

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ВОЛИНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ЛЕСІ УКРАЇНКИ**

Кафедра експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій

На правах рукопису

БЕРНАК СЕРГІЙ ОЛЕКСАНДРОВИЧ

**ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДВОШАРОВИХ СТРУКТУР
 $\text{In(In-Ga)/CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$**

Спеціальність: 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

Освітньо-професійна програма «Прикладна фізика»

Робота на здобуття освітнього ступеня «магістр»

Науковий керівник:

НОВОСАД ОЛЕКСІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ,
кандидат фізико-математичних наук, доцент

РЕКОМЕНДОВАНО ДО ЗАХИСТУ

Протокол № _____
засідання кафедри _____
від _____ 202_р.

Завідувач кафедри
(_____) _____
(підпис) ПБ

ЛУЦЬК – 2025

АНОТАЦІЯ

Бернак С.О. Фотоелектричні властивості двошарових структур $\text{In}(\text{In-Ga})/\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$.

У випускній кваліфікаційній роботі одержано фоточутливі поверхнево-бар'єрні структури $\text{In}/\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ та $\text{In-Ga}/\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ та досліджено спектральний розподіл фотонапруги цих структур при $T=300$ К. На основі проведених досліджень проаналізовані особливості спектрів фотонапруги.

Сонячна енергетика сьогодні належить до найдинамічніших та найперспективніших галузей серед відновлюваних джерел енергії. Пошук матеріалів, здатних забезпечити високу ефективність перетворення світлової енергії на електричну, залишається ключовим завданням сучасної фотоенергетики. Серед таких матеріалів особливу увагу привертають напівпровідникові сполуки CuInS_2 та ZnIn_2S_4 , які вирізняються значним коефіцієнтом оптичного поглинання та шириною забороненої зони, близькою до оптимальної для сонячних елементів. Останнім часом у наукових публікаціях дедалі частіше розглядається можливість використання кристалічних твердих розчинів на основі $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ як потенційної бази для створення нових поколінь фотоелектроперетворювачів. Такі матеріали поєднують структурні та електрофізичні особливості обох компонентів, що відкриває можливість цілеспрямованого керування їхніми властивостями. Зростаючий інтерес до сполук CuInS_2 та ZnIn_2S_4 стимулює розробку сучасних технологій синтезу, модифікації поверхні та аналізу параметрів різноманітних поверхнево-бар'єрних структур на їх основі. Сукупність цих чинників формує наукову та практичну актуальність проведеного дослідження.

У першому розділі кваліфікаційної роботи розглянуті та проаналізовані основні контактні явища, які виникають на межі двох твердих тіл (напівпровідники, метали) і які знайшли використання в прикладній фізиці, техніці та електроніці. Другий розділ кваліфікаційної роботи присвячений дослідженню методики одержання та дослідженню фотовольтаїчних властивостей поверхнево-бар'єрних структур $\text{In}/\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ та $\text{In-Ga}/\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$.

ZnIn_2S_4 . У третьому розділі представлені результати експериментальних досліджень поверхнево-бар'єрних структур $\text{In/CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ та $\text{In-Ga/CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$, їх аналіз та обґрунтування.

Наукова новизна досліджень, проведених у роботі, полягає в тому, що під час освітлення структур $\text{In/CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ із вмістом 8 мол.% ZnIn_2S_4 з боку шару $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ у спектрі фотонапруги спостерігався один виразний максимум. Його енергетичне положення відповідало квантам світла з енергією приблизно $h\nu \approx 1,53$ еВ. Коли ж зразки освітлювали зі сторони напівпрозорого індієвого шару, у спектрі виникали вже два максимуми, поблизу $h\nu \approx 1,44$ еВ та $h\nu \approx 1,60$ еВ. Подібна ситуація фіксувалася й для діодних структур із вищим вмістом ZnIn_2S_4 (12 мол.%). Для цих зразків при освітленні через монокристалічну підкладку спостерігалось зміщення основного максимуму фотонапруги до області $h\nu \approx 1,56$ еВ, що узгоджується зі збільшенням ширини забороненої зони $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ у разі зростання концентрації ZnIn_2S_4 .

Найвищі значення фотонапруги серед структур $\text{In-Ga/CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ були притаманні зразкам саме з 12 мол.% ZnIn_2S_4 . При освітленні зі сторони напівпровідникової підкладки у спектрі проявлявся вузький максимум, розташований біля $h\nu \approx 1,44$ еВ. Якщо ж світло падало на поверхню евтектики In-Ga , то, окрім виразного максимуму, пов'язаного з власними оптичними переходами ($h\nu \approx 1,68$ еВ), у довгохвильовій ділянці виникала слабша сходинка. Вона зумовлена домішковими центрами поглинання, що асоціюються з вакансіями міді V_{Cu} , характерними для подібних сполук.

Практичне значення результатів полягає в тому, що завдяки наявності чітких та вузьких піків у спектрах фотонапруги, структури типу $\text{In(In-Ga)/CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ можуть бути перспективними як базовий матеріал для розробки вузькосмугових приймачів оптичного випромінювання. Розташування цих максимумів визначається складом вихідних монокристалів, особливостями формування двошарової системи та тим, з якого боку здійснювалося освітлення, що відкриває можливості для цілеспрямованої оптимізації спектральної чутливості.

Ключові слова: монокристали, поверхнево-бар'єрні структури, фотовольтаїчний ефект, спектр.

ABSTRACT

Bernak S.O. Photoelectric properties of surface–barrier $\text{In}(\text{In–Ga})/\text{CuInS}_2\text{–ZnIn}_2\text{S}_4$ structures.

In this qualification thesis, photosensitive surface–barrier structures of the types $\text{In}/\text{CuInS}_2\text{–ZnIn}_2\text{S}_4$ and $\text{In–Ga}/\text{CuInS}_2\text{–ZnIn}_2\text{S}_4$ were fabricated, and the spectral distribution of their photovoltage was investigated at $T=300\text{ K}$. Based on the conducted research, the characteristic features of the photovoltage spectra were analyzed.

