

УДК 621.315.592

Г. Л. Мирончук – кандидат фізико-математичних наук, старший викладач кафедри фізики твердого тіла Волинського національного університету імені Лесі Українки;

О. В. Якимчук – аспірант кафедри фізики твердого тіла Волинського національного університету імені Лесі Українки;

С. П. Данильчук – аспірант кафедри фізики твердого тіла Волинського національного університету імені Лесі Українки;

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

Г. П. Шаварова – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики твердого тіла Волинського національного університету імені Лесі Українки;

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

Особенности электрических и оптических vlastivostey монокристаллических тетраэрих сполук $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$

Роботу виконано на кафедрі фізики твердого тіла ВНУ ім. Лесі Українки

Вивчались, одержані в лабораторіях університету об'ємні ($60 \times 10 \times 10$) мм^2 монокристалічні тетраэрих сполуки $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$. Внаслідок високої концентрації технологічних дефектів ($N \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) вони проявляють риси неупорядкованих систем. На основі дослідження температурних залежностей електропровідності, спектрів поглинання світла, фотопровідності, оптичного гашення фотопровідності встановлено енергетичні положення технологічних дефектів у забороненій зоні, які відповідальні за електрично і оптично активні центри в $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$, визначено ширину забороненої зони сполуки ($E_g \approx 1,92 \text{ eV}$ при $T \approx 300 \text{ K}$). Запропоновано несуперечливу фізичну модель спостережуваних процесів у монокристалах тетраэрих халькогеніду $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$.

Ключові слова: тетраэрих сполуки, технологічні дефекти, неупорядковані системи, електричні і оптичні властивості.

Мирончук Г. Л., Якимчук О. В., Данильчук С. П., Парасюк О. В., Шаварова А. П., Давидюк Г. Є.
Особенности электрических и оптических свойств монокристаллических тетраэрих соединений $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$. Изучались полученные в лабораториях университета объемные ($60 \times 10 \times 10$) мм^3 монокристаллические тетраэрих соединения $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$. Вследствие высокой концентрации технологических дефектов ($N \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) они обладали чертами неупорядоченных систем. На основании исследований температурной зависимости электропроводности, оптических спектров поглощения, фотопроводности, оптического гашения фотопроводности определено энергетическое положение технологических дефектов в запрещенной зоне, ответственных за электрические и оптические свойства монокристаллов $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$, определена ширина запрещенной зоны соединения ($E_g \approx 1,92 \text{ эВ}$ при $T \approx 300 \text{ K}$). Предложена непротиворечивая физическая модель наблюдаемых явлений в тетраэрих халькогенидах $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$.

Ключевые слова: тетраэрих соединения, технологические дефекты, неупорядоченные системы, электрические и оптические свойства.

Myronchuk G. L., Yakymchuk O. V., Danyl'chuk S. P., Parasyuk O. V., Shavarova A. P., Davydyuk G. E.
Peculiarities of Electric and Optical Properties of Qaternary Single Crystalline Compounds $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$. Single crystals of quaternary compounds $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$, obtained in the laboratories of the University, have been studied. Due to high concentration of technological defects ($N \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) they exhibit the features of disordered systems. The energy position in the forbidden band of technological defects responsible for electric and optical properties of $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$, the

energy gap of the compounds ($E_g \approx 1,92$ eV at $T \approx 300$ K) have been determined from the temperature dependence of electric conductivity, absorption spectra of photoconductivity and optical quenching of photoconductivity. Non-contradictory physical model of processes observed in single crystals of quaternary chalcogenides Ag_2CdSnS_4 has been suggested.

Key words: quaternary compounds, technological defects, disordered system, electric and optical properties.

Постановка наукової проблеми та її значення. Вагоме технологічне завдання матеріалознавства – створення дешевих матеріалів електронної, оптоелектронної техніки і нелінійної оптики із прогнозованими властивостями. До таких матеріалів відносимо тетрарні сполуки $I_2-II-IV-VI_4$, фізичні властивості яких можна модифікувати, змінюючи їх склад. Нецентросиметричність кристалічної структури, широкий спектральний інтервал вікон прозорості роблять можливим створити низку перспективних матеріалів нелінійної оптики.

