УДК 621.315.592

Г. Є. Давидюк – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики твердого тіла та інформаційно-вимірювальних технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;
Г. Л. Мирончук – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики твердого тіла та інформаційно-вимірювальних технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;
О. В. Парасюк – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
М. В. Хвищун – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики і електротехніки Луцького національного технічного університету;
С. П. Данильчук – аспірант кафедри фізики твердого тіла та інформаційно-вимірювальних технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;
О. В. Замируєва – магістрант кафедри фізики твердого тіла та інформаційно-вимірювальних технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки

Особливості спектрів поглинання і фоточутливості монокристала тетрарної сполуки $AgGaGeS_4$

Роботу виконано на кафедрі фізики твердого тіла та інформаційно-вимірювальних технологій ВНУ ім. Лесі Українки та на кафедрі фізики і електротехніки ЛНТУ

Проведено дослідження дефектних алмазоподібних тетрарних монокристалів $AgGaGeS_4$ (просторова група *Fdd*2), в яких лише 75 % вузлів у кристалографічній позиції 16*b* зайняті атомами Ag. Наявність стехіометричних вакансій срібла і статистичне заповнення відповідних вузлів кристалічної ґратки атомами Ga і Ge спричиняють появу властивостей невпорядкованих матеріалів у сполуках $AgGaGeS_4$, *p*-типу провідності з шириною забороненої зони $E_g = 2{,}84 eB (при\ T = 300 K)$. На основі аналізу спектрів поглинання світла в області краю фундаментальних переходів зроблено висновок про існування підзон зони провідності, утворених хвильовими функціями орбіталей валентних електронів атомів Ag, Ga, Ge з різною ефективною масою. Монокристали $AgGaGeS_4$ належать до фоточутливих напівпровідників із максимумами фоточутливості в області $\lambda_{M_1} \approx 435$ нм (власна фотопровідність) і $\lambda_{M_2} \approx 608$ нм. Інтерпретацію експериментальних результатів проведено в рамках моделі Мотта для невпорядкованих тіл.

Ключові слова: халькогенідні сполуки, дефектні напівпровідники, поглинання світла, фоточутливість.

Давидюк Г. Е., Мирончук Г. Л., Парасюк О. В., Данильчук С. П., Замируева О. В. Особенности спектров поглощения и фоточувствительности монокристаллов тетрарных соединений $AgGaGeS_4$. Проведено исследоване дефектных алмазоподобных тетрарных монокристаллов $AgGaGeS_4$ (пространственная группа *Fdd2*) в которых только 75 % узлов кристаллографической позиции 16*b* заполнено атомами Ag. Наличие стехиометрических вакансий серебра и статистическое заполнение соответствующих узлов кристаллической решетки атомами Ga и Ge обусловливает появление свойств неупорядоченных материалов в соединениях $AgGaGeS_4$ *p*-типа проводимости с шириной запрещенной зоны $E_g = 2{,}84 eB (при\ T = 300 K)$. На основании анализа спектров поглощения света в области границы фундаментальных переходов делается вывод о наличии подзон зоны проводимости, образованных волновыми функциями орбиталей валентних електронов атомов Ag, Ga, Ge с различной эффективной массой. Монокристаллы $AgGaGeS_4$ пренадлежат к фоточувствительным полупроводникам с максимумами фоточуствительности в области $\lambda_{M_1} \approx 435$ нм (собственная фотопроводимость) и $\lambda_{M_2} \approx 608$ нм. Интерпретация экспериментальных результатов проведена в рамках моделли Мотта для неупорядоченных тел.

Ключевые слова: халькогенидные соединения, дефектные полупроводники, поглощения света, фоточувствительность.

© Давидюк Г. Є., Мирончук Г. Л., Парасюк О. В., Хвищун М. В., Данильчук С. П., Замируєва О. В., 2012

Davydyuk H. Ye, Myronchuk G. L., Parasyuk O. V., Danil'chuk S. P., Zamurueva O. V. Features of the Absorption and Photosensitivity Spectra of Quaternary Compound $AgGaGeS_4$ Single Crystals. The defective diamond-like crystals of quaternary compaund $AgGaGeS_4$ (space group *Fdd2*) in which only 75% of sites in the crystallographic positions 16b are occupied by Ag atoms has been investigated. Due to the presence of stoichiometric silver vacancies and statistical filling of the appropriate lattice sites by Ga and Ge atoms the compaunds have features of disordered materials. It has been revealed tlat $AgGaGeS_4$ single crystals have p-type of conductivity and energy bandgap $E_g = 2{,}84eV(at\ T = 300K)$. From the study of absorption spectra near the edge of fundamental transitions the conclusion is made about the existance of subbands of conduction band, formed by wawe functions of orbitals of valence electrons with various effective mass in Ag, Ga, Ge atoms. $AgGaGeS_4$ single crystalls are shown to be photosensitive with maximum of photosensitivity at $\lambda_{M_1} \approx 435$ nm (intrinsic photoconductivity) and $\lambda_{M_2} \approx 608$ nm. The experimental results have been interpreted according to Mott model for disordered solids.

Key words: chalcogenide compounds, defective semiconductors, light absorption, photosensitivity.

Постановка наукової проблеми та її значення. Основним недоліком багатьох бінарних халькогенідних сполук A^2B^6 вважається те, що вони належать до «односторонніх фаз» з одним типом електропровідності. Це викликає значні труднощі в створенні електронно-діркових переходів. Деякі із напівпровідників A^2B^6, маючи високу фоточутливість і люмінесцентну активність, знайшли широке використання в оптоелектроніці та нелінійній оптиці. На сьогодні одержано цілий ряд потрійних сполук-аналогів A^2B^6. Окремі із них, як і їх бінарні аналоги, чутливі до відхилення від стехіометрії, мають високу фоточутливість, квантовий вихід люмінесценції, належать до «односторонніх фаз», в яких проявляється лише один тип провідності – електронної або діркової.

Особливості фотоелектричних, оптичних, люмінесцентних і електролюмінісцентних властивостей потрійних сполук, одержаних на основі сірки і селену, дозволяють прогнозувати їх використання в електронній техніці однаковою мірою з бінарними аналогами A^2B^6.

Більша невизначеність в перспективі технічного використання стосується багатокомпонентних гетеровалентних алмазоподібних фаз, які на сьогодні малодосліджені або не виявлені. Оригінальність властивостей багатьох багатокомпонентних алмазоподібних сполук – невпорядкованість у розміщенні атомів різних хімічних елементів у деяких вузлах кристалічної ґратки, мала теплопровідність, низька симетрія порівняно з бінарними аналогами, широкі вікна пропускання світла, існування електронної та діркової провідностей відкривають перед такими матеріалами перспективу використання в електронній, термоелектронній і оптоелектронній техніці.

У роботі досліджено дефектний (з електронною концентрацією рівною 4,57 ел/ат.) алмазоподібний напівпровідник $AgGaGeS_4$, для якого є аналогом бінарний халькогенід *CdS* [1]. Тетрарна сполука $AgGaGeS_4$ належать до маловивчених (в основному на структурному рівні) матеріалів.

Мета роботи – на основі експериментальних досліджень визначити основні електричні, оптичні, фотоелектричні параметри напівпровідників $AgGaGeS_4$.

Завдання дослідження – на основі аналізу визначених параметрів тетрарної сполуки встановити механізми процесорів, які пояснюють основні фізичні властивості монокристалів $AgGaGeS_4$.

Методика і техніка фізичного експерименту. При дослідженні електричних, термоелектричних, оптичних і фотоелектричних властивостей сполук $AgGaGeS_4$ використовувалися добре апробовані стандартні вимірювальні установки. В якості контактів до зразків у широкому температурному інтервалі слугували контакти на основі галій-індієвої евтектики, омічність яких у кожному випадку конкретних вимірювань перевірялася. При оптичних дослідженнях виготовлялися зразки з відполірованими поверхнями оптичної якості. Роль спектрального приладу виконував монохроматор МДР-206. Датчиками сигналу слугували фотоприймачі на основі кремнію або PbS (залежно від спектрального діапазону). Після аналогово-цифрового перетворення аналіз сигналу здійснювався комп'ютером з використанням спеціальної заводської програми «Монохроматор» і результат аналізу виводився на записувальний пристрій. Реєструвальним приладом електричних сигналів був електрометр Keithley 6514.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Монокристали тетрарної сполуки $AgGaGeS_4$, маючи значне двопроменезаломлення, високу променеву стійкість, протяжну спектральну область пропускання світла є перспективними матеріалами оптоелектроніки та нелінійної оптики [5].

Система $AgS\text{-}Ga_2S_3\text{-}GeS_2$ в якій утворюється тетрарна фаза $AgGaGeS_4$ є склоутворюючою [11], причому область існування скла займає значну частину концентраційного трикутника, що обумовлює велику в'язкість розплавів цієї системи. Тому при одержанні об'ємних монокристалів (20–50г) (як правило методом Бріджмена-Стокбаргера) утворюються неоднорідні кристали $AgGaGeS_4$.

На хімічному факультеті Волинського національного університету було розроблено методику синтезу однорідних зразків $AgGaGeS_4$ [6, 10]. Одержана після вирощування монокристалічна буля мала діаметр ~ 14 мм і довжину ~ 30 мм. На вигляд монокристал світло-жовтий і однорідний по всьому об'ємі, температура плавлення сполуки становить ~1136 К, інтервал прозорості ~ 0,5–14 мкм, об'ємна променева стійкість ~ 230 МВт/см^2.

Рентгеноструктурні дослідження показали, що сполука $AgGaGeS_4$ кристалізується в ромбічній структурі (просторова група Fdd2) з параметрами кристалічної гратки: a = 12,004(2)Å; b = 22,905(3)Å; c = 6,8769(9)Å. Причому лише 75 % вузлів у кристалічній позиції 16b зайнято атомами Ag, атомами Ga і Ge, статистично розподіляються по вузлах катіонної підґратки в позиціях 8a і 16b . Це свідчить про дефектність алмазоподібних монокристалів $AgGaGeS_4$ з великою концентрацією вакансій срібла (V_{Ag}– стехіометричні вакансії).

Оптичні властивості. На рисунку 1 представлено частотну залежність коефіцієнта поглинання світла ($K(\nu)$) в області краю фундаментальних (зонно-зонних) переходів (КП). Вимірювання проводилися на плоско-паралельних пластинках, відшліфованих за допомогою алмазних паст різної зернистості до товщини ($d \approx 0{,}1 - 0{,}2$ мм) з додатково протравленими (у розчині HNO_3 з 10 % добавкою H_2O_2) поверхнями.

Як видно з рисунка 1, частотну залежність коефіцієнта поглинання світла в області КП (в координатах $\ln k - h\nu$) можна екстраполювати декількома прямими, що засвідчує про виконання правила Урбаха [9] на прямолінійних ділянках залежності $\ln k - h\nu$, обумовленого участю хвостів щільності станів, зв'язаних з дефектністю кристала у формуванні оптичних переходів:

$$k(\nu) = k_0 \exp\left(-\frac{E_{g_0} - h\nu}{\Delta_0}\right), \qquad (1)$$

де k_0 – стала, яка залежить від якості зразка;

E_{g_0} – константа (для цього зразка), пропорційна ширині забороненої зони при 0К;

Δ_0 – характеристична енергія, яка визначається дефектністю кристала і відповідальна за розмиття КП (його нахил).

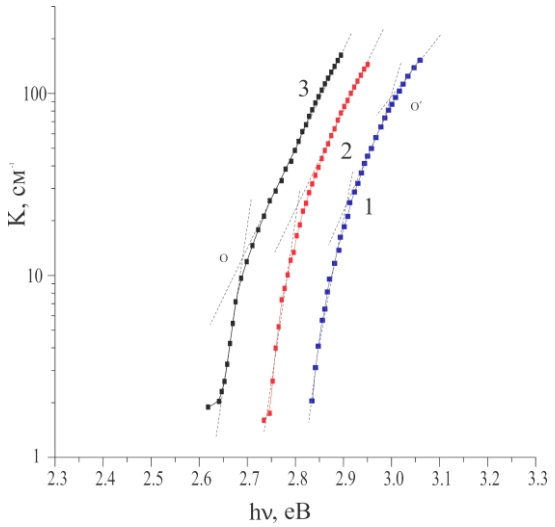

Рис. 1. *Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання світла в області краю фундаментальних переходів у монокристалах $AgGaGeS_4$ при температурах: 1 – T = 100 К; 2 – T = 200 К; 3 – 300 = 300 К*

Зі збільшенням температури зразка КП зміщується в низькоенергетичну область спектра (рис.1) очевидно внаслідок зменшення ширини забороненої зони сполуки. Слабка зміна Δ_0 при зміні температури кристала (що виражається в паралельному температурному зміщенні КП (рис.1)) засвідчує,

що домінувальним у визначенні Δ_0 є статичний безпорядок, обумовлений вихідними структурними дефектами зразків. До таких дефектів, які порушують далекий порядок, належать стехіометричні вакансії у вузлах катіонної підґратки, зв'язаної з Ag, а також статистичний розподіл атомів Ga і Ge у кристалічній ґратці сполуки $AgGaGeS_4$ й інші структурні дефекти технологічного походження.

Характерною особливістю спектрів $K(\nu)$ в області краю поглинання є існування точки перегину «0», в якій спектральна залежність $\ln K(\nu) - K$ змінює свій нахил, тобто параметр Δ_0. Коефіцієнт поглинання світла в цій точці практично однаковий для всіх температур зразка і має значення $K_0 \approx 15–20$ см$^{-1}$. Нижче точка «0» $\Delta_0 \approx 0{,}02$еВ, що обумовлює менше розмиття КП, ніж для більшого коефіцієнта поглинання ($K>K_0$).

Розраховані з експериментальної залежності $\ln k - h\nu$ значення Δ_0 для $K>K_0$ представлено в таблиці 1. Деяке незначне зростання Δ_0 із збільшенням температури очевидно свідчить про додатковий внесок у розупорядкування кристалічної ґратки динамічної складової, зв'язаної зі зростанням фононного внеску і можливо іонізації дефектних центрів (нейтральних при низьких температурах).

Таблиця 1

Деякі експериментально встановлені величини, що характеризують оптичні параметри сполуки $AgGaGeS_4$

T, K	***E_g, eB***	***Δ_0, eB***
300	2,84	0,06
200	2,92	0,056
100	3,01	0,05

Як відомо [8, 9] в халькогенідних сполуках із валентних електронів (s, *p*-станів) атомів халькогена (в нашому випадку сірки) у створенні хімічних зв'язків приймають участь чотири електрони в *p*-стані. Помітної гібридизації хвильових функцій валентних електронів не спостерігається. Основний вклад у хвильові функції валентної зони халькогенідної сполуки вносять електронні орбіталі так званих неподільних пар атомів халькогену («lone pair»). Зона провідності може бути утворена антизв'язувальними станами електронів халькогену, а також орбіталями валентних електронів атомів катіонної підґратки халькогенідної сполуки.

Ми припускаємо, що в досліджуваних кристалах $AgGaGeS_4$, як у більшості халькогенідних сполук валентна зона утворена хвильовими функціями неподільних пар валентних електронів атомів S, при цьому зона провідності складається з декількох близькорозміщених підзон, які утворені хвильовими функціями орбіталей валентних електронів атомів Ag, Ga, Ge і антизв'язувальними станами халькогену (S). Точка «0» з K_0 визначає перехід між двома найбільш вираженими підзонами. Очевидно існують підзони з більшою відстанню до валентної зони (з більшими значеннями E_g), в яких точки перегину лежать при більших значеннях енергії квантів і коефіцієнта поглинання світла, що помітно на рисунку 1(крива 1) при $K_0' \approx 100$ см$^{-1}$ (точка «0′»).

Параметр Δ_0 (характеристична енергія) у правилі Урбаха (формула 1) визначається залежністю [9]:

$$\Delta_0 = 2{,}2\left(n_t a_B^3\right)^{2/5} E_B, \qquad (2)$$

де $E_B = \dfrac{m_c e^4}{2\varepsilon^2 \hbar^2}$ – борівська енергія електрона (m_c – ефективна маса електрона в зоні провідності); a_B – борівський радіус електрона в кристалі. Формула (2) виведена для міжзонних переходів у випадковому електричному полі в кристалі, створеному хаотично розміщеними зарядженими центрами в сильнодефектних напівпровідниках:

$$n_t a_B^3 >> 1, \qquad (3)$$

де n_t – ефективна концентрація дефектних центрів, що виражається формулою:

$$n_t = \sum_a Z_a^2 n_a, \qquad (4)$$

в якій Z_a – заряд дефектного центра а-го типу в одиницях елементарного заряду, n_a – концентрація таких центрів. У випадку, коли $Z_a = 1$ під n_t слід розуміти концентрацію всіх однозарядних дефектів.

Оскільки, значення m_c - ефективної маси електрона в різних підзонах зони провідності може бути різним, то при однаковому значені n_t значення Δ_0, яке залежить від E_B і відповідно m_c буде неоднаковим. Це визначає різний нахил залежності $\ln k - h\nu$ в різних ділянках спектральної кривої поглинання світла в області КП (рис.1).

Покладаючи діелектричну проникність ε рівну ~10 (що близьке до значення ε більшості халькогенідних сполук) і $m_c \approx 0{,}2m_0$ (як в монокристалах CdS , які є аналогами досліджуваних нами тетрарних сполук), ми розрахували на основі експериментальних даних Δ_0 значення концентрації однозарядних центрів n_t при температурі зразка 100 K, при якій вклад динамічної складової безпорядку мінімальний. Одержали значення $n_t \approx 4 \cdot 10^{17}$см$^{-3}$ для $K > K_0$.

Ширину забороненої зони сполуки $AgGaGeS_4$ оцінювали за значенням енергії квантів світла в області краю фундаментального поглинання, для якої коефіцієнт поглинання становив $K \approx 10^2$см$^{-1}$. Одержані значення E_g при різних температурах вимірювання представлено в таблиці 1. Визначене нами значення E_g відповідає підзоні для якої $K > K_0$.

На рисунку 2 зображено зміну оптичної ширини забороненої зони сполук $AgGaGeS_4$ зі зміною температури зразків. Лінійний характер залежності E_g (T) засвідчує про сталість температурного коефіцієнта оптичної ширини E_g в температурному інтервалі ~100 – 300 K.

$$\beta = \frac{E_{g100} - E_{g300}}{300 - 100}. \qquad (5)$$

Визначене за формулою (5) значення β виявилося рівним $8{,}5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{eB}}{K}$, що є характерним для більшості халькогенідних напівпровідників:

$$E_g = E_{g100} - \beta(T - 100K). \qquad (6)$$

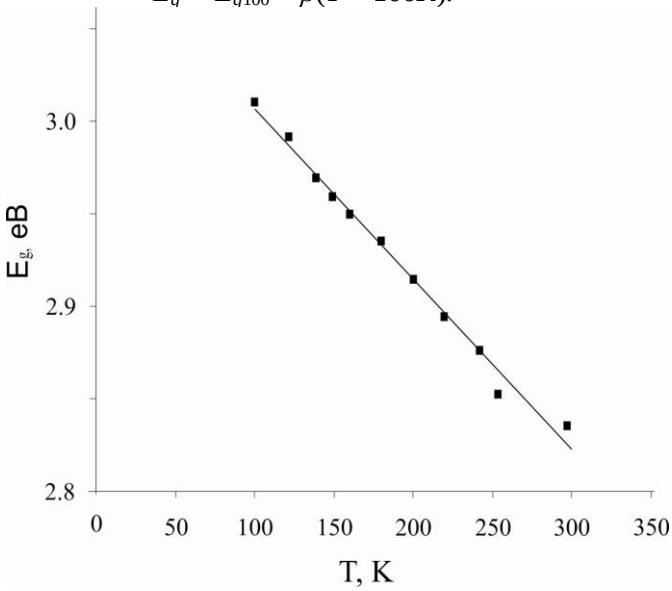

Рис. 2. *Температурна залежність оптичної ширини забороненої зони сполуки $AgGaGeS_4$*

Слід відмітити мале значення коефіцієнта поглинання $K \approx 0{,}5 - 1{,}0$ см$^{-1}$ (порівняно з іншими складними халькогенідними сполуками [5]) в спектральній області домішкового поглинання ~0,5 – 14мкм, яка визначає вікна пропускання світла кристалами $AgGaGeS_4$.

Досліджувані кристали, згідно рентгеноструктурних даних мають у своєму складі ~10^{21}см$^{-3}$ стехіометричних вакансій срібла. Водночас розрахунок концентрації однорядних точкових дефектів, відповідальних за значення параметра Δ_0 в правилі Урбаха, дає величину $n_t \approx 4 \cdot 10^{17}$см$^{-3}$. Це свідчить, що більшість V_{Ag} перебуває в нейтральному стані або утворюють нейтральні комплекси дефектів і їх скупчення, як це зазначено в бінарних халькогенідах [2, 3]. До таких нейтральних комплексів можна віднести донорно-акцепторні пари: $(V_{Ag}^- - D^+)^0$, де V_{Ag}^- – грає роль акцептора (як катіонна вакансія в

халькогенідах), D^+ − мілкий донор, роль якого можуть виконувати власні дефекти (наприклад, вакансія сірки − V_S), міжвузлові атоми − Ag^+, Ga^+, Ge^+ або атоми сторонніх неконтрольованих домішок.

Електричні властивості. Монокристали $AgGaGeS_4$ є високоомними напівпровідниками зі значенням питомої електропровідності $\sigma \approx 1{,}7 \cdot 10^{-9}$Ом$^{-1}$см$^{-1}$ (при T = 300K). Згідно знаку коефіцієнта термо-е.р.с. вони належать до матеріалів p-типу провідності. Такий тип провідності характерний для більшості відомих аморфних халькогенідних сполук [4].

Температурна залежність σ в інтервалі 250−300K (рис.3) має добре виражений експоненціальний характер:

$$\sigma = \sigma_0 exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \tag{7}$$

із енергією активації провідності E≈0,54еВ. При цьому передекспоненціальний множник σ_0 виявився рівним ~ 100 Ом$^{-1}$см$^{-1}$, що є типовим для невпорядкованих напівпровідників при механізмові провідності, який обумовлений переходом електронів із рівнів близьких до рівня Фермі (E_F), закріпленого в зоні локалізованих дефектних станів у нелокалізовані стани валентної зони (на рівень протікання, який розділяє локалізовані та нелокалізовані стани) [4].

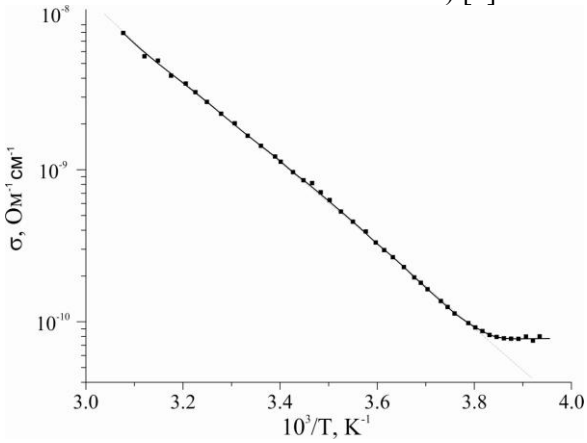

Рис. 3. *Температурна залежність темнової питомої електропровідності монокристалів $AgGaGeS_4$*

При температурах нижчих 250K (рис. 3) σ досліджуваних сполук слабо залежить від температури і описується експоненційною залежністю, подібною до (7) з енергією активації $E_н \approx (0{,}03 - 0{,}05)$еВ і значенням перед експоненціального множника $\sigma_{0н} \approx 10^{-9}$Ом$^{-1}$см$^{-1}$ << σ_0. Зазвичай в аморфних або невпорядкованих напівпровідниках (наприклад, сильнолегованих) таку провідність зв'язують з носіями заряду, які здійснюють стрибки між найближчими сусідами по локалізованих станах поблизу E_F. Енергія активації стрибків $E_н$ рівна половині ширини зони локалізованих станів по якій відбуваються провідності [4]. Ширина такої зони, згідно оцінок авторів роботи [4] становить ≈0,1еВ, що добре узгоджується з нашими експериментальними даними.

Щодо природи дефектів, відповідальних за формування зони локалізованих станів, можна лише припустити, що вона утворена стехіометричними вакансіями срібла V_{Ag}, концентрація яких наближено рівна 10^{21}см$^{-3}$ (розглядалося вище). Катіонні вакансії в халькогенідних сполуках створюють акцепторні енергетичні стани [3], які формують дефектну зону в нижній половині забороненої зони $AgGaGeS_4$, і визначають їх p-тип провідності, крім того, ця зона може бути відповідальною за електропровідність в області високих температур. При цьому, її положення, що визначає положення E_F, буде рівне ≈0,54еВ від валентної зони (рівня протікання валентної зони).

Експоненціальна температурна залежність $\sigma(T)$, велике значення E і висока термостабільність параметрів після багатьох циклів нагрівання і охолодження ставлять монокристали $AgGaGeS_4$ в ряд перспективних матеріалів для високочутливих температурних датчиків та інших приладів, висока чутливість яких визначається значенням температурного коефіцієнта опору:

$$\alpha = \frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dT},$$

де $\rho = \frac{1}{\sigma}$ − питомий опір матеріалу.

Фотоелектричні властивості. Спектральний розподіл фотопровідності (СРФ) сполуки $AgGaGeS_4$ при різних температурах представлено на рисунку 4. Як видно з рисунка, характерною особливістю кривих СРФ є наявність двох максимумів I і II фотопровідності в області $\lambda_1 \approx 435$нм (2,85еВ) і $\lambda_2 \approx 608$нм (2,04еВ) (при $T \approx 250$ *K*) відповідно. При цьому максимум I лежить в області смуги власного поглинання і відповідає енергії, яка добре співпадає із шириною забороненої зони E_g, визначеною із залежності *K* в цій області спектра (таблиця 1). Тому можна стверджувати, що пік I СРФ обумовлений власною фотопровідністю сполук $AgGaGeS_4$. Його незначне зміщення в область менших енергій при збільшенні температури зразка пояснюється температурною залежністю E_g (формула (6)). Характерною особливістю піка II в домішковій області СРФ є відносне зменшення його інтенсивності при зниженні температури кристала. Таку поведінку домішкового максимума на основі наявних експериментальних фактів важко пояснити, можна лише припустити, що він обумовлений фотозбудженням електронів із акцепторних центрів у зону провідності з наступним термозбудженням дірок, утворених при цьому із акцепторів у валентну зону.

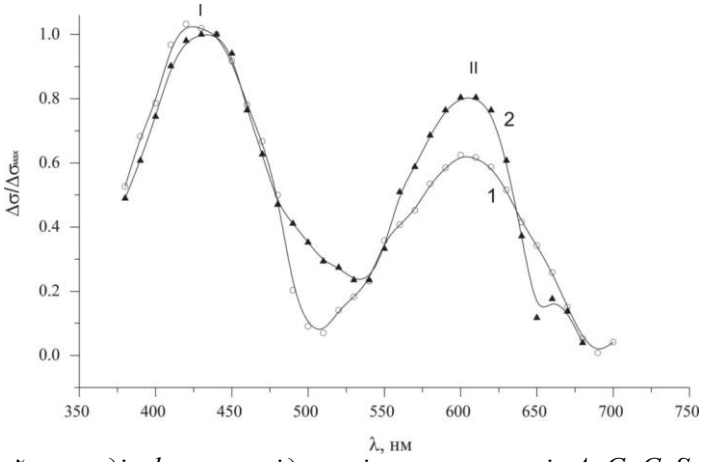

Рис. 4. *Спектральний розподіл фотопровідності монокристалів $AgGaGeS_4$ при температурах: 1 – T = 200 K, 2 – T = 250 K*

При зниженні температури внаслідок зменшення ймовірності термопереходів зменшується концентрація дірок у валентій зоні і, відповідно, інтенсивність піка II СРФ, обумовленого дірковою фотопровідністю монокристалів $AgGaGeS_4$. Згідно положення максимуму піка II, якому відповідає енергія фотонів збудження ~2,04еВ, положення акцепторного рівня відносно валентної зони становить $E_v \approx 0{,}8$еВ.

Енергія активації темнової електропровідності зв'язаної з термозбудженням дірок із акцепторів у валентну зону монокристала $AgGaGeS_4$, що визначає його положення рівна ~0,54еВ (рис. 3). Дещо різне значення положення акцепторного рівня, визначене термічним (0,54еВ) і оптичним (0,80еВ) методами ($\Delta E \approx 0{,}2$еВ) є добре відомим фактом у халькогенідних напівпровідниках (з великою долею іонного зв'язку і енергії релаксації) [7]. Тому можна припустити, що високотемпературна електропровідність і домішкова фотопровідність *p*-напівпровідників $AgGaGeS_4$ зв'язані з акцепторами зони локалізованих станів, яка утворюється в невпорядкованих напівпровідниках (розглядалося вище).

Висновки та перспективи подальших досліджень. Отже, тетрарні дефектні алмазоподібні монокристали $AgGaGeS_4$ належать до високоомних напівпровідників *p*-типу провідності. Висока концентрація стехіометричних вакансій срібла ($\sim 10^{21}$см$^{-3}$) і статистичне заповнення відповідних вузлів кристалічної ґратки атомами Ga і Ge надають досліджуваним сполукам властивостей невпорядкованих систем. На основі вимірювання коефіцієнта поглинання світла на краю смуги власних оптичних переходів встановлено оптичну ширину забороненої зони монокристалів $AgGaGeS_4$, яка лінійно залежить від температури зразка і зростає від значення *2,84*еВ, при $T \approx 300$ *K* до значення *3,01*еВ, при $T \approx 100$ *K*. Тому відповідно зона провідності тетрарних халькогенідів $AgGaGeS_4$ складається з декількох підзон, утворених електронними орбітами атомів катіонної підґратки з різною ефективною масою електронів. Інтерпретація електричних і оптичних властивостей досліджуваних монокристалів добре узгоджується з моделлю Мота для невпорядкованих систем, яка передбачає існування хвостів щільності станів біля країв дозволених зон і утворення дефектної зони локалізованих станів у забороненій зоні напівпровідника.

Висока енергія активації темнової електропровідності при температурі, близькій до кімнатної (~0,54еВ), і стабільність параметрів *p*-монокристалів $AgGaGeS_4$ є перспективним матеріалом елект-

ронної техніки зокрема термодатчиків, широкосмугових болометрів, підкладок до гетеропереходів на основі бінарних халькогенідних широкозонних фото-провідників $A^{II}B^{VI}$ які, як правило, є матеріалами n-типу провідності, тощо.

Список використаної літератури

1. Горюнова Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники / Н. А. Горюнова. – М. : Совет. радио, 1968. – 268 с.
2. Емцев В. В. Примеси и точеные дефекты в полупроводниках / В. В. Емцев, Т. В. Машовец. – М. : Радио и связь, 1981. – 248 с.
3. Лашкарев В. Е. Неравновесные процессы в фотопроводниках / В. Е. Лашкарев, А. В. Любченко, М. К. Шейнкман. – К. : Наук. думка, 1981. – 264 с.
4. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Мотт Н., Девис Е. – М. : Мир, 1974. – 472 с.
5. Оптические свойства нового неленейного кристалла $AgGaGeS_4$ / Ю. М. Андреев и др. // Прак. фізика. – 2002. – № 2. – С. 102–108.
6. Пат. 13783И. С30В 11/00. 17.04.2006. Спосіб отримання монокристалів $AgGaGeS_4$ / Олексеюк І. Д., Парасюк О. В., Юрченко О. М., Панкевич В. З., Піскач Л. В., Волков С. В., Пехньо В. І., Харькова Л. Б., Шпак А. П, Уваров В. М. (Україна), заявлено 28.10.2005, опублік. 17.04.2006. − Бюл. № 4.
7. Точечные дефекты в твердых телах / под ред. Б. И. Болтакса, Т. В. Машовец, А. Н. Орлова. – М. : Мир, 1979. – 381 с.
8. Фізичні властивостітетрарних халькогенідів / Давидюк Г. Є. та ін. – Луцьк: РВВ ВНУ ім. Лесі Українки, 2009. – 212 с.
9. Электронная теория неупорядоченных полупроводников / Бонч-Бруевич В. Л. и др. – М. : Наука, 1981. – 384 с.
10. Single crystal grows and properties of $AgGaGeS_4$ / Yyrchanko O. M. et al. // Journal of Crystal Growth. – 2005. – Vd. 275/1. – 2. – P. 1677–1679.
11. Systeme pseudo-ternaire Ag_2S-Ga_2S_3-GeS_2: Diagramme de phases-Domaine vitreux / Chbani N. et al // J. Solid State Cheme. – 1995. – V. 117. – P. 189–200.

Статтю подано до редколегії
22.11.2011 р.