Solar energy is currently one of the most dynamic and promising areas among renewable energy sources. The search for materials capable of providing high efficiency of light-to-electricity conversion remains a key task of modern photovoltaics. Among such materials, particular attention is drawn to the semiconductor compounds CuInS_2 and ZnIn_2S_4 , which exhibit a high optical absorption coefficient and possess a bandgap width close to the optimal range for solar cells. Recent scientific studies increasingly consider the possibility of using crystalline solid solutions based on $\text{CuInS}_2\text{–ZnIn}_2\text{S}_4$ as promising base materials for next-generation photovoltaic converters. These compounds combine the structural and electrophysical features of both components, offering opportunities for targeted control of their properties.

Growing interest in CuInS_2 and ZnIn_2S_4 stimulates the development of modern synthesis techniques, surface modification methods, and analysis of various surface–barrier structures based on these materials. Together, these factors determine the scientific and practical relevance of the present work.

The first chapter of the thesis reviews and analyzes the main interfacial phenomena that arise at the boundary between two solids (semiconductors and metals) and that are widely applied in physics, engineering, and electronics. The second chapter is devoted to the methodology of fabrication and investigation of the photovoltaic

properties of In/CuInS₂-ZnIn₂S₄ and In–Ga/ CuInS₂-ZnIn₂S₄ surface–barrier structures. The third chapter presents the experimental results, along with their analysis and interpretation.

The scientific novelty of the research lies in the following findings. When illuminating In/CuInS₂-ZnIn₂S₄ structures with 8 mol.% ZnIn₂S₄ from the CuInS₂-ZnIn₂S₄ side, a single pronounced maximum was observed in the photovoltage spectrum, corresponding to photon energy $h\nu \approx 1,53$ eV. When illuminated from the side of the semitransparent indium layer, two maxima appeared at $h\nu \approx 1,44$ eV and $h\nu \approx 1,60$ eV. A similar effect was found for diode structures with a higher ZnIn₂S₄ content (12 mol.%). In these samples, illumination through the single-crystal substrate caused a shift of the main photovoltage maximum to $h\nu \approx 1,56$ eV, which correlates with the increase in the bandgap of CuInS₂-ZnIn₂S₄ with higher ZnIn₂S₄ concentration. The highest photovoltage values among In–Ga/CuInS₂-ZnIn₂S₄ structures were obtained for samples containing 12 mol.% ZnIn₂S₄. When illuminated from the semiconductor substrate side, a narrow maximum near $h\nu \approx 1,44$ eV was observed. Under illumination from the In–Ga eutectic side, besides the prominent peak associated with intrinsic optical transitions ($h\nu \approx 1,68$ eV), a weaker long-wavelength step appeared, originating from impurity absorption related to copper vacancies (V_{Cu}), typical for such compounds.

The practical significance of the results lies in the fact that, due to the presence of distinct and narrow peaks in the photovoltage spectra, In(In–Ga)/ CuInS₂-ZnIn₂S₄ structures may serve as promising base materials for the development of narrow-band optical radiation detectors. The position of these maxima is determined by the composition of the initial single crystals, the specifics of bilayer structure formation, and the direction of illumination, enabling targeted optimization of spectral sensitivity.

Keywords: single crystals, surface–barrier structures, photovoltaic effect, spectrum.

ЗМІСТ

ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1. КОНТАКТНІ ЯВИЩА НА МЕЖІ ТВЕРДИХ ТІЛ.....	11
1.1. Контактна різниця потенціалів.....	11
1.2. Контакт метал-напівпровідник.....	15
1.3. <i>p-n</i> -перехід в напівпровідниках.....	24
1.4. ВАХ <i>p-n</i> -переходу.....	29
1.5. Фото-ЕРС в структурі метал-напівпровідник.....	32
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1	35
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	37
2.1. Методика одержання поверхнево-бар'єрних структур In/CuInS ₂ – ZnIn ₂ S ₄ та In-Ga/CuInS ₂ –ZnIn ₂ S ₄	37
2.2. Дослідження спектрального розподілу фотонапруги поверхнево- бар'єрних структур In/CuInS ₂ –ZnIn ₂ S ₄ та In-Ga/CuInS ₂ –ZnIn ₂ S ₄	39
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2	41
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	43
3.1. Особливості практичного використання напівпровідникових сполук CuInS ₂ –ZnIn ₂ S ₄	43
3.2. Фізичні властивості монокристалів CuInS ₂ та ZnIn ₂ S ₄ та дефектів кристалічної структури на їхні фізичні характеристики	45
3.2. Спектральний розподіл фотонапруги поверхнево-бар'єрних структур In–Ga/CuInS ₂ –ZnIn ₂ S ₄	47
3.3. Спектральний розподіл фотонапруги поверхнево-бар'єрних структур In/CuInS ₂ –ZnIn ₂ S ₄	50
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3	53
ВИСНОВКИ.....	55
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	56

ВСТУП

Пошук матеріалів, здатних забезпечити високу ефективність перетворення світлової енергії на електричну, залишається ключовим завданням сучасної фотоенергетики. Серед таких матеріалів особливу увагу привертають напівпровідникові сполуки CuInS_2 та ZnIn_2S_4 , які вирізняються значним коефіцієнтом оптичного поглинання та шириною забороненої зони, близькою до оптимальної для сонячних елементів. Останнім часом у наукових публікаціях дедалі частіше розглядається можливість використання кристалічних твердих розчинів на основі CuInS_2 - ZnIn_2S_4 як потенційної бази для створення нових поколінь фотоелектроперетворювачів. Такі матеріали поєднують структурні та електрофізичні особливості обох компонентів, що відкриває можливість цілеспрямованого керування їхніми властивостями. Зростаючий інтерес до сполук CuInS_2 та ZnIn_2S_4 стимулює розробку сучасних технологій синтезу, модифікації поверхні та аналізу параметрів різноманітних поверхнево-бар'єрних структур на їх основі. Сукупність цих чинників формує наукову та практичну актуальність проведеного дослідження.