Ми дослідили електричні, оптичні та фотоелектричні властивості монокристалічних сполук типу $I_2-II-IV-VI_4$, а саме: Cu_2CdSiS_4 ; Cu_2CdGeS_4 ; Cu_2CdSnS_4 ; [4–6; 9; 10]. У цьому дослідженні зафіксовано результати експериментальних досліджень деяких фізичних параметрів сполуки Ag_2CdSnS_4 , одержаної ізовалентною заміною катіона Cu на більш важкий катіон Ag у сполуці Cu_2CdSnS_4 .

Відомості про Ag_2CdSnS_4 є обмежені. Вперше тетрарну сполуку виявлено у праці [4], де встановлено, що вона кристалізується у нецентросиметричній просторовій групі $Cmc2_1$ з параметрами ґратки $a = 0,4111$, $b = 0,7038$, $c = 0,6685$ нм. Ag_2CdSnS_4 формується на квазібінарному перерізі Ag_2SnS_3-CdS [12] системи $Ag_2S-CdS-SnS_2$ [8]. Її утворенню відповідає перитектичний процес $L+CdS \rightleftharpoons Ag_2CdSnS_4$, що має місце при 1068 К. Із пониженням температури для неї характерне поліморфне перетворення із високотемпературної модифікації, структура якої не встановлена, у низькотемпературну ромбічну модифікацію. Різниця у температурах ендотермічних ефектів (875–893 К) поліморфного перетворення по обидва боки від стехіометричного складу припускає наявність деякої області гомогенності у неї, хоча при нижчих температурах вона має вузьку область гомогенності, яка наближена до еквімолярного складу.

Через обмеженість відомостей про Ag_2CdSnS_4 у науковій літературі, які в основному стосуються аналізу діаграми стану і рентгеноструктурних вимірювань, постає необхідність вивчити фізичні властивості монокристалів Ag_2CdSnS_4 , які можуть бути перспективними матеріалами нелінійної оптики і оптоелектроніки. Саме цим проблемам присвячена стаття.

Мета статті – на основі експериментальних даних одержати спектри фотопровідності, поглинання світла і оптичного гашення фотопровідності, температурної залежності темної питомої електропровідності.

Завдання – використовуючи експериментально одержані дані, встановити ширину забороненої зони монокристалічної сполуки Ag_2CdSnS_4 , енергетичне положення у забороненій зоні дефектних центрів, відповідних за електричні, оптичні і фотоелектричні властивості досліджуваного матеріалу.

Матеріали і методи. Одержані у лабораторіях хімічного факультету ВНУ ім. Лесі Українки монокристалічні халькогенідні тетрарні сполуки Ag_2CdSnS_4 . Рентгеноструктурний аналіз, спектроскопія твердих тіл, фотоелектричні явища, кінетичні ефекти в твердих тілах.

Методика і техніка фізичного експерименту. Рентгенофазний і рентгеноструктурний аналізи проведено на основі добре апробованих методик із використанням сучасної апаратури. Електричні і фотоелектричні вимірювання здійснено на зразках, виготовлених у формі паралелепіпеда з розмірами $(0,2-0,3) \times (2-3) \times (4-6) \text{ мм}^3$. Спектри поглинання світла в області власних оптичних переходів знімалися на тонких зразках $d \approx 0,08-0,10$ мм з плоскوپаралельними поверхнями оптичної якості. На зразки наносились омичні контакти з галій-індієвої евтектики, окремо виготовлялись контакти на основі електропровідного клею. Як спектральний прилад в оптичних дослідженнях використано монохроматор МДР – 208 з кремнієвими (200–1100) нм та PbS (1000–3000) нм фотоприймачами. Процес вимірювання і розрахунку спектральних кривих здійснено автоматично з використанням спеціальних програм.

Виклад основного матеріалу та обґрунтування отриманих результатів дослідження.

Одержання та структурні параметри монокристалів $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$

Монокристали $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$ були одержані з використанням горизонтального методу Бріджмена (з невеликим нахилом ростових печей). Вихідні склади для росту монокристалів обирали з області первинної кристалізації тетравної фази у системі $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-CdS}$ [12]. Полікристалічний сплав, заздалегідь синтезований з високочистих елементів (чистотою не меншою 99,99 мол.% основного компонента), запаювався у вакуумовану кварцову ампулу, яка поміщалась у ростову піч. Після нагрівання до 1200 К розплав гомогенізували 4 години і починали переміщення ампули зі швидкістю 2 см/добу. Температурний градієнт на фронті кристалізації становив ~ 14 К/см. Після досягнення ізотермічної зони (800 К) кристал відпалювали упродовж 250 год, і потім охолоджували до кімнатної температури зі швидкістю 100 К/добу. У результаті отримували монокристалічні блоки із розмірами $\sim (20 \times 10 \times 6)$ мм³.

Структурні дослідження отриманих сполук проводилися рентгенівським методом порошку на дифрактометрі ДРОН 4–13. Параметри кристалічної структури $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$ представлено у таблиці 1, міжатомні відстані (ℓ) і координаційні числа (КЧ) у таблиці 2.

Таблиця 1

Параметри кристалічної ґратки сполуки $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$

Формула	$\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$
Просторова група	$Cmc2_1$
a (нм)	0,41015(3)
b (нм)	0,70224(4)
c (нм)	0,66946(4)
Об'єм елементарної комірки (нм ³)	0,19282(4)
Кількість атомів в елементарній комірці	8,0
Розрахована густина (г/см ³)	4,9521(9)
Випромінювання і довжина хвилі(нм)	Cu 0,154178 нм
Дифрактометр	ДРОН 4–13

Таблиця 2

Міжатомні відстані і координаційні числа атомів структури $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$

Атоми		(нм)	КЧ
M	-2S	0,2478	4
	-1S	0,2496	
	-1S	0,2557	
S	-2M	0,2478	4
	-1M	0,2496	
	-1M	0,2557	

$M - 0.5\text{Ag} + 0.25\text{Cd} + 0.25\text{Sn}$

Результати розрахунків свідчать, що атоми металів статистично розміщені в кристалографічній позиції 4(a) і тетраедрично координовані атомами сірки. Атоми S також знаходяться у чотирикратній позиції 4(a) і також формують навколо себе тетраедри з атомів металів.

Статистичне розміщення катіонів навколо аніонів сприяє незначному спотворенню періодичності потенціальної енергії електрона у кристалі, і відповідно до появи в сполуці $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$ особливостей неупорядкованої системи. Додатковий внесок у порушення далекого порядку можуть створюють різні технологічні дефекти, якими багаті складні сполуки.

Це може бути причиною виникнення хвостів щільності електронних станів і зон локалізованих енергетичних станів у забороненій зоні неупорядкованої структури, рисами якої наділена структура сполуки $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$ [3, 11].

Оптичні властивості

Дефектність монокристалів сульфідних тетраарних сполук $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$, для яких аналогами є бінарні халькогенідні сполуки $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ (CdS) [1], підтверджено спектральним розподілом коефіцієнта поглинання світла (K) на краю смуги власних оптичних переходів (КП). Край поглинання монокристалів $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$ добре описано експоненційною залежністю, характерною для неупорядкованих напівпровідників (рис. 1), яку часто називають правилом Урбаха [11]:

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_g - h\nu}{\Delta_0}\right), \quad (1)$$

де K – коефіцієнт поглинання світла, K_0 – стала, яка залежить від якості зразка, E_g – параметр, близький до ширини забороненої зони, Δ_0 – характеристична енергія, яка визначає розмиття КП і є мірою дефектності матеріалу.

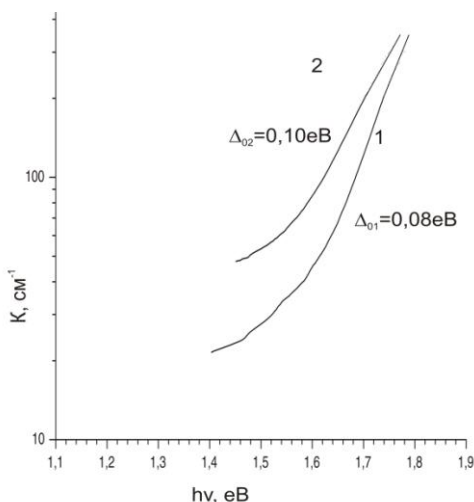


Рис. 1. Спектри оптичного поглинання світла в області КП монокристалів $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$ при T : 1–77K; 2–280K

Великі значення параметрів $\Delta_{01} \approx 0,08\text{eV}$ і $\Delta_{02} \approx 0,1\text{eV}$ (рис. 1), які наближаються до таких в аморфних сполуках [7], свідчать про основний внесок у розупорядкування структури сполуки статичного безладу. Очевидно, в досліджуваному матеріалі параметр Δ_0 визначається флуктуаціями концентрації заряджених дефектів (особливо в компенсованому матеріалі, близьким до якого є $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$), які модулюють випадково електричне поле і спотворюють періодичну залежність потенціалу електрона у кристалі. Це веде до утворення хвостів щільності електронних станів, які примикають до КП [11, 3] і визначають значення Δ_0 . На відміну від аморфних систем, у яких Δ_0 має великі значення і не залежить від температури, в монокристалах $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$ Δ_0 зменшується при зниженні температури (рис. 1).

Вважаємо, що це пов'язано із перезарядкою дефектних центрів при зниженні температури, яка веде до нейтралізації частини заряджених центрів, які захопили носії зарядів протилежного знаку, і зменшення їх впливу на випадкову модуляцію електричного поля в зразку.

Використовуючи теоретичні формули, представлені в роботі [11], ми за експериментально встановленим значенням Δ_0 , визначили концентрацію однозарядних точкових дефектів n_t , відповідальних за розмиття КП:

$$\Delta_0 = 2,2 \left(a_B^3 \right)^{1/3} E_B, \quad (2)$$

де $a_B = \frac{\hbar^2}{me^2}$, $E_B = \frac{me^4}{2\varepsilon^2 \hbar^2}$ – борівські радіус і енергія відповідно.

На основі наших розрахунків ми одержали наступні значення n_t : $n_t = 1,15 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ і $n_t = 2 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ для температур 77 K (крива 1) і 280 K (крива 2) відповідно (рис. 1).

Тобто при зростанні температури від до 77К до 280К спостерігаємо збільшення концентрації заряджених центрів на величину

$$\Delta n_t = 0,85 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} = 8,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}. \quad (3)$$

При розрахунках n_t вважалося, що значення ε і ефективної маси електрона в сполуці $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$ такі ж самі, як в CdS , який є аналогом досліджуваного матеріалу.

За енергією кванта світла, яка відповідає коефіцієнту поглинання $K = 400 \text{ см}^{-1}$ на краю власних оптичних переходів, оцінено ширину забороненої зони сполуки $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$ при $T \approx 77\text{К}$. Вона виявилася рівною $E_g \approx 1,80 \text{ еВ}$.

Електричні властивості

На рисунку 2а представлено температурну залежність темної питомої електропровідності монокристалів $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$, які згідно знаку коефіцієнта термо-е.р.с. є напівпровідниками n -типу провідності.

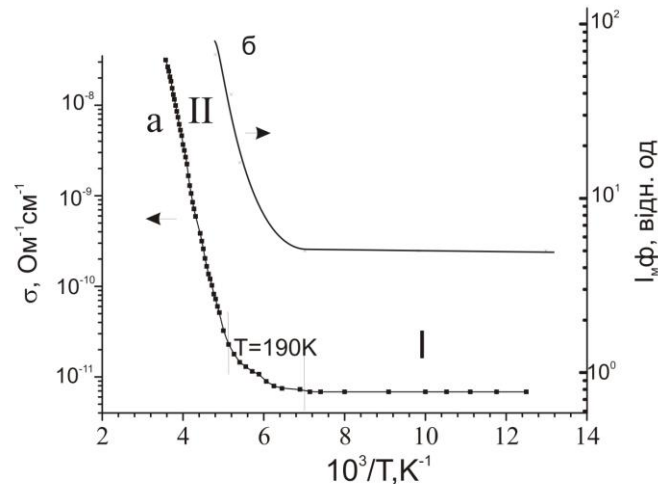


Рис. 2: а) температурна залежність темної питомої електропровідності монокристалів $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$; б) температурна залежність максимуму домішкової фотопровідності з $\lambda_m \approx 810 \text{ нм}$

В області низьких температур I ($T \leq 140\text{К}$) електропровідність зразків має мале значення $\sim 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ і слабо залежить від температури. Енергія активації становить $\sim (0,05-0,03) \text{ еВ}$, що є характерним для неупорядкованих систем для стрибкової активаційної провідності з перескоками електронів між найближчими сусідами біля рівня Фермі (E_F) в зоні локалізованих дефектних станів [3].

Активаційний характер електропровідності не змінюється і в області більш високих температур II ($T > 190\text{К}$), але змінюються параметри температурної залежності σ (рис. 2а):

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right), \quad (4)$$

де σ_0 – передекспоненційний множник, який в неупорядкованих напівпровідниках залежить від механізму електропровідності. Визначена з експериментальних даних з використанням формули (4) енергія активації σ при високих температурах виявилася рівною $E_A = (0,42 \pm 0,02) \text{ еВ}$, при цьому розрахований нами множник σ_0 набував значення $\sigma_0 \approx 5-10 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ для різних зразків.

Значення передекспоненціального множника σ_0 , рівного декільком десяткам $\text{Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ і менше згідно з критерієм Мотта [3] для неупорядкованих систем свідчить про збудження носіїв із зони локалізованих станів поблизу рівня Фермі в забороненій зоні в нелокалізовані стани зони провідності. Очевидно, локалізовані стани поблизу рівня Фермі в забороненій зоні утворені донорними центрами з $E = E_C - (0,42 \pm 0,02) \text{ еВ}$, які при $T > 190\text{К}$ (рис. 2а) термоіонізуються. Це веде до збільшення концентрації заряджених точкових центрів, і відповідно до збільшення значення параметра Δ_0 у формулі Урбаха (1) при $T = 280\text{К}$ (рис. 1, крива 2).

Згідно вищенаведених розрахунків (формула 3), стверджуємо, що концентрація утворених заряджених центрів внаслідок термоіонізації донорів з $E = E_c - 0,42$ eВ в області $190\text{K} < T$ (рис. 2а) при 280К зростає на величину $\Delta n_i \approx 8,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Роль таких донорів можуть виконувати антиструктурні дефекти, зафіксовані у багатьох халькогенідних з'єднаннях [9], зокрема Cd_{Ag}^+ (кадмій, який заміщує атом Ag у вузлі кристалічної ґратки). Велику ймовірність існування таких дефектів підтверджено близькістю іонних радіусів Cd^{2+} (0,099 нм) і Ag^+ (0,113 нм) [8]. Донорами можуть бути також міжвузлові атоми металу і вакансії халькогена. Однак, на цьому етапі досліджень ми не можемо ідентифікувати природу перерахованих вище дефектів, відповідальних за високотемпературну електропровідність.

Висока енергія активації електропровідності монокристалів Ag_2CdSnS_4 в області $T > 190$ К може мати практичне використання для побудови чутливих термодатчиків, регуляторів температури та ін.

Фотоелектричні властивості

Зразки Ag_2CdSnS_4 фоточутливі (рис. 3а). При низькій температурі спостерігаємо невеликий розмитий максимум фотопровідності (ФП) з $\lambda_m = 640 - 660$ нм ($h\nu \approx 1,92$ eВ) в області смуги власного поглинання світла (рис. 1), який, очевидно, відповідає власній фотопровідності. При збільшенні температури відбувається зростання інтенсивності максимуму домішкової фотопровідності (ДФ) з $\lambda_m = 810$ нм (1,53 eВ), яка при температурах 240К стає домінуючою (рис. 3а, крива 5) і на фоні якої майже немає інших максимумів. Температурна залежність інтенсивності максимуму фотопровідності в домішковій області ($\lambda_m \approx 810$ нм) представлена на рисунку 2б.

Експериментально встановлену особливість ДФ пояснюємо фотозбудженням електронів з валентної зони на порожні донорні центри (які знаходимо в зоні локалізованих електронних станів біля E_F) з подальшим термічним дозбудженням їх у зону провідності. З пониженням температури спостерігаємо зменшення ймовірності термоіонізації з донорних центрів, що веде до виморожування домішкової фотопровідності.

Визначена за положенням максимуму домішкової фотопровідності ($\lambda_m \approx 810$ нм) при $T = 300$ К енергія іонізації донорного центру, відповідального за ДФ (рис. 3б), становить $E = E_g - 1,53 = (0,39 \pm 0,03)$ eВ, що узгоджується з енергетичним положенням донора, визначеним із темнотної залежності $\sigma(T)$ ($E_A = (0,42 \pm 0,02)$ eВ). Це свідчить, що, очевидно, за темнову провідність і домішкову фотопровідність відповідальні одні і ті ж самі центри. Сказане підтверджено температурною залежністю величини максимуму домішкової провідності. В області високих температур (II) енергія активації зростання максимуму ДФ з $\lambda_m \approx 810$ нм $E = 0,4$ eВ (рис. 2б), близька до енергії іонізації ($E_A = 0,42$ eВ) (рис. 2а) електронів з донорних центрів, які визначають температурну залежність темнотної електропровідності.

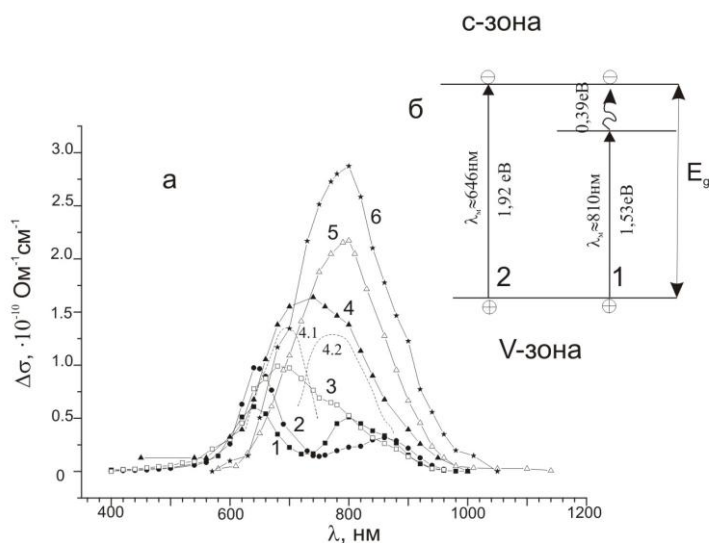


Рис. 3. Спектральний розподіл фотопровідності монокристалів $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$ при різних температурах : а) 1–77К; 2–140К; 3–180К; 4–220К; 5–240К; 6–260К; б) схема оптичних переходів відповідальних за домішкову (1) і власну (2) фотопровідність

Велика напівширина спектральних ліній ($\Delta\lambda \approx 150\text{--}170\text{ нм}$) свідчить про дефектність монокристалічних сполук $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$, а також суперпозицію смуг домішкової ($\lambda_m \approx 810\text{ нм}$) і власної ($\lambda_m \approx 660\text{ нм}$) фотопровідностей. Власна, як і домішкова, фотопровідність зростає з підвищенням температури, але з меншою швидкістю, порівняно з останньою. Особливо це добре проявляється для фотопровідності при $T \approx 220\text{ К}$ (рис. 3, крива 4), при якій величина власної фотопровідності практично набуває максимального значення і перекривається з домішковим максимумом. Розкладаючи криву 4 на гаусові складові, одержимо дві смуги з максимумами ($\lambda_{m1}, \lambda_{m2}$), близько розміщеними до максимумів власної і домішкової фотопровідності (рис. 3, криві 4₁ і 4₂).

Зміна фоточутливості зразків при зміні температури свідчить про перерозподіл рекомбінаційних потоків нерівноважних носіїв заряду (електронів і дірок) між центрами швидкої рекомбінації (роль яких як правило виконують структурні дефекти) і центрами повільної рекомбінації – г-центрами, якими є в бінарних халькогенідах групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ катіонні вакансії або глибокі акцептори з великою асиметрією перерізів захоплення дірок і електронів [2].

Для встановлення енергії іонізації дірок з г-центрів рекомбінації досліджено спектр оптичного гашення власної фотопровідності сполуки $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$ (ОГФ), який представлений на рисунку 4а. Із рисунка видно, що на спектральній кривій ОГФ проявляються (при $T \approx 100\text{ К}$) три максимуми з $\lambda_{m1} = 1084\text{ нм}$ ($E_1 \approx 1,14\text{ еВ}$), $\lambda_{m2} \approx 1250\text{ нм}$ ($E_2 \approx 0,99\text{ еВ}$) і $\lambda_{m3} \approx 1410\text{ нм}$ ($E_3 \approx 0,88\text{ еВ}$), які відповідають енергії фотоіонізації дірок із г-центрів у валентну зону (рис. 4б).

При підвищенні температури зазначаємо зменшення гашення власної фотопровідності, а також розширення, перекриття і, відповідно, розмиття максимумів ОГФ (рис. 4а, крива 2). При температурах, вищих 160К ОГФ відсутнє. Загалом це пояснюємо додатковим захопленням дірок із V-зони (при збудженні власної фотопровідності) акцепторними центрами, які включаються при високих температурах і відіграють роль центрів рекомбінації або прилипання для дірок, зменшуючи при цьому заповнення дірками г-центрів, а також виникненням домішкової фотопровідності, збудженої скануючим по довжині хвилі світлом підсвітки, яка компенсує гашення власної ФП. На жаль, на базі одержання результатів ми не можемо однозначно встановити механізм ОГФ при високих температурах.

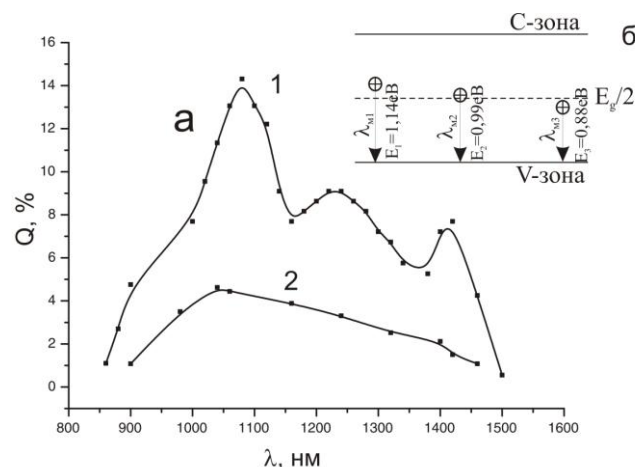


Рис. 4: а) спектральний розподіл оптичного гашення фотопровідності монокристалів $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$: 1 – $T = 100\text{ К}$; 2 – $T = 160\text{ К}$; б) схема енергетичного положення центрів повільної рекомбінації і фотопереходи дірок, які обумовлюють гашення власної фотопровідності

У бінарних халькогенідних напівпровідниках, зокрема CdS , який є аналогом досліджуваної нами тетравної сполуки, роль центрів повільної рекомбінації (г-центрів) виконують вакансії кадмію V_{Cd} з енергетичним положенням біля середини забороненої зони [2]. Припускаємо, що у монокристалічній

тетрарній сполуці $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$ такими центрами є катіонні вакансії – V_{Ag} , V_{Cd} , V_{Sn} , енергетичне положення яких близьке до середини забороненої зони (рис. 4б). Різницю між цими положеннями пояснено нижчою симетрією кристалічної ґратки тетрарної сполуки порівняно з такою для монокристалів CdS . Це веде до деформації тетраедричного оточення різних катіонів, які знаходяться у різних позиціях в кристалічній ґратці тетрарної сполуки і, відповідно, до дещо різних енергетичних положень їх вакансій у забороненій зоні кристала (V_{Ag} , V_{Cd} , V_{Sn}) (рис. 4б). Згідно формульного складу сполуки $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$, кількість найбільш легких катіонів атомів Ag у кристалічній ґратці в два рази більша від кількості катіонів важких Cd і Sn . Однак зазначаємо, що найбільшою у тетрарному халькогеніді буде концентрація V_{Ag} , з якими, очевидно, пов'язаний найбільший максимум ОГФ з $\lambda_{\text{м1}} \approx 1084$ нм (з положенням $E_1 = 1,14$ еВ). Інші максимуми ОГФ, з положенням $E_2 \approx 0,99$ еВ і $E_3 \approx 0,88$ еВ пов'язані з V_{Cd} і V_{Sn} . Тому припускаємо, що із збільшенням маси катіона енергетичне положення його вакансії по відношенню до краю валентної зони зменшується (рис. 4а, б).

Висновки. Таким чином, монокристали $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$ належать до дефектних напівпровідників, які проявляють особливості неупорядкованих систем. Висока енергія термоіонізації домішкових центрів ($E_A = E_c - 0,44$ еВ) робить їх перспективними радіаційно стійкими матеріалами різних термодатчиків й інших приладів. Визначено енергетичні положення у забороненій зоні основних дефектних центрів, зокрема катіонних вакансій, відповідальних за фотоелектричні властивості сполуки $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$. Запропоновано несуперечливу фізичну модель, яка пояснює спостережувані електричні, оптичні і фотоелектричні процеси в досліджуваних тетрарних халькогенідах.

Список використаної літератури

1. Горюнова Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники. – М. : Совет. радио, 1968. – 268 с.
2. Лашкарев В. Е. Неравновесные процессы в фотопроводниках / В. Е. Лашкарев, А. В. Любченко, М. К. Шейнкман. – К. : Наук. думка, 1981. – 264с.
3. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Девис. – М. : Мир, 1974. – 472 с.
4. Одержання і дослідження фізичних властивостей монокристалічних сполук $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ і $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ / Г. Є. Давидюк та ін. // Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки. – 2005. – №1. – С. 25–29
5. Оптично активні центри дефектного походження у сполуках $A_2^I B^II C^IV D_4^{VI}$ / Л. В. Булатецька та ін. // Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки. – 2008. – №9. – С. 3–10.
6. Оптичні й електричні властивості монокристалічних сполук $\text{Cu}_2\text{CdSiS}_4$ / Г. Е. Давидюк та ін. // Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки. – 2007. – № 16. – С. 52–56.
7. Правило Урбаха в стеклах PbO-SiO_2 / И. А. Вайнштейн и др. // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42. – Вып. 2. – С. 224–229.
8. Свойства неорганических соединений. Справочник / под ред. А. И. Ефимова и др. – Л. : Химия, 1983. – 390с.
9. Фізичні властивості тетрарних халькогенідів / Г. Є. Давидюк та ін. – Луцьк : РВВ «Вежа» Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки, 2009. – 210 с.
10. Электрические и оптические свойства монокристаллов $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ / Г. Е. Давидюк и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 2003. – Т. 39, № 9. – С.1072 – 1077.
11. Электронная теория неупорядоченных полупроводников / В. Л. Бонч-Бруевич и др. – М. : Наука, 1981. – 383 с.
12. Parasyuk O. V. The $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-CdS}$ system / O. V. Parasyuk, L. V. Piskach // Polish J. Chem. – 1998. – V. 72, № 5. – P. 966–968.
13. Phase relations in the $\text{Ag}_2\text{S-CdS-SnS}_2$ system and the crystal structure of the compounds / O. V. Parasyuk et al. // J. Alloys Compd. – 2005. – V. 399/1–2. – P. 173–177.
14. The crystal structure of $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ and other quaternary normal tetrahedral structure compounds / E. Parthé, K. Yvon, R. H. Deitch // Acta Cryst. B. – 1969. – V. 25/6. – P. 1164–1174.

Статтю подано до редколегії
07.06.2011 р.