшується інтенсивність кривих ОГФ і фоточутливість (рис. 1, крива 2 і рис. 3, криві 2, 3, 4, 5), що можна пов’язати зі збільшенням дефектності зразків, зокрема концентрації дефектів, які відіграють роль центрів швидкої рекомбінації (s -центри).

При кімнатній температурі при якій практично відсутнє ОГФ залежність фоточутливості зразків від складу розчину носить складний характер (рис. 1, крива 1). На нашу думку, це пов’язане з тим, що при високих температурах частина r -центрів виконують роль центрів прилипання для дірок, мало впливаючи на рекомбінаційний електронно-дірковий потік. При цьому фоточутливість монокристалів розчину, яка визначається кривою 1 залежить від співвідношення концентрацій центрів прилипання, r - і s -центрів і їх параметрів, які в свою чергу змінюються при зміні складу твердого розчину. Біля межі однофазного твердого розчину (межі розчинності), яка відповідає 50–60 мол.% “ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ ”, зразки найбільш збагачені структурними дефектами, що різко зменшує фоточутливість монокристалів розчину (рис. 1, крива 1).

Максимум кривих ОГФ лежить в області довжин хвиль із $\lambda_{m1} \approx 1,1-1,2$ мкм, що відповідає енергії

фотоіонізації дірок $E_V \approx 1,1-1,0$ еВ, яка мало змінюється для різних зразків (рис. 3). Асиметричність спектрів ОГФ (затягування в довгохвильову область) свідчить про існування r -центрів з меншою енергією фотоіонізації, які на жаль, внаслідок розмитості і перекриття кривих гашення виділити не вдалося. В роботі [2] встановлено енергетичне положення центрів фоточутливості в сульфідних монокристалах $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$. Воно виявилось рівним $E_{V1} \approx 1,16-1,2$ еВ і $E_{V2} \approx 0,95-0,98$ еВ, що близьке до такого в селенідних твердих розчинах $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$. Автори роботи [2] вважають, що за центри фоточутливості $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ відповідальні V_{Cd} і Ag_{Cd} . Це підтверджує раніше зроблений висновок, що роль центрів фоточутливості в досліджуваних нами тетрарних селенідах можуть виконувати вакансії в катіонній підгратці (V_{Cd}) і антиструктурні дефекти Ag_{Cd} , що узгоджується з енергетичним положенням r -центрів (біля середини забороненої зони) в бінарних халькогенідах, які є аналогами тетрарних халькогенідних сполук [16].

Всі однофазні тверді розчини $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ при 77 К виявилися люмінофорами з спектральним розподілом фотолюмінесценції (ФЛ), представленим на рис. 4. Збудження випромінювання здійснювалось діодним лазером LDM532U з довжиною хвилі $\lambda \approx 532$ нм. Як слідує із рис. 4 спектри люмінесценції тетрарних халькогенідних розчинів складається з одного розмитого максимуму в ближній інфрачервоній області (з напівшириною $\Delta E \approx 0,29$ еВ) положення якого залежить від складу розчину (рис. 5). Розмитість максимумів очевидно зумовлена дефектністю зразків твердого розчину і можливо, з існуванням фотоактивних центрів з близькими енергіями випромінювання. Для тетрарної селенідної сполуки $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ (рис. 4, крива 1) максимум ФЛ знаходиться в області $\lambda_m \approx 0,88$ мкм, яка близька до положення максимуму випромінювання сульфідної сполуки $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ ($\lambda_m \approx 0,8-0,86$ мкм) [2]. Автори роботи [2] вважають, що він зумовлений дефектними центрами до складу яких входять V_{Cd} і донор. На основі сказаного можна припустити, що розмитий пік фотолюмінесценції в селенідній сполуці є суперпозицією двох або більше максимумів з близькими енергетичними положенням, які внаслідок перекриття не вдається розділити.

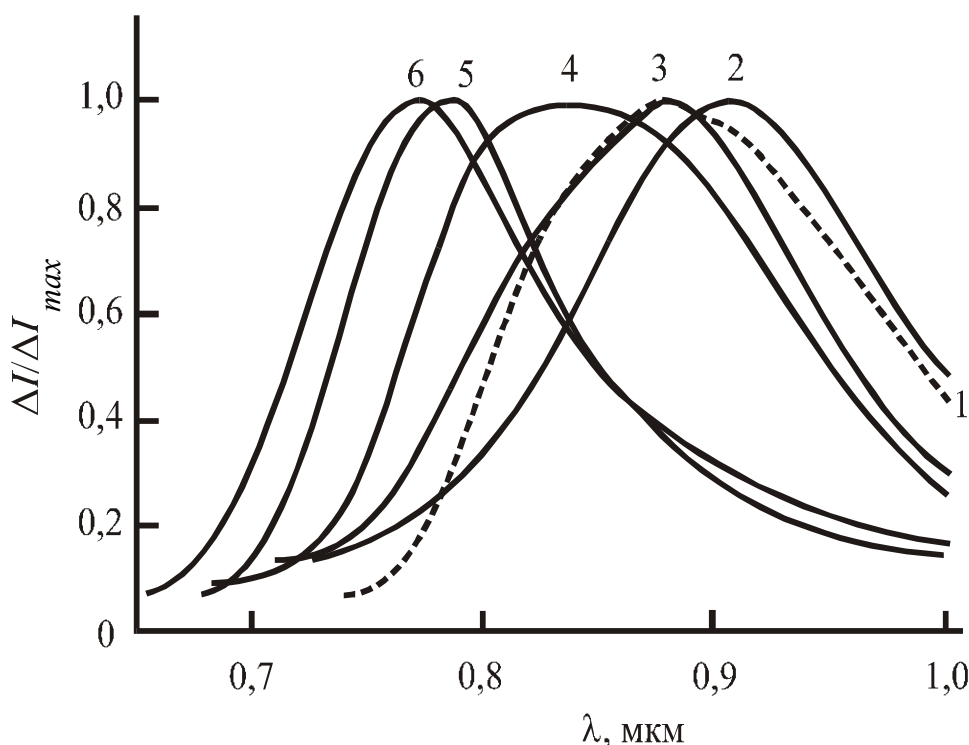


Рис. 4. Спектральний розподіл фотолюмінесценції твердого розчину $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ з різним молярним вмістом « $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ »: 1 – 0 мол.%, 2 – 20 мол.%, 3 – 30 мол.%, 4 – 40 мол.%, 5 – 50 мол.%, 6 – 60 мол.%, $T \approx 77$ К

У твердих розчинах $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ – « $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ » при збільшенні вмісту другого компонента, тобто при зростанні концентрації Mn, і зменшенні кількості атомів Cd, які розміщуються в вузлах катіонної підгратки відбувається складна перебудова спектрів ФЛ. При невеликому вмісту (до ~ 30 мол.% компоненти

«AgMn₂GaSe₄») максимум випромінювання в межах похибки практично не змінюється (рис. 4, криві 1, 2, 3 і рис. 5)

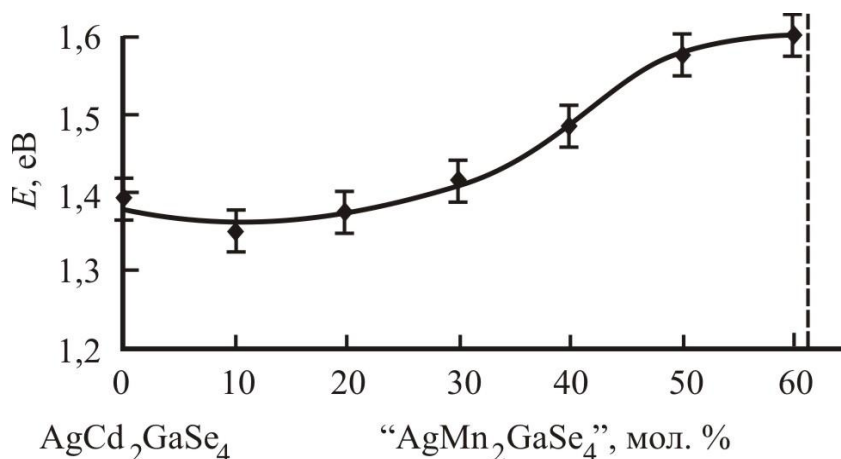


Рис. 5. Залежність положення максимуму люмінесценції зразків $AgCd_{2-x}Mn_xGaSe_4$ від їх складу при 77 К

Під час подальшої зміни складу розчину (в інтервалі 30–50 мол.% «AgMn₂GaSe₄») спостерігається різке зміщення максимуму ФЛ в короткохвильову область (з $\lambda_m \approx 0,88$ мкм до $\lambda_m \approx 0,77$ мкм) (рис. 4, криві 3, 4, 5 і рис. 5). Для розчинів із великим молярним вмістом «AgMn₂GaSe₄» (понад 50%) нове положення максимуму випромінювання мало залежить від складу розчину (рис. 4, криві 5 і 6 і рис. 5). В перехідній області (~40 мол.% «AgMn₂GaSe₄») спостерігається найбільш розмита смуга випромінювання (рис. 4, крива 4), яка очевидно є суперпозицією двох перекритих максимумів, що близькі по положенню до таких в розчинах з малим і великим вмістом «AgMn₂GaSe₄». Подібні закономірності в спектрах випромінювання спостерігались в інших тетраарних розчинах: $AgCd_2GaS_4 - AgCd_2GaSe_4$; $AgCd_2GaS_4 - AgZn_2GaSe_4$ [14], а також у твердих розчинах на основі бінарних халькогенідів CdS–GaSe [19]. Показано [19], що енергія іонізації дірки з центра чутливості (V_{Cd}) в твердому розчині CdS–GaSe залежить від найближчого оточення вакансії кадмію (4 атомами в аніонній підгратці – S, Se). Встановлено, що при випадковому розподілі Se в гратці сульфїду, різка зміна в енергії іонізації спостерігається в тому випадку, коли з чотирьох атомів, які оточують V_{Cd} буде два атоми Se, тобто при вмісті CdSe біля 37% в твердому розчині. Аналогічні висновки по відношенню до тетраарних розчинів $AgCd_2GaS_4 - AgCd_2GaSe_4$; $AgCd_2GaS_4 - AgZn_2GaSe_4$ зроблені в роботі [14]. Тому ми вважаємо, що подібне по відношенню до енергії іонізації катіонних і аніонних вакансій має місце в досліджуваних нами твердих розчинах $AgCd_{2-x}Mn_xGaSe_4$.

Катіонні вакансії в розчині, згідно структурних досліджень оточені найближчими 4 аніонами – Se. Оточення катіонних вакансій не змінюється зі зміною складу розчину при цьому слід сподіватися, що енергія іонізації таких вакансій залишається сталою в розчинах різного складу. Як повідомлялось вище, катіонні вакансії в халькогенідних сполуках відіграють роль очутливлюючих центрів (r-центри), зокрема V_{Cd} . У такому випадку енергія оптичної іонізації дірок з r-центрів у валентну зону, що зумовлює оптичне гашення фотопровідності не повинна залежати від складу розчину, що спостерігається експериментально. Положення максимумів кривих ОГФ (~ 1,1–1,2 мкм) практично однакове для всіх твердих розчинів (рис. 3).

Інша закономірність, як показано вище спостерігається для максимумів ФЛ, положення яких залежить від складу розчину. Таку закономірність можна пояснити, якщо вважати що за центр ФЛ відповідальні вакансії в аніонній підгратці (V_{Cd}), які оточені 4 найближчими атомами катіонної підгратки – Ag, Ga, Cd_{2-x}, Mn_x (0 ≤ x ≤ 2). Граничні значення x відповідають сполукам, які є компонентами твердого розчину: $AgCd_2GaSe_4$ і «AgMn₂GaSe₄». Із збільшенням вмісту «AgMn₂GaSe₄» у розчині змінюється оточення V_{Se} у сторону збільшення кількості центрів з атомами Mn у найближчому вузлі кристалічної гратки. При x < 1 домінують центри V_{Se} у найближчому оточення яких входять атоми Cd (з положенням максимуму ФЛ $\lambda_m \approx 0,88$ мкм). У випадку x > 1 домінуючими є центри з найближчим оточенням у складі атомів Mn ($\lambda_m \approx 0,77$ мкм). Якщо x = 1, внаслідок статистичного розподілу атомів Cd і Mn по вузлах катіонної підгратки

(згідно структурних досліджень) буде практично однакова кількість центрів із найближчим оточенням до складу якого входять атоми Cd або Mn. Такому співвідношенню очевидно відповідають тверді розчини з вмістом 40 мол.% $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$, що слідує зі спектрів люмінесценції. Для розчинів бінарних халькогенідів CdS-CdSe в яких центрами з різним оточенням є V_{Cd} воно реалізується при вмісті CdSe біля 37% [19], що близьке до співвідношення в тетраарних сполуках. Для тетраарних розчинів з 40 мол.% « $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ » спостерігається два максимуми ФЛ, які відповідають малому ($x < 1$) і великому ($x > 1$) вмісту другого компонента. Перекриваючись ці максимуми утворюють широку смугу ФЛ (рис. 4, крива 4) у цій області компонентного складу спостерігається різка зміна положення максимумів на спектральних кривих ФЛ (рис. 5).

Отже, на основі сказаного вище, центрами ФЛ у твердих розчинах $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ є вакансії селену V_{Se} . Вакансія селену належить до мілкого воднеподібного донора енергія іонізації якого в більшості напівпровідників рівна $\sim E_c \approx 0,016$ еВ [19]. При фотозбудженні твердого розчину в інтервалі температур близьких до кімнатної, за рахунок термоіонізації V_{Se} вони слабо заповнені електронами, і відіграють роль малоефективних центрів прилипання для електронів, що виключає рекомбінаційний потік нерівноважних електронів і дірок через ці центри й, відповідно, відсутність ФЛ тетраарних твердих розчинів. При $T=77$ К, внаслідок зменшення ймовірності іонізації центрів V_{Se} останні виконують роль центрів випромінювальної рекомбінації захоплених із зони провідності нерівноважних електронів із дірками валентної зони або на глибоких акцепторах, таких як V_{Cd} (ДА-пари).

Розмиття максимумів ФЛ найбільш ймовірно зумовлене не тільки дефектністю кристалів розчину але й наявністю центрів ФЛ (V_{Cd}) з дещо різними енергетичними параметрами. При одному тому ж самому найближчому оточенню V_{Se} внаслідок невисокої симетрії кристалічної ґратки розчинів (у порівнянні з бінарними халькогенідами) вакансії селену не є еквівалентними, що зумовлює дещо різне енергетичне положення їх у забороненій зоні. Максимуму ФЛ, наприклад з $\lambda_m \approx 0,88$ мкм відповідає енергія випромінювання квантів з $E \approx 1,4$ еВ (ширина забороненої зони розчину $E < E_g \approx 1,75$ еВ). Тому найбільш ймовірно вважати, що рекомбінація електрона захопленого на мілкій донор (V_{Se}) відбувається з діркою захопленою акцептором з $E_v \approx 0,33$ еВ, роль яких, як відмічалось вище, можуть виконувати (V_{Cd}). Тобто, за центри ФЛ в твердих розчинах $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ відповідальні донорно-акцепторні пари ($V_{\text{Cd}}^- - V_{\text{Se}}^+$). Аналогами таких центрів у CdS є добре відомі центри червоної люмінесценції з $\lambda_m \approx 0,72$ мкм [17].

Висновки. Тверді розчини $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$, належать до фотопровідників із добре вираженою люмінесценцією при низьких температурах ($T=77$ К). Висока дефектність розчинів, що проявляється в спектрах поглинання світла в області власних оптичних переходів, у розширенні максимумів фотолюмінесценції й фотопровідності свідчить, що вони належать до неупорядкованих систем із високою радіаційною стійкістю. Центрами фотолюмінесценції в твердих розчинах із положенням максимумів випромінювання, яке залежить від складу розчину є ДА-пари ($V_{\text{Cd}}^- - V_{\text{Se}}^+$). За максимуми низькотемпературної фотопровідності відповідальні V_{Cd} або дефекти до складу яких вони входять. При кімнатній температурі в твердому розчині домінує власна фотопровідність.

Література

1. Халькогенідні почотверенні 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.
2. 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.
3. 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 // Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту. ім. Лесі Українки. – Луцьк, 2007. – № 16: Фізичні науки. – С. 31–42.
4. Тверді розчини системи $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4\text{-AgCd}_2\text{GaSe}_4$ їх електричні і фотоелектричні властивості / Г. Є. Давидюк, І. Д. Олексеюк, О. М. Парасюк [та ін.] // Український фізичний журнал. – 2005. – Т. 50, № 5. – С. 679–684.
5. Електричні та фотоелектричні властивості твердих розчинів $\text{AgCd}_2\text{GaS}_{4-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) / С. В. Воронюк, О. А. Гусак, Г. Є. Давидюк [та ін.] // Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту. ім. Лесі Українки. – Луцьк, 2003. – № 9 : Фізичні науки. – С. 13–21.
6. Особливості електричних, термоелектричних і фотоелектричних властивостей твердих розчинів $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, $x\text{Se}_x$, $\text{AgCd}_{2-x}\text{Zn}_x\text{GaS}_4$, $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cd}_2\text{GaS}_4$, і $\text{AgCd}_2\text{GaS}_{4-x}\text{Te}_x$ / Г. Є. Давидюк, І. Д. Олексеюк, О. В. Парасюк [та ін.] // Український фізичний журнал. – 2006. – Т. 51, № 4. – С. 381–386.

7. Система $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4\text{-AgMn}_2\text{GaS}_4$: рентгенівський аналіз та електричні, оптичні і фотоелектричні властивості сплавів / Г. Є. Давидюк, В. П. Сачанюк, С. В. Воронюк [та ін.] // *Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту. ім. Лесі Українки.* – Луцьк, 2006. – № 4 : Фізико-математичні науки. – С. 205–213.
8. X-ray diffraction study of the $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaS}_4$ semiconductor alloys and their electrical, optical, and photoelectrical properties / G. Ye. Davydyuk, V. P. Sachanyuk, S. V. Voronyuk [at al.]// *Physica B: Physics of Condensed Matter.* – Vol. 373, № 2. – P. 355-359.
9. Особливості електричних та фотоелектричних властивостей твердих розчинів $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ / В. В. Божко, Л. В. Булатецька, Г. Є. Давидюк, О. В. Парасюк, В. П. Сачанюк, А. П. Третяк // *Український фізичний журнал.* – 2010. – Т. 55, № 2. – С. 208–211.
10. Електричні та оптичні властивості монокристалу $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ / Г. Є. Давидюк, А. П. Третяк, В. В. Божко [та ін.] // *Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту. ім. Лесі Українки.* – Луцьк, 2010. – № 6 : Фізичні науки. – С. 28–32.
11. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Е. Девис; [пер. с англ. Б. Т. Коломийца]. – М. : Мир, 1974. – 472 с.
12. Электронная теория неупорядоченных полупроводников / [В. Л. Бонч-Бруевич, И. П. Звягин, Р. Кайпер и др.] – М. : Наука, 1981. – 672 с.
13. В.В. Емцев. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках / В. В. Емцев, Т. В. Машовец. – М. : Радио и связь, 1981. – 248 с.
14. Фізичні властивості тетраарних халькогенідів : монографія / Давидюк Г.Є., Булатецька Л.В., Божко В.В. та ін.. – Волин. нац. ун-т ім. Лесі Українки, 2009. – 212 с.
15. Фотопроводимость облученных электронами нелегированных и легированных медью монокристаллов CdS / Г. Е. Давыдюк, Н. С. Богданюк, В. Т. Мак, В. В. Божко // *Фотоэлектроника.* – 1990. – № 3. – С. 7–12.
16. Горюнова Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники / Н. А. Горюнова. – М. : Советское радио, 1968. – 268 с.
17. Лашкарев В. Е. Неравновесные процессы в фотопроводниках / В. Е. Лашкарев, А. В. Любченко, М. К. Шейнкман. – К. : Наук. думка, 1981. – 264 с.
18. Особенности оптического гашения фотопроводимости в CdS -монокристаллах, облученных электронами с энергией $E = 10 \text{ MeV}$ / Г. Е. Давидюк, Н. С., Богданюк, А. П. Галушка // *Физика и техника полупроводников.* – 1983. – Т. 17, № 3. – С. 506–507.
19. Физика и химия соединений A^{IV} // Под. ред. С.А. Медведева. – М. : Мир, 1970. – 624 с.

Статтю подано до редколегії
05.11.2010 р.