Дослідження, представлені у випускній кваліфікаційній роботі, присвячені вивченню фотовольтаїчних характеристик поверхнево-бар'єрних структур, сформованих на базі монокристалічних плівок CuInS_2 - ZnIn_2S_4 . Для створення таких структур застосовували два підходи: термічне вакуумне напилення напівпрозорих індієвих шарів на поверхню CuInS_2 - ZnIn_2S_4 та механічне втирання евтектики In–Ga у приповерхневу область цих плівок.

Мета наукового дослідження полягала у:

- 1) Одержанні двошарових структур In/ CuInS_2 - ZnIn_2S_4 та In-Ga/ CuInS_2 - ZnIn_2S_4 .
- 2) Дослідженні фотоелектричних властивостей поверхнево-бар'єрних структур In/ CuInS_2 - ZnIn_2S_4 та In-Ga/ CuInS_2 - ZnIn_2S_4 .
- 3) Аналізі фотовольтаїчних властивостей спектрів поверхнево-бар'єрних структур In/ CuInS_2 - ZnIn_2S_4 та In-Ga/ CuInS_2 - ZnIn_2S_4 .

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- 1) Здійснити літературний огляд досліджень фізичних властивостей твердих розчинів $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ та поверхнево-бар'єрних структур на їх основі.
- 2) Втиранням In-Ga евтектики в поверхню кристалів твердих розчинів $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ одержати фоточутливі двошарові структури.
- 3) Підготувати установку для вимірювань.
- 4) Дослідити спектральні розподіли фотонапруги структур In/ $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ та In-Ga/ $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$

Об'єкт дослідження: поверхнево-бар'єрні структури In/ $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ та In-Ga/ $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$.

Предметом дослідження є спектральний розподіл фотонапруги поверхнево-бар'єрних структур In/ $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ та In-Ga/ $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ при $T=300\text{ K}$.

Методи дослідження. Під час вивчення спектральних залежностей фотонапруги поверхнево-бар'єрних структур In/ $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ та In-Ga/ $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ застосовували перевірені методики та надійне вимірювальне обладнання. Реєстрацію та опрацювання результатів проводили із використанням сучасних приладів і програмного забезпечення, що дало змогу підвищити точність вимірювань та коректно оцінити можливі похибки.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Термічне напилення індієвих плівок у ВУП-5 при тиску $1,3 \cdot 10^{-5}$ Па та температурі 300 К забезпечило формування рівномірного напівпрозорого шару площею $\sim 3 \times 3$ мм², придатного для створення стабільних поверхнево-бар'єрних переходів.

2. Для структур In/ $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ з вмістом 8 мол.% ZnIn_2S_4 при освітленні зі сторони напівпровідника спостерігався один максимум фотонапруги ($h\nu \approx 1,53$ eV), тоді як при освітленні зі сторони індієвого шару реєструвалися два максимуми ($h\nu \approx 1,44$ eV і $h\nu \approx 1,60$ eV).

3. Аналогічна поведінка спектрів фотонапруги характерна і для структур $\text{In/CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ 12 мол.% ZnIn_2S_4 , однак для цих зразків зафіксовано зміщення основного максимуму до $h\nu \approx 1,56$ eB, що узгоджується зі збільшенням ширини забороненої зони при підвищенні концентрації ZnIn_2S_4 .

4. Структури $\text{In-Ga/CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ з 12 мол.% ZnIn_2S_4 продемонстрували найвищі значення фотонапруги, що свідчить про їх перспективність для застосування у фоточутливих елементах.

5. При освітленні з боку напівпровідникової підкладки для In-Ga структур $\text{In-Ga/CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ з 12 мол.% ZnIn_2S_4 реєструвався вузький максимум при $h\nu \approx 1,44$ eB, що вказує на наявність добре сформованого бар'єрного переходу.

6. Під час освітлення з боку шару In-Ga у спектрі, крім основного максимуму ($h\nu \approx 1,68$ eB), спостерігалась слабша довгохвильова сходинка, зумовлена домішковим поглинанням на центрах, пов'язаних із V_{Cu} .

Практичне значення отриманих результатів.

1) Структури на основі монокристалічних плівок $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$, сформованих шляхом термічного вакуумного нанесення напівпрозорого шару індію на їх поверхню, а також за допомогою механічного втирання евтектики In-Ga у приповерхневу область монокристалічних сколів $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$, проявляють фотовольтаїчні властивості.

2) Завдяки наявності чітких та вузьких піків у спектрах фотонапруги структури типу $\text{In(In-Ga)/CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ є перспективними як базовий матеріал для розробки вузькосмугових приймачів оптичного випромінювання. Розташування цих максимумів визначається складом вихідних монокристалів, особливостями формування двошарової системи та тим, з якого боку здійснювалося освітлення, що відкриває можливості для цілеспрямованої оптимізації спектральної чутливості.

Апробація результатів та публікації.

Результати експериментальних досліджень, представлених у випускній кваліфікаційній роботі, а також їх обґрунтування були представлені на засіданні кафедри експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій, на

якому були присутні викладачі та здобувачі освіти. Значна частина результатів досліджень були апробовані на конференціях [1]:

1. Бернак С.О., Новосад О.В. Фотоелектричні властивості двошарових структур $\text{In(In-Ga)/CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$. *Молода наука Волині: пріоритети та перспективи досліджень: матеріали XIX Міжнар. наук.-практ. конф.*, м. Луцьк, 13-14 травн. 2025 р. Луцьк : ВНУ ім. Лесі Українки, 2025. С. 799-801.

РОЗДІЛ 1

КОНТАКТНІ ЯВИЩА НА МЕЖІ ТВЕРДИХ ТІЛ

1.1. Контактна різниця потенціалів

Тверді кристалічні тіла в нормальному стані залишаються електронейтральними, це означає, що енергія електронів усередині кристала має негативне значення відносно енергії вільного електрона. Це свідчить про те, що електрон не може самовільно залишити межі кристалу, щоб відірватися від ґратки та перейти у вакуум, йому потрібно отримати додаткову порцію енергії.

Інакше кажучи, на межі поділу тверде тіло - вакуум існує певна енергетична перешкода. Вона заважає електронам покидати матеріал без зовнішнього впливу. На рис. 1.1 це зображено як потенціальний бар'єр, який електрон може подолати лише завдяки додатковому енергетичному підсиленню. Кількість енергії, яка необхідна для того, щоб електрон подолав цей бар'єр і вийшов за межі кристалу, називається роботою виходу [2].

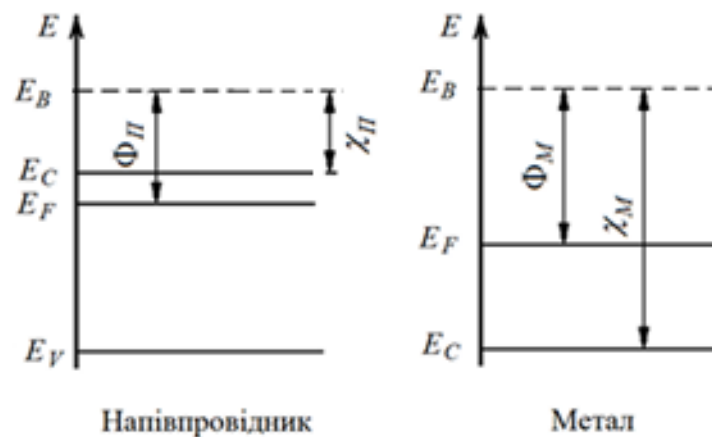


Рис. 1.1. Енергетична діаграма межі тверде тіло-вакуум.

Якщо відраховувати цю енергію від дна зони провідності, перехід електрона з дна цієї зони на рівень енергії E_B вільного електрона у вакуумі визначає істинну роботу виходу

$$\chi_0 = E_B - E_C \quad (1.1)$$

Якщо ж відлік ведеться від рівня Фермі, така робота виходу називається термодинамічною:

$$\Phi = \chi_0 + E_C - F = E_B - F \quad (1.2)$$

Робота виходу χ_0 визначається властивостями кристалічної решітки. Для металів і напівпровідників вона становить 1-6 еВ. Енергія, необхідна для подолання бар'єру, може бути підведена до кристалу у вигляді тепла, випромінювання або інших носіїв енергії. Найпростіший випадок – термоелектронна емісія електронів з твердого тіла при його нагріванні, яка раніше широко використовувалася в електронних приладах. Термоелектронний струм залежить від термодинамічної роботи виходу [2]:

$$j = AT^2 e^{\frac{\Phi}{kT}}$$

де

$$A = \frac{4\pi k^2 m q}{h^3} \quad (1.3)$$

Відраховувати роботу виходу від рівня Фермі зручно тому, що саме положення цього рівня визначає основні електричні властивості напівпровідника. Рівень Фермі зміщується залежно від типу та концентрації домішок, а також від температури матеріалу. У результаті змінюється й термодинамічна робота виходу, тому для різних напівпровідникових матеріалів її значення є неоднаковим.

Наприклад, для власного напівпровідника

$$\Phi_1 = \chi_0 + \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_C}{N_V} \quad (1.4)$$

Для донорного напівпровідника і низьких температур

$$\Phi_1 = \chi_0 + \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_p}{2N_c} \quad (1.5)$$

в області виснаження домішки

$$\Phi_1 = \chi_0 + kT \ln \frac{N_p}{N_c} \quad (1.6)$$

Схожі вирази можуть бути отримані для акцепторного напівпровідника:

$$\Phi_1 = \chi_0 + \Delta E + \frac{E_A + E_v}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_A}{2N_v} \quad (1.7)$$

$$\Phi_1 = \chi_0 + \Delta E + kT \ln \frac{N_A}{2N_v} \quad (1.8)$$

Робота виходу з акцепторного напівпровідника перевищує роботу виходу з донорного напівпровідника на величину, не більшу, ніж ΔE .

Усі тверді тіла мають на своїй поверхні певні енергетичні бар'єри, які визначають умови переходу електронів через межу поділу. Тому, коли два різні тверді матеріали приводять у контакт, між ними неминуче формується різниця потенціалів, що виникає саме через відмінності цих бар'єрів.

Щоб краще зрозуміти процес, розглянемо межу між двома металами. У випадку, коли вони не доторкаються безпосередньо, обмін електронами між ними можливий лише завдяки явищу термоелектронної емісії - тобто вивільненню електронів з поверхні під дією теплової енергії. Кількість електронів, які здатні залишити кожен з металів, визначається величиною їхньої роботи виходу.

Якщо один із металів має меншу роботу виходу, ніж інший, то, відповідно до співвідношення (1.3), саме з нього електрони будуть виходити інтенсивніше. Це призводить до того, що поблизу межі цього металу накопичується позитивний заряд (бо він втрачає електрони), тоді як на поверхні другого металу, у якого робота виходу більша, формується надлишковий негативний заряд. Таким чином, виникає приконтатна різниця потенціалів, яка відіграє ключову роль у поведінці електронів на межі двох твердих тіл [3-5].

Такий поділ зарядів зумовлює контактну різницю потенціалів U_K :

$$AT^2 e^{\frac{\Phi_1}{kT}} = AT^2 e^{\frac{\Phi_2 + eU_k}{kT}} \quad (1.9)$$

$$U_k = \frac{1}{e} (\Phi_2 - \Phi_1) \quad (1.10)$$

U_k називається зовнішньою контактною різницею потенціалів і, як випливає з рівняння (1.10), визначається різницею між термодинамічними роботами виходу (рис. 1.2).

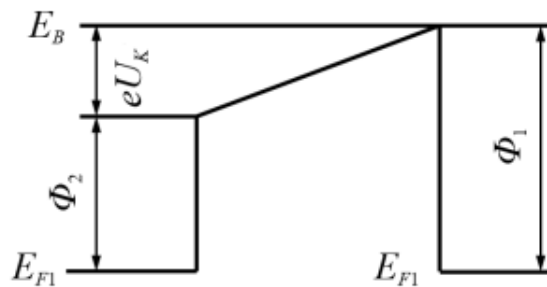


Рис. 1.2. Енергетична діаграма, що пояснює виникнення зовнішньої контактної різниці потенціалів U_k в стані термодинамічної рівноваги.

Якщо привести метали в безпосередній контакт, при розгляді, аналогічному попередньому, приходимо до поняття внутрішньої контактної різниці потенціалів U_i , значення якої можна отримати з рівності струмів і повних енергій електронів в стані термодинамічної рівноваги:

$$E_2 = E_1 + eU_i \quad (1.11)$$

звідки, з урахуванням положень рівнів Фермі в металах,

$$E_2 = E_1 - F_1 = E_2 - F_2 = E_1 + eU_i - F_2 \quad (1.12)$$

отримуємо:

$$U_i = \frac{1}{e} (F_2 - F_1) \quad (1.13)$$

Як випливає з умови (1.13), внутрішня контактна різниця потенціалів визначається різницею положень рівня Фермі для ізольованих металів до їх контакту (рис. 1.3). Енергія Фермі для металів залежить від ефективної маси

носіїв і їх концентрації. Отже, U_i визначається цими ж величинами, і, оскільки концентрація електронів і положення рівнів Фермі в різних металах мало різняться, величина внутрішньої контактної різниці потенціалів для металів зазвичай мала (в межах 0,001 – 0,01 В).

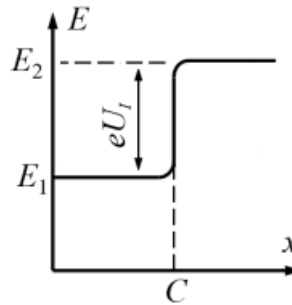


Рис. 1.3. Енергетична діаграма, що пояснює виникнення внутрішньої контактної різниці потенціалів U_i .

1.2. Контакт метал-напівпровідник

Виникнення контактної різниці потенціалів під час утворення межі між металом і напівпровідником загалом підпорядковується тим самим фізичним принципам, що й у випадку контакту двох металів. Основний чинник, який визначає величину цієї різниці потенціалів, – це неоднакові значення роботи виходу для двох матеріалів. Саме різниця між роботами виходу металу та напівпровідника формує енергетичний бар'єр на межі їхнього дотику.

Проте, незважаючи на подібність загальної фізичної картини, поведінка системи «метал – напівпровідник» має низку суттєвих особливостей. Вони пов'язані з тим, що напівпровідник принципово відрізняється від металу своєю здатністю змінювати концентрацію носіїв заряду під впливом домішок або температури. У металі концентрація електронів практично стала, тоді як у напівпровіднику вона може варіювати на багато порядків, залежно від типу і концентрації домішок, рівня легування та зовнішніх умов.

Унаслідок цього при контакті металу з напівпровідником виникають

специфічні ефекти, які не спостерігаються в металевих структурах. Це стосується, зокрема, перерозподілу заряду в приконтактній області, утворення області просторового заряду, зміни кривизни зонної діаграми та формування потенціального бар'єра, величина якого залежить не лише від роботи виходу, а й від властивостей напівпровідника, зокрема від типу його провідності (n або p) та рівня легування.

Саме ці особливості роблять контакти метал–напівпровідник важливою складовою сучасної електроніки, оскільки на їх основі працюють такі елементи, як діоди Шотткі, бар'єрні контакти в мікросхемах та різноманітні сенсорні структури. Їх поведінка значною мірою залежить від зазначених специфічних фізичних процесів, що виникають у приконтактних областях [8].

Якщо ми маємо контакт метал-напівпровідник n -типу і термодинамічна робота виходу з напівпровідника більша, ніж з металу: $\Phi_H > \Phi_M$ (рис. 1.4, а), то потік електронів з металу в напівпровідник буде більшим, і в приконтактній області металу виникне позитивний заряд, а в приконтактній області напівпровідника – негативний. Це, як уже відомо, призводить до появи контактної різниці потенціалів

$$eU_k = \Phi_H - \Phi_M, \quad (1.14)$$

та до виникнення електричного поля, що перешкоджає переходу електронів з металу в напівпровідник. Внаслідок того, що глибина проникнення поля залежить від концентрацій електронів в металі і напівпровіднику, які можуть сильно відрізнятись (в загальному випадку $n_M \gg n_H$), контактне електричне поле, що виникло, практично проникає лише вглиб напівпровідника. Якщо просторовий заряд негативний, то енергетичні зони вигинаються вниз, і приконтактний шар напівпровідника збагачується електронами, тобто основними носіями. Отже, дія контактного поля в цьому випадку зводиться до збільшення провідності приконтактного шару напівпровідника.

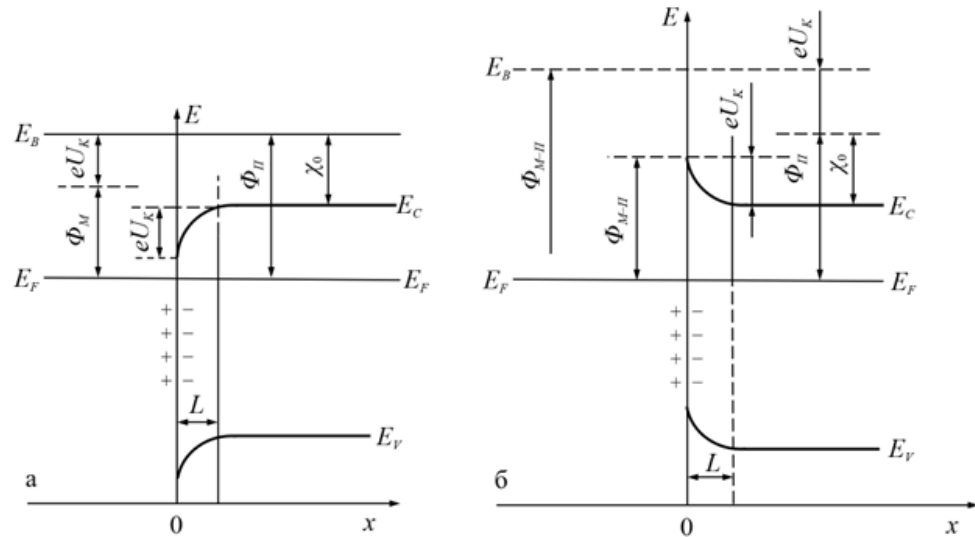


Рис. 1.4. Енергетична діаграма контакту метал-напівпровідник n -типу: а) $\Phi_{\Pi} > \Phi_M$; б) $\Phi_{\Pi} < \Phi_M$ [2].

Якщо ж термодинамічна робота виходу з металу більша, ніж з напівпровідника: $\Phi_M > \Phi_{\Pi}$ (рис. 1.4, б), в приконтактному шарі напівпровідника енергетичні зони вигинаються вгору, і він збагачується дірками, тобто неосновними носіями заряду для електронного напівпровідника. Збагачення неосновними носіями означає зменшення електропровідності. Оскільки контакт розглядається в стані термодинамічної рівноваги, для невідродженого напівпровідника $n_i^2 = n_0 p_0$, і зростання концентрації неосновних носіїв p_0 означає зменшення концентрації основних носіїв n_0 .

Зменшену таким чином електропровідність можна розглядати як область з підвищеним опором, яка має назву запірний шар. На противагу йому, шар підвищеної провідності, збагачений основними носіями, називається антизапірним. Таким чином, на контактах метал-напівпровідник можливе виникнення запірних і антизапірних шарів. Такий контакт при проходженні через нього електричного струму буде нелінійним, тому що його властивості змінюються залежно від прикладеної напруги. Аналогічно, на контакті метал-напівпровідник p -типу (рис. 1.5) може виникнути запірний шар, коли $\Phi_{\Pi} > \Phi_M$ (рис. 1.5, а), і антизапірний, коли $\Phi_M > \Phi_{\Pi}$ (рис. 1.5, б).

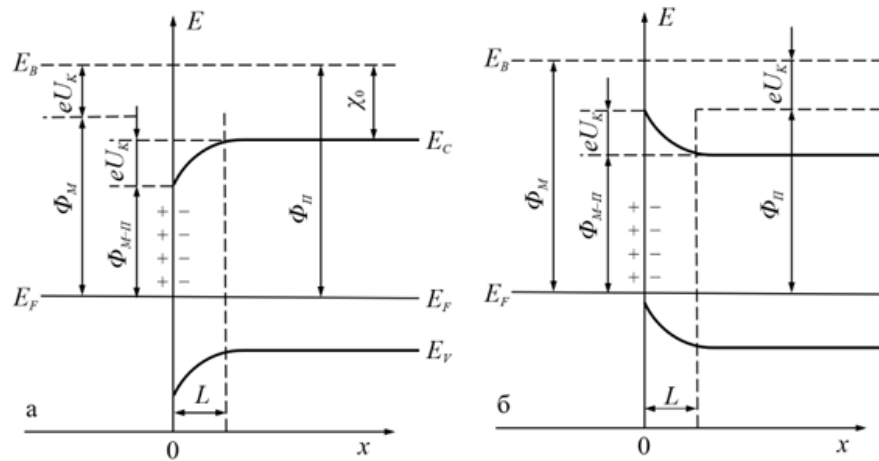


Рис. 1.5. Енергетична діаграма контакту метал-напівпровідник p -типу: а) $\Phi_H > \Phi_M$; б) $\Phi_H < \Phi_M$ [2].

Розглянемо для визначеності напівпровідник n -типу і $\Phi_M > \Phi_H$. Створене контактне поле відтісняє вільні електрони вглиб напівпровідника, і практично весь просторовий заряд визначається іонізованими іонами донорів p_D , для концентрації яких, як встановлено вище, справедливе співвідношення $p_D = n_0$. Таким чином, щільність просторового заряду в приконтактній області можна вважати практично постійною:

$$\rho = qn_0. \quad (1.15)$$

З урахуванням умови (1.15), рівняння Пуассона для області існування просторового заряду набуває вигляду:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{-n_0}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (1.16)$$

Інтегруючи рівняння (1.16), отримуємо:

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{-n_0}{\varepsilon\varepsilon_0} x \quad (1.17)$$

Розв'язання рівняння (1.17) залежить від граничних умов. На межі шару, тобто при $x = \zeta$, поля немає:

$$\varphi(\zeta) = 0 \quad E = -\frac{d\varphi}{dx} \quad (1.18)$$

Безпосередньо на контакті, тобто при $x = 0$:

$$\varphi(0) = qU_k = \Phi_M - \Phi_\Pi \quad (1.19)$$

тоді рівняння (1.15) буде мати вигляд:

$$\varphi(x) = \frac{q^2 n U_K}{2\varepsilon\varepsilon_0(\zeta - x)}, \quad (1.20)$$

звідки можна в явному вигляді отримати вираз для глибини проникнення контактного поля:

$$\zeta = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 U_K}{n_0 q}} = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 (\Phi_M - \Phi_\Pi)}{n_0 q^2}} \quad (1.21)$$

Наприклад, при різниці робіт виходу ~ 1 еВ для кремнію з концентрацією домішки $N_D = 10^{23} \text{ м}^{-3}$ глибина проникнення контактного поля становить близько 15 мкм. Очевидно, що у власному напівпровіднику глибина проникнення контактного поля більша, ніж в домішковому.

Запірний шар, який формується на межі «метал–напівпровідник», відіграє ключову роль у тому, що такий контакт проявляє виразні випрямні (діодні) властивості під час проходження через нього електричного струму. У стані рівноваги в приповерхневій області напівпровідника встановлюється баланс між двома протилежними потоками носіїв заряду. Перший із них — це дифузійний струм основних носіїв, який виникає через неоднорідність їхньої концентрації поблизу контакту. Другий — дрейфовий струм, спрямований у протилежний бік і зумовлений наявністю внутрішнього електричного поля в області запірного шару. Саме це поле і виникає внаслідок утворення енергетичного бар'єру на межі двох матеріалів.

Коли до контакту прикладається зовнішня напруга величиною V , рівновага між дифузійним і дрейфовим струмами порушується. У результаті через межу

починає протікати електричний струм, величина і напрямок якого визначаються не лише зовнішнім електричним полем, а й характеристиками самого запірного шару.

Оскільки саме запірний шар є областю з підвищеним електричним опором, він бере на себе практично всю напругу, прикладену до контактної структури. Таким чином, електричний струм через контакт «метал–напівпровідник» формується, головним чином, завдяки процесам, що відбуваються всередині цієї тонкої, але функціонально важливої області. Саме тому властивості запірного шару визначають, як контакт реагуватиме на пряме чи зворотне зміщення, і забезпечують його роботу як випрямляючого елемента.

Розглянемо, до чого призводить вплив зовнішньої напруги V на енергетичний бар'єр на контакті метал-напівпровідник, який (тобто бар'єр) визначається положенням рівня Фермі. При проходженні електричного струму напівпровідник стає нерівноважним, і концентрація носіїв в ньому визначається квазірівнем Фермі. Для контакту метал-невироджений напівпровідник n -типу при $\Phi_M > \Phi_H$

$$n = N_c e^{\frac{E_C - F_n^* + qU(x)}{kT}} \quad (1.22)$$

Проходження струму змінює концентрацію носіїв і положення квазірівня Фермі F_n^* . Знайдемо зміну квазірівня Фермі між двома точками x_1 і x_2 в області існування просторового заряду, тобто в області $0 < x < \zeta$. Щільність струму, що тече через напівпровідник, визначається як

$$j = qn\mu_n E + qD_n dn/dx \quad (1.23)$$

З огляду на співвідношення Ейнштейна [4] і формулу (1.23), можна отримати для щільності струму вираз також через відносну зміну квазірівня Фермі:

$$j = qn\mu_n dF_n^*/dx \quad (1.24)$$

звідки

$$\Delta F_n^* = j \int_{x_1}^{x_2} dF_n^* = \int_{x_1}^{x_2} \frac{j}{n\mu_n} dx \quad (1.25)$$

Разом з тим, падіння напруги між цими ж двома точками в запірному шарі, обумовлене прикладеною зовнішньою напругою на основі закону Ома, можна записати як:

$$V_2 - V_1 = j \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\sigma} = j \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{qn\mu_n} \quad (1.26)$$

Порівнюючи вирази (2.25) і (2.26), можна побачити, що зміна положення квазірівнів Фермі в приконтактному шарі напівпровідника, а отже, відповідно до формули (1.14), контактна різниця потенціалів і висота потенційного бар'єра, практично визначаються лише величиною прикладеної різниці потенціалів:

$$\Delta F_n^* = q(V_2 - V_1) \quad (2.27)$$

Залежно від полярності прикладеної зовнішньої напруги V , потенціальний бар'єр на межі метал-напівпровідник зменшується або збільшується. Якщо до запірного шару напівпровідника n -типу прикласти напругу V , причому на напівпровідник подати негативний потенціал, а на метал – позитивний, така ситуація сприятиме переходу електронів з напівпровідника в метал і зменшуватиме товщину збідненого основними носіями приконтактного шару (рис. 1.6, а). Висота потенційного бар'єра між металом і напівпровідником зменшиться на величину qV і дорівнюватиме $q(U_K - V)$. Така напруга називається прямою: $V < 0$. Вона суттєво збільшує струм через контакт. Якщо змінити полярність прикладеної зовнішньої напруги, тобто на напівпровідник подати позитивний потенціал, а на метал – негативний, то електрони переміщатимуться від межі з металом вглиб напівпровідника. У результаті товщина збідненого основними носіями приконтактного шару в напівпровіднику зросте (рис. 1.6, б),

висота потенціального бар'єра також зростає до значення $q(U_K + V)$. Така напруга називається зворотною: $V > 0$. Струм через контакт практично зникне.

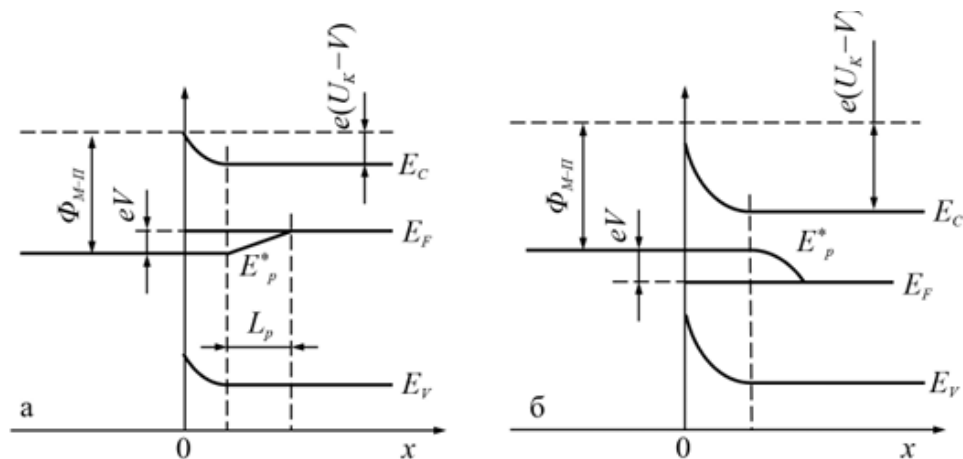


Рис. 1.6. Енергетичні діаграми контакту метал-напівпровідник n -типу при додаванні прямої (а) і зворотної (б) напруги [2].

Коли до контакту металу з напівпровідником прикладається зовнішня напруга, поведінку запірного шару можна описати подібно до випадку з напівпровідником p -типу. Якщо розглядати напівпровідник із домінуючими дірковими носіями заряду, то стан «прямого включення» виникає тоді, коли до нього прикласти позитивний потенціал, а до металу — негативний. Така полярність сприяє зменшенню потенціального бар'єру для руху основних носіїв заряду, що, у свою чергу, приводить до збільшення струму.

Однак у ситуації, коли зовнішня напруга прикладається так, що вона підсилює розрядження приконтантної області (тобто збільшує ширину збідненого шару, де основних носіїв заряду стає ще менше), опір запірного шару помітно зростає. Це означає, що навіть при прикладенні напруги, через контакт протікатиме лише незначний струм. Інакше кажучи, якщо полярність зовнішньої напруги сприяє накопиченню неосновних носіїв у приконтантній області та водночас зменшує концентрацію основних, то контакт демонструє «закрите» або слабо провідне положення.

Таким чином, контакт метал – напівпровідник здатний проявляти виражені випрямні властивості, що зумовлено поведінкою запірного шару та залежністю його параметрів від прикладеної зовнішньої напруги. Саме варіація ширини

збідненого шару та концентрації носіїв заряду визначає, яким буде струм — значним або майже непомітним. Це робить подібні контакти функціонально схожими на p – n -перехід і дає змогу використовувати їх у різноманітних напівпровідникових приладах із випрямною або керованою провідністю.

Якщо концентрація неосновних носіїв в такому шарі зменшується, то величина струму через контакт метал-напівпровідник зростає. Тим самим існування запірного шару на межі метал-напівпровідник і можливість управління його товщиною за допомогою зовнішньої напруги обумовлює випрямляючі властивості контакту (рис. 1.7). Товщина запірного шару при цьому визначається, як

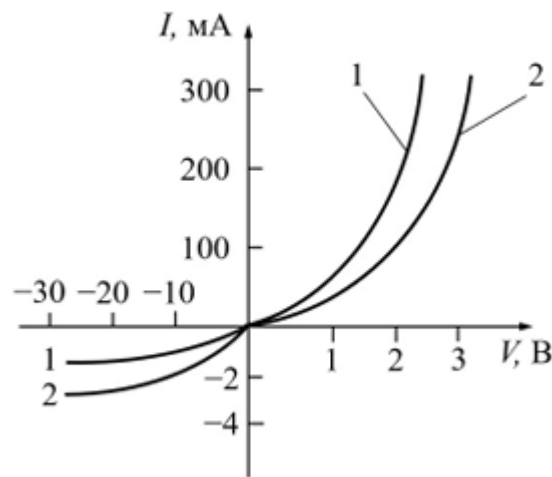


Рис. 1.7. ВАХ контакту метал-напівпровідник для тонкого (1) і товстого (2) запірних шарів [2].

$$\zeta = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0(U_K+V)}{n_0q}} \quad (1.28)$$

З виразу (1.28) видно, що при прямій напрузі $V < 0$ товщина запірного шару зменшується, а при зворотній напрузі $V > 0$ зростає. Розрахунок струмів, що течуть з напівпровідника в метал j_H і назад j_M при подачі зовнішньої напруги, дозволяє отримати аналітичний вираз для ВАХ контакту метал-напівпровідник.

Оскільки ми розглядаємо струм на контакті при подачі зовнішньої напруги, то $j = j_H - j_M$, і, відповідно до виразів (1.9) і (1.10), можна записати

$$j = AT^2 e^{\frac{qU_K + qV}{kT}} - AT^2 e^{\frac{qU_K}{kT}} \quad (1.29)$$

де

$$j_n = AT^2 e^{\frac{qU_K}{kT}} \quad (1.30)$$

Струм j_s називається струмом насичення. Як випливає з умови (1.29), при подачі на контакт прямої напруги $V < 0$ струм через контакт зростає експоненційно; при подачі заперної напруги $V > 0$ цей струм визначається струмом насичення (рис. 1.7). Більш строгий розрахунок ВАХ контакту метал-напівпровідник показує необхідність врахування характеристики заперного шару, в першу чергу, його товщини. Якщо заперний шар товстий, що визначається умовою

$$\xi \approx \lambda, \quad (2.31)$$

де λ – довжина вільного пробігу, то рух носіїв заряду через заперний шар обумовлюється, головним чином, дифузією.

1.3. *p-n*-перехід в напівпровідниках

У разі утворення контакту між напівпровідниками *p*- та *n*-типу на їх межі також спостерігається низка характерних контактних явищ. Такий перехід, відомий як *p-n*-перехід, проявляє виразні випрямляючі властивості, подібні до контакту метал–напівпровідник із заперним шаром. Важливою особливістю є те, що прикладання зовнішньої електричної напруги дозволяє керувати висотою потенційного бар'єра на межі розділу, а отже - змінювати концентрацію як основних, так і неосновних носіїв заряду. Це стосується не лише приконтактної ділянки, а й значних об'ємів самого напівпровідника.

Наприклад, коли до *n*-області прикладають негативну напругу, у структурі виникають умови для інжекції неосновних носіїв у глибину матеріