

**В. Кажукаускас** – доктор фізико-математичних наук, професор Вільнюського університету, Литва;  
**В. В. Божко** – кандидат фізико-математичних наук, професор кафедри фізики твердого тіла та інформаційно-вимірювальних технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;  
**Г. Є. Давидюк** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики твердого тіла та інформаційно-вимірювальних технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;  
**О. В. Новосад** – завідувач лабораторій кафедри фізики твердого тіла та інформаційно-вимірювальних технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;  
**В. Р. Козер** – старший лаборант кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;  
**О. В. Парасюк** – кандидат хімічних наук кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

## Особливості стрибкової низькотемпературної електропровідності твердих розчинів $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$

*Роботу виконано на кафедрі фізики твердого тіла та інформаційно-вимірювальних технологій ВНУ ім. Лесі Українки і кафедрі фізики напівпровідників Вільнюського університету (Литва)*

Досліджено електричні, оптичні та фотоелектричні властивості халькогенідних монокристалів твердих розчинів  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ , одержаних у хімічних лабораторіях ВНУ. Встановлено особливості електро- і фотопровідності монокристалів  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$  у широкому інтервалі температур (77–300 К). Зміна складу твердого розчину веде (із зростанням молярного вмісту компоненти  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ ) до плавного зростання ширини забороненої зони і зміни інших електричних і оптичних параметрів зразків. В області низьких температур ( $T < 80$  К) домінуючою є стрибова електропровідність по домішкській зоні локалізованих електронних станів, обумовлених катіонними вакансіями.

Досліджено вплив фотозбудження з області фундаментальних переходів на деякі параметри стрибкової провідності. Запропоновано фізичну модель, яка несуперечливо пояснює електричні і оптичні процеси в  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ , що проявляють риси неупорядкованих напівпровідників.

**Ключові слова:** халькогеніди, тверді розчини, дефекти, електропровідність, фотопровідність, стрибова провідність.

### **Кажукаускас В., Божко В. В., Давидюк Г. Є., Новосад А. В., Козер В. Р., Парасюк О. В. Особенности прыжковой низкотемпературной электропроводимости твердых растворов $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ .**

Исследованы электрические, оптические и фотоэлектрические свойства халькогенидных монокристаллических твердых растворов  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ , полученных в химических лабораториях ВНУ. Определены особенности электро- и фотопроводимости растворов в температурном интервале (77–300 К). Изменение состава твердого раствора (в частности увеличение молярной доли компонента  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ ) ведет к плавному увеличению ширины запрещенной зоны и изменению иных электрических и оптических параметров образцов. В области низких температур ( $T < 80$  К) доминирующей становится прыжковая электропроводимость по примесной зоне локализованных электронных состояний, обусловленных катионными вакансиями.

Исследовано влияние фотовозбуждения с области фундаментальных переходов на некоторые параметры прыжковой проводимости. Предложена физическая модель, которая объясняет электрические и оптические процессы в  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ , принадлежащих к дефектным полупроводникам с чертами неупорядоченных систем.

**Ключевые слова:** халькогениды, твердые растворы, дефекты, электропроводимость, фотопроводимость, прыжковая проводимость.

**Kazhukauskas V., Bozhko V. V., Davidvuk H. Ye., Novosad O. V., Kozer V. R., Parasyuk O. V. Features of a Low-Temperature Hopping Conductivity of Solid Solutions  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ .**

The electric, optical and photovoltaic properties of chalcogenide single-crystal solid solutions  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ , which were obtained in chemical laboratories of the Volyn National University have been studied. The features of electric conductivity and photoconductivity of solid solutions in the temperature range 77–300 K have been determined. The increase of  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  content leads to a smooth increase of the band gap and changes in other electrical and optical parameters of the samples. At low temperatures ( $T < 80$  K) hopping conductivity in the impurity band of localized electronic states becomes dominant.

The influence of photoexcitation from the region of fundamental transitions on some parameters of hopping conductivity is investigated. The physical model that explains the electrical and optical processes in  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ , belonging to defect semiconductors with features of disordered systems is proposed.

**Key words:** chalcogenides, solid solutions, defects, electroconductivity, photoconductivity, hopping conductivity.

**Постановка наукової проблеми та її значення.** Потрійна сполука  $\text{CuInS}_2$  із алмазоподібною структурою є одним із найбільш вживаних багатокомпонентних матеріалів в оптоелектроніці, зокрема для виготовлення високоефективних тонкоплівкових сонячних елементів [5; 9]. Сучасний розвиток оптоелектроніки вимагає створення та дослідження фізичних властивостей нових напівпровідникових матеріалів з прогнозованими параметрами. Найчастіше це реалізовано на основі традиційних сполук у межах твердого розчину, якщо іншим компонентом виступає сполука зі спорідненою структурою. Зміна компонентного складу твердого розчину веде до плавної зміни оптичних і електричних властивостей речовини і, відповідно, параметрів напівпровідникового матеріалу. Дослідження складних напівпровідникових сполук, зокрема твердих халькогенідних розчинів з наперед прогнозованими і керованими параметрами є актуальним завданням твердотільної електроніки.

**Мета** – експериментально дослідити електричні, оптичні і фотоелектричні властивості маловивчених твердих розчинів  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$  у широкому інтервалі температур (30-300K), залежно від їх компонентного складу. **Завдання** – на основі експериментальних результатів встановити основні електричні та оптичні параметри однофазних монокристалічних твердих розчинів і розподіл енергетичних станів структурних дефектів у забороненій зоні досліджуваного матеріалу.

**Методика і техніка фізичного експерименту.** Експериментальні дослідження проводилися на добре апробованих типових експериментальних установках з використанням комп'ютерних програм визначення параметрів зразків і похибки їх вимірювання. Електричні контакти виготовлялися з використанням галій-індієвої евтектики, або в окремих випадках, спеціального електропровідного клею. Омичність контактів зберігалась в широкому інтервалі температур і напруг.

**Виклад основного матеріалу та обґрунтування отриманих результатів дослідження.****Деякі елементи методики технології одержаних твердих розчинів і результати рентгеноструктурного аналізу**

У роботі досліджено однофазні тверді розчини на основі  $\text{CuInS}_2$  системи  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ , з 4, 8 та 12 мол.%  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  *n*-типу провідності. Досліджувані матеріали отримано розчин-розплавним методом, деталі якого представлено у нашій роботі [7].

Методом рентгено-структурного аналізу вивчено механізм утворення досліджуваних твердих розчинів. Встановлено, що при збільшенні другої компоненти розчину, відбувається гетеровалентне заміщення атомів міді атомами цинку у його кристалографічній позиції *4a*. Причому один атом цинку веде до виходу із кристалічної ґратки двох атомів міді з утворенням тетраедричних пустот, кількість яких пропорційна кількості атомів цинку в утвореній структурі. Такий тип утворення твердого розчину зумовлює виникнення вакансійної катіонодефектності у структурі халькопіриту, величина якої збільшується із протяжністю твердого розчину. Враховуючи особливості утворення твердого розчину, стверджуємо, що на фізичні властивості сполук впливатимуть наявні у структурі розчину атоми цинку, і вакансії міді у рівних концентраціях.

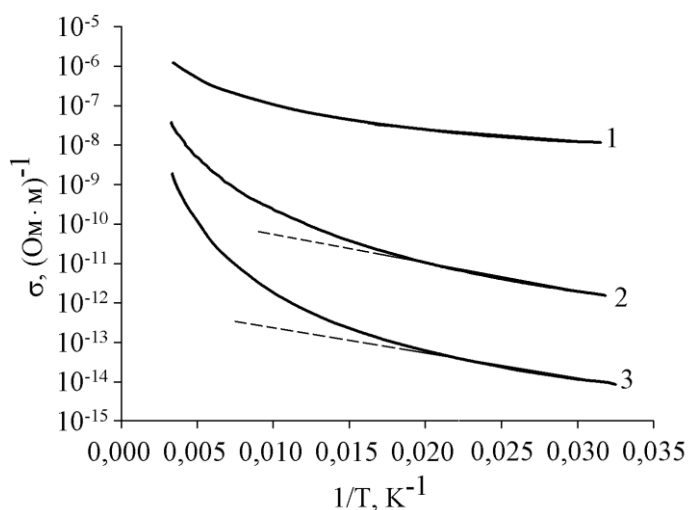
**Електропровідність зразків**

У нашому дослідженні [7] представлено результати аналізу параметрів однофазного твердого розчину  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$  протяжністю до 12 мол.%  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  в області температур, близьких до

кімнатної. Згідно знаку коефіцієнта термо-е.р.с., твердий розчин з області однофазного складу виявився напівпровідниковим матеріалом n-типу провідності. Із збільшенням вмісту компоненти  $ZnIn_2S_4$ , відбувається зменшення темнотної питомої електропровідності ( $\sigma$ ) матеріалу, що пояснюється зростанням котіоннодефектності у структурі розчину. Цей факт засвідчують результати дослідження спектрів поглинання світла в області краю власних оптичних переходів (КП), які описано правилом Урбаха. При цьому нахил ( $\Delta_0 = \frac{\partial h\nu}{\partial \ln \alpha}$ ) спектральних кривих, який визначає

розмиття КП і обумовлений дефектністю зразків, становить 0,032 eV – 0,038 eV для розчинів з меншим (4 мол. %) і більшим (12 мол. %) вмістом компонентів  $ZnIn_2S_4$  відповідно. Оцінена нами за положенням КП оптична ширина забороненої зони  $E_{g0}$  при ~292 K, становила ~1,40 eV для розчинів з 4 мол.%  $ZnIn_2S_4$  і зростала до 1,44 eV для розчинів, близьких до межі розчинності (12 мол.%  $ZnIn_2S_4$ ). Високотемпературна темнова електропровідність розчину (~300–400K) добре описується експоненціальною залежністю з енергією активації  $E_A$ , яка зростає при наближенні розчину до межі розчинності:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_A}{kT}}, \quad (1)$$



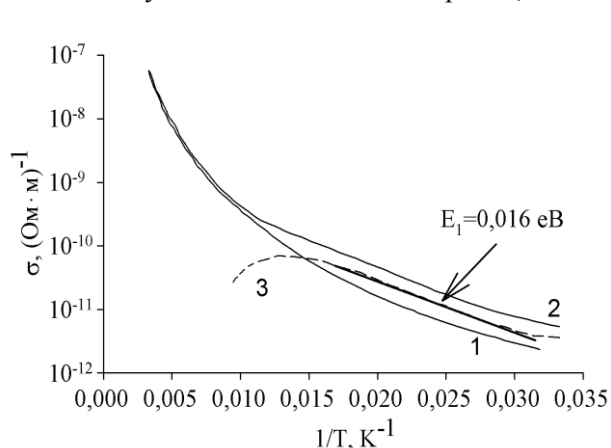
**Рис. 1.** Низькотемпературна залежність питомої електропровідності твердих розчинів  $CuInS_2$ - $ZnIn_2S_4$  різного компонентного складу:  
1–4 мол.%  $ZnIn_2S_4$ ; 2–8 мол.%  $ZnIn_2S_4$ ;  
3–12 мол.%  $ZnIn_2S_4$ .

станів у твердому розчині, можна вважати, що  $E_A$  визначає положення рівня  $E_F$  в зоні локалізованих станів по відношенню до дна зони провідності. Підтвердженням моделі Мотта слугує близькість значення  $2E_A$  до визначеної нами ширини забороненої зони, тобто існування зони локалізованих станів біля середини  $E_g$ . Зростання  $E_A$ , із зменшення  $\sigma$ , (із збільшенням вмісту у розчині компоненти  $ZnIn_2S_4$ ) пояснюємо збільшенням ширини забороненої зони і акцепторних дефектних станів у зоні. Такими особливостями характеризуються котіонні вакансії у халькогенідних напівпровідниках.

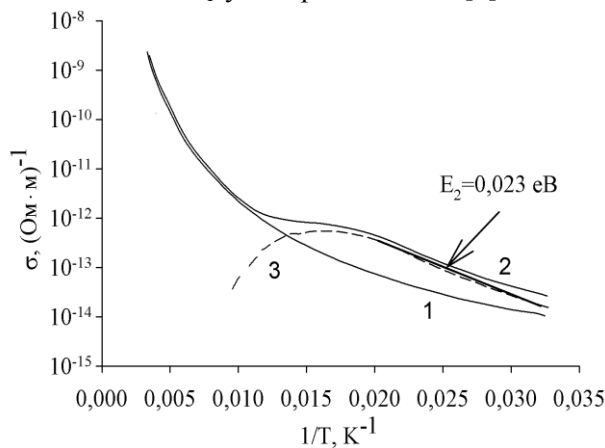
Дещо складніший характер має низькотемпературна (~27–300K) залежність  $\sigma(T)$ . В інтервалі 27–50 K вона добре екстраполюється (рис. 1, криві 2 і 3) експоненційною залежністю з енергією активації  $E_{A1} \approx 0,03$  eV (що добре узгоджується з шириною дефектної зони  $\Delta E \approx 2E_{A1}$  у моделі Мотта), про це також свідчить значення передекспоненціального множника  $\sigma'_0 \ll 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [6]. Такий вид провідності у неупорядкованих системах можна пов'язати з термоактивованими стрибками носіїв заряду між найближчими сусідами у зоні локалізованих станів біля рівня  $E_F$  [6]. Маловиражений характер стрибкової провідності у зразках №1 (рис. 1, крива 1) з найменшим

де  $E_A$  становить ~0,55 і 0,59 eV для розчину із вмістом компонентів, рівним 8 і 12 мол.%  $ZnIn_2S_4$ , відповідно. Враховуючи високу дефектність твердого розчину, що є характерним для неупорядкованих систем [1], температурну залежність  $\sigma$  можна пояснити термозбудженням електронів із енергетичних рівнів зони дефектних локалізованих станів у нелокалізовані стани зони провідності, про що свідчить значення  $\sigma_0$  (~ $10^2 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ), яке є критерієм таких процесів у неупорядкованих напівпровідниках [6]. Згідно моделі Мотта [6], у неупорядкованих системах біля середини забороненої зони формується вузька зона дефектних локалізованих станів ( $\Delta E < 0,1$  eV), з настільки високою щільністю, яка обумовлює закріплення рівня Фермі ( $E_F$ ) у цій зоні в широкому температурному інтервалі. Припускаючи справедливості згаданої моделі для опису розподілу енергетичних

молярним вмістом  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  підтверджує зроблене нами припущення. У розчинах з найменшим вмістом компоненти  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  буде, відповідно, найменша катіоннодефектність, тобто найменша концентрація акцепторів-катіонних вакансій ( $V_{\text{Cu}}$ ), які формують зону локалізованих станів. При цьому збільшується відстань (порівняно із зразками № 2 і № 3) між сусідніми дефектами, що збільшує довжину шляху стрибка і, відповідно, зменшує стрибкову електропровідність. В інтервалі більш високих температур  $\sim 50\text{-}300\text{K}$  із збільшенням температури спостерігаємо плавне зростання  $\sigma$  (рис. 1), яка в області високих температур, більших  $300\text{K}$  (незображених на рис. 1) наближається до експоненціальної залежності з енергією активації  $E_A$ , близькою до  $E_g/2$  (розглядаємо вище). Плавне зростання  $\sigma(T)$  при переході з області низьких до високих температур, очевидно обумовлене додатковим вкладом інших механізмів провідності, зокрема стрибкової провідності електронів по локалізованих станах в хвості зони провідності збуджених в хвості зони з рівнів, які лежать близько до  $E_F$  у забороненій зоні [6].



**Рис. 2.** Температурна залежність  $\sigma(T)$  твердих розчинів з 8 мол.%  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ . Крива 1 – нагрівання без попередньої засвітки; 2 – з попередньою засвіткою; 3 – крива ТСП

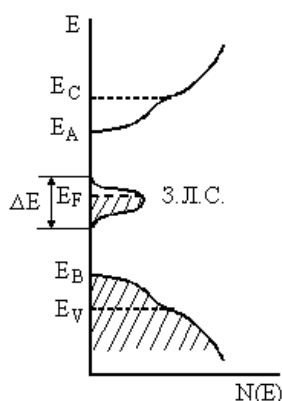


**Рис. 3.** Температурна залежність  $\sigma(T)$  твердих розчинів з 12 мол.%  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ . Крива 1 – нагрівання без попередньої засвітки; 2 – з попередньою засвіткою; 3 – крива ТСП

На рисунках 2 і 3 зображено криві температурної залежності  $\sigma(T)$ , зняті у різних режимах нагрівання зразків з вмістом 8 мол.% і 12 мол.%  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  відповідно. Криві 1 відповідають температурній залежності темного значення  $\sigma_T(T)$  при нагріванні зразків, попередньо охолоджених у темноті до  $27\text{K}$ . Криві 2 – аналогічно, але перед зняттям залежності  $\sigma_3(T)$  зразки при низькій температурі  $\sim 27\text{K}$  засвічувались протягом 3–5 хв світлом з області власних оптичних переходів ( $h\nu \approx E_g$ ). Криві 3, які інколи називають кривими термостимульованої провідності (ТСП), відображають вплив засвітки на характер залежності  $\sigma(T)$  і визначались, як різниця питомих електропровідностей, знятих у режимі нагрівання з попередньою засвіткою і в темноті:

$$\Delta\sigma(T) = \sigma_3(T) - \sigma_T(T).$$

Як засвідчують рисунки 2 і 3, в області низьких температур (менших  $\sim 120\text{K}$ ) спостерігаємо деяке зростання  $\Delta\sigma$  з максимумами при  $\sim 70\text{K}$  (для складу розчину з 8 мол.%  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ ) і  $80\text{K}$  ( $-12$  мол.%  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ ). При повільному нагріванні зразків енергію іонізації станів, відповідальних за максимум піка ТСП, визначаємо по експоненціальному краю наростання максимуму ТСП [5]. Використовуючи дану методику, ми оцінили енергію активації  $\Delta\sigma(T)$  на низькотемпературному краю піка ТСП, який описується експоненційною залежністю (криві 3). Одержані нами значення енергії іонізації дефектних станів, відповідальних за піки ТСП, виявилися рівними  $E_1 \approx 0,016\text{ eV}$  (для складу розчину з 8 мол.%  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ ) і  $E_2 \approx 0,023\text{ eV}$  (для  $-12$  мол.%  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ ). Аналізуючи сказане вище, пропонуємо модель активованої освітленням низькотемпературної провідності розчину  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ .



**Рис. 4.** Схематичне зображення розподілу щільності електронних станів в неупорядкованих напівпровідниках.  $E_A$  і  $E_B$  – краї хвостів щільності станів зони провідності і валентної зони відповідно;  $E_C$  і  $E_V$  – рівні протікання (гранична енергія яка відділяє локалізовані стани від нелокалізованих) в зоні провідності і валентній зоні відповідно; З.Л.С. – зона локалізованих дефектних станів. Штрихована область – стани, заповнені електронами

При освітленні зразків світлом з області власної фотопровідності, відбувається розподіл нерівноважних електронно–діркових пар між різними дефектними станами у забороненій зоні напівпровідника. Дірки із валентної зони переважно захоплюватимуться негативно зарядженими акцепторами (катионними дефектами –  $V_{Cu}$ ), які лежать нище рівня  $E_F$  у зоні локалізованих станів, при цьому електрони осідатимуть на локалізованих станах хвостів зони провідності (рис. 4). Велика асиметрія перерізів захоплення дірок і електронів ( $S_p \gg S_n$ ) катионними вакансіями в бінарних халькогенідах, які є аналогами досліджуваних нами матеріалів [2], відомий факт у науковій літературі. Захоплення дірок негативно зарядженими (заповненими електронами) акцепторами З. Л. С. веде до їх нейтралізації, тобто збільшення концентрації вільних (від електронів) дефектних станів (по яких можуть відбуватися електронні стрибки) з енергетичними положеннями біля  $E_F$  і, відповідно, зменшенню довжини одного перескоку електронів, між найближчими сусідніми дефектами, що спричиняє зростання стрибкової провідності по ЗЛС після засвітки зразка.

При певній температурі ( $\sim 70$  і  $80$  К для розчинів різного складу) відбувається термічне звільнення електронів з потенціальних ям (що утворюють хвіст щільності станів біля дна зони провідності) і їх рекомбінація з дірками в З. Л. С. Це веде до зменшення концентрації, заповнених дірками станів в дефектній зоні, і, відповідно, до зменшення стрибкової провідності. Сказане вище добре узгоджується з теорією стрибкової електропровідності, обумовленої електронами з енергіями біля рівня Фермі. Згідно теорії [6], стрибкову питому електропровідність визначаємо формулою:

$$\sigma \approx e^2 v_{фон} e^{-\frac{2\alpha R + E_A}{kT}} R^2 N(E_F), \quad (2)$$

де  $R$  – середня відстань, яку долає електрон при одному стрибку;  $N(E_F)kT$  – концентрація електронних станів в інтервалі  $kT$  біля рівня Фермі.  $E_A$  – середня енергія активації перескоків.

$$E_A \sim \frac{1}{N(E)}. \quad (3)$$

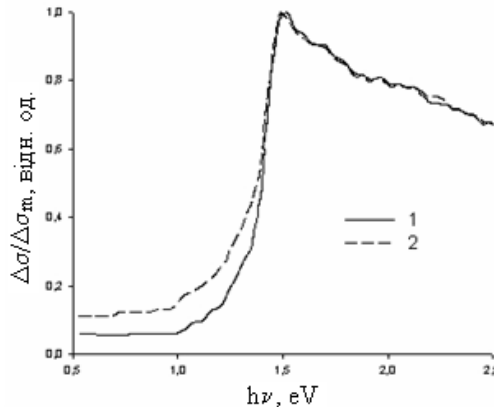
При збільшенні концентрації вільних станів у дефектній зоні (дірок) досліджуваного нами твердого розчину, зменшується довжина стрибка електрона  $R$  (по вільних станах) і, відповідно, зростає  $\sigma$ , оскільки експоненційна функція від  $R$  у формулі (2) сильніше змінюється, ніж  $R^2$ . Це спостерігалось експериментально при освітленні зразків (розглянуто вище).

Визначена нами енергія іонізації електронних станів, відповідальних за піки ТСП, рівна енергії звільнення електронів з локалізованих станів зони провідності і, очевидно, визначає середню протяжність хвоста щільності станів біля дна зони. Зростання значення  $E$  від  $\sim 0,016$  eV до  $\sim 0,023$  eV при збільшенні вмісту компонентів  $ZnIn_2S_4$  в розчині (розглядалось вище) зв'язано із зростанням

катионнодефектності зразків, і глибиною потенціальних ям для електронів, обумовлених флуктуацією концентрації заряджених дефектів ( $V_{Cu}$ ).

#### Фотопровідність твердих розчинів

На рисунку 5 представлено спектральний розподіл фотопровідності (СРФ) зразка твердого розчину  $CuInS_2-ZnIn_2S_4$  із 4 мол.%  $ZnIn_2S_4$  при  $T = 30$  К. Освітлення світлом поверхні зразка з різною енергією квантів, яка плавно змінювалась (сканування) відбувалось у двох напрямках: 1 – від 0,5 еВ до 2,5 еВ; 2 – від 2,5 до 0,5 еВ. Час одного сканування становив 2600 с. Із рисунка бачимо, що максимум фотопровідності відповідає енергії кванта засвітки  $h\nu = 1,52$  еВ незалежно від напрямку сканування.



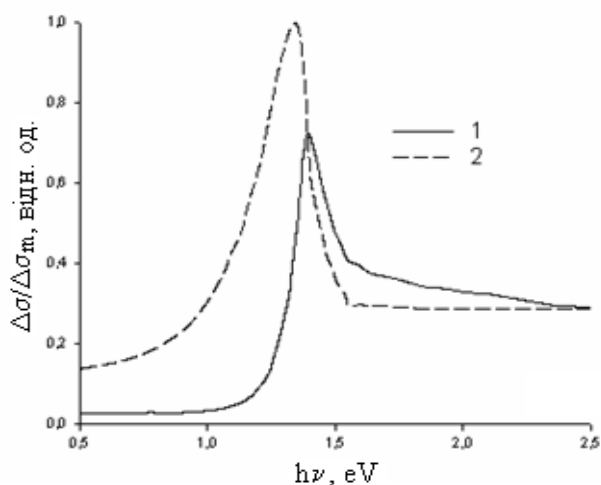
**Рис. 5.** Спектральний розподіл фотопровідності твердих розчинів  $CuInS_2-ZnIn_2S_4$  із 4 мол.%  $ZnIn_2S_4$  при  $T \approx 30$  К. Напрямок сканування; 1 – від 0,5 еВ до 2,5 еВ; 2 – від 2,5 до 0,5 еВ

Положення максимуму СРФ узгоджено із оптичною шириною забороненої зони  $E_g \approx 1,40$  еВ для розчину цього складу, встановленої по краю фундаментального поглинання світла при  $T \approx 292$  К [1]. Тому вважаємо, що максимум СРФ ( $h\nu = 1,52$  еВ) рівний ширині забороненої зони при  $T = 30$  К. Збільшення  $E_g$  при зниженні температури розчину від 1,40 до 1,52 еВ є характерним для напівпровідникових матеріалів. Визначене нами значення температурного коефіцієнта ширини зароненої зони виявилось рівним  $\beta \approx 4,6 \cdot 10^{-4}$  еВ/К, що добре узгоджується із значенням аналогічного коефіцієнта ( $\beta \approx 4 - 8 \cdot 10^{-4}$  еВ/К) для багатьох неупорядкованих халькогенідних напівпровідників [6].

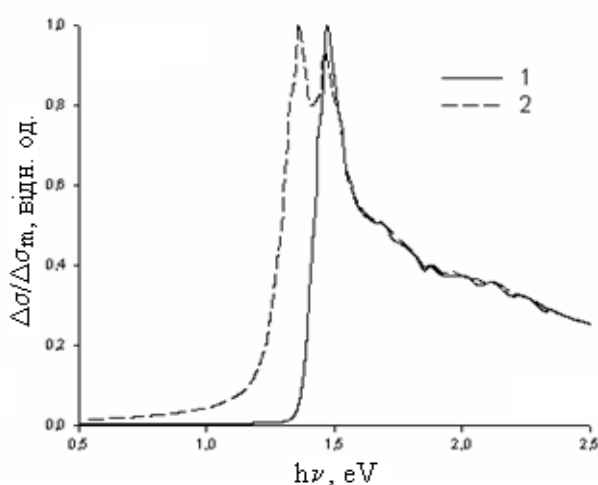
Автори роботи [3], розглядаючи фотопровідність халькогенідної тернарної монокристалічної сполуки  $CuInS_2$ , яка є основною компонентою досліджуваного нами твердого розчину встановили положення максимуму її власної фотопровідності при  $T \approx 77$  К. Максимум СРФ сполуки  $CuInS_2$  відповідав енергії квантів світла засвітки  $h\nu = 1,55$  еВ, що дуже близьке до такого ( $h\nu = 1,52$  еВ) у твердому розчині  $CuInS_2-ZnIn_2S_4$  з вмістом 4 мол.%  $ZnIn_2S_4$ . Отже, для зразків розчину з 4 мол.%  $ZnIn_2S_4$  вплив вакансійної катионнодефектності на фотоелектричні властивості розчину незначний. Це свідчить про невелику додаткову дефектність, створену компонентом  $ZnIn_2S_4$  у слабкому розчині (до 4 мол.%), порівняно із структурними дефектами, які виникають при одержанні зразків і твердого розчину з більшим вмістом  $ZnIn_2S_4$ .

Фотопровідність твердих розчинів із більшим, ніж 4 мол.% вмістом компонентів  $ZnIn_2S_4$  представлено на рисунках 6 і 7. На відміну від розчинів з малим вмістом  $ZnIn_2S_4$  у розчинах з великим вмістом (8 мол.% і 12 мол.%) положення максимуму СРФ залежить від напрямку сканування по енергії квантів світла (як засвідчує зразок). У випадку сканування від 0,5 еВ до 2,5 еВ (криві 1) положення максимумів знаходиться у більш високоенергетичній частині спектра (1,4 і 1,47 еВ), ніж при зворотному скануванні (1,32 і 1,35 еВ) для зразків складу 8 і 12 мол.%  $ZnIn_2S_4$ . Особливість фотопровідності твердих розчинів біля межі розчинності очевидно пов'язана з помітним впливом вакансійної катионнодефектності на фотоелектричні властивості розчинів. Розчини з великою концентрацією  $V_{Cu}$  (рівною концентрації атомів Zn) проявляють властивості неупорядкованих систем, в яких низькотемпературна власна фотопровідність обумовлена фотозбудженням

носіїв із валентної зони на рівень протікання  $E_C$  зони провідності. Положення рівня  $E_C$  залежить від протяжності хвостів щільності станів, обумовленої флуктуацією концентрацій заряджених дефектів (переважно  $V_{Cu}$ , які утворюють З. Л. С., рис. 4). Вважаємо, що сканування охолодженого у темноті зразка в напрямку від 0,5 до 2,5 eV (криві 1) при проходженні ділянки власної фотопровідності веде до утворення нерівноважних електронів та дірок у зонах, які будуть захоплюватися (і втримуватися при низьких температурах) дефектними центрами, які грають роль центрів прилипання. Це спричинить їх перезарядку і, відповідно, впливатиме на протяжність хвостів щільності станів і положення  $E_C$  у зоні провідності. При зворотному скануванні (від 2,5 до 0,5 eV, криві 2), внаслідок зміни положення  $E_C$ , відзначаємо зміну положення максимуму власної фотопровідності, що спостерігається експериментально. Зазначаємо, що найбільш ефективними центрами захоплення дірок є катіонні вакансії (акцептори) [4], зокрема  $V_{Cu}^-$ , концентрація яких зростає при наближенні розчину до межі розчинності. Саме з цим пов'язано зростання енергетичної відстані ( $\Delta E$ ) між двома максимумами СРФ у двох напрямках сканування в розчинах при зростанні вмісту  $ZnIn_2S_4$  ( $\Delta E \approx 0,08$  eV для 8 мол.% і  $\Delta E \approx 0,115$  eV для 12 мол.%  $ZnIn_2S_4$ , відповідно).



**Рис. 6.** Спектральний розподіл фото провідності твердих розчинів  $CuInS_2-ZnIn_2S_4$  із 8 мол.%  $ZnIn_2S_4$  при  $T \approx 30K$ : і напрям сканування 1 – від 0,5 eV до 2,5 eV; 2 – від 2,5 eV до 0,5 eV



**Рис. 7.** Спектральний розподіл фотопровідності твердих розчинів  $CuInS_2-ZnIn_2S_4$  із 12 мол.%  $ZnIn_2S_4$  при  $T \approx 30K$ : і напрям сканування 1 – від 0,5 eV до 2,5 eV; 2 – від 2,5 eV до 0,5 eV

Можливі й інші припущення щодо пояснення механізмів СРФ у неупорядкованих твердих розчинах з великим вмістом компонентів  $ZnIn_2S_4$ . До них відносимо флуктуації складу речовини і, відповідно флуктуації дещо різного значення  $E_g$  (яке залежить від складу) у різних ділянках об'єму зразка і пов'язаних з ними максимумів СРФ. Багатокомпонентні сполуки і тверді розчини мають велику концентрацію різних структурних дефектів технологічного походження, до яких відносять міжвузлові атоми катіонів,  $V_S$  (донори), різні комплекси дефектів, антиструктурні дефекти донорного та акцепторного типів.

Проте наші експериментальні результати є незначними для детального встановлення механізмів низькотемпературної фотопровідності у таких складних неупорядкованих матеріалах. Розглянуті вище припущення потрібно відносити до гіпотез, які при наявності додаткових експериментальних фактів стали б основою фізичної моделі проаналізованих нами процесів.

**Висновки.** Отже, тверді розчини  $CuInS_2-ZnIn_2S_4$  належать до неупорядкованих систем з вакансійною катіоннодефектністю у структурі халькопіриту, величина якої збільшується із протяжністю однофазного твердого розчину до межі розчинності, яка відповідає складу з 12 мол.%  $ZnIn_2S_4$ . Встановлено особливості електропровідності і фотоелектричних явищ у широкому інтервалі температур від 27 до 300 К. Інтерпретація експериментальних результатів проводилась на основі моделі неупорядкованих напівпровідників. Тверді розчини  $CuInS_2-ZnIn_2S_4$  з шириною забороненої зони  $E_g$ , яка плавно змінюється із зміною складу розчину ( $E_g \approx 1,4-1,5$  eV) можуть використовуватись в якості радіаційно стійкого матеріалу фотодатчиків у ближній інфрачервоній області.

*Список використаної літератури*

1. Бонч-Бруевич В. Л. Электронная теория неупорядоченных полупроводников / В. Л. Бонч-Бруевич, И. П. Звягин, Р. Кайпер и др. – М. : Наука, 1981. – 384 с.
2. Горюнова Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники. – М. : Совет. радио, 1968. – 268 с.
3. Иванов В. А. Излучательные и фотоэлектрические свойства монокристаллов  $\text{CuInS}_2$  / В. А. Иванов, И. А. Викторов, В. Ф. Гременок // Физика и техника полупроводников. – 2002 – № 9. – Т. 72. – С. 134–135.
4. Лашкарев В. Е. Неравновесные процессы в фотопроводниках / В. Е. Лашкарев, А. В. Любченко, М. К. Шейнкман. – Киев : Наук. думка, 1981. – 264 с.
5. Литовченко П. Г. Определение параметров уровней прилипания в полупроводниках методом термостимулированной проводимости / П. Г. Литовченко, В. И. Устьянов // Актуальные вопр. физики полупроводников и полупроводниковых приборов / под ред. С. П. Кальвенаса. – Вильнюс : Вайздас, 1969. – 308 с.
6. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Е. Девис. – М. : Мир, 1974. – 652 с.
7. Особливості електропровідності, термо-ЕРС та оптичного поглинання твердих розчинів  $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$  та  $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$  / В. В. Божко та ін. // Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. – 2008. – №18. – С. 3–10.
8. Свойства поверхности  $\text{CuInS}_2$  и влияние на них органических слоев / А. Б. Вербицкий и др. // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40. – Вып. 2. – С. 202–206.
9. Сеидли Г. С. Фотовольтаический эффект в гетеропереходах n-GaP/p-CuInS<sub>2</sub> / Г. С. Сеидли, М. Г. Гусейна-лиев, Г. И. Исаков // Альтернативная энергетика и экология: междунар. науч. журн. – 2005. – Т. 31. – Вып. 11. – С. 46–47.

Статтю подано до редколегії  
14.10.2011 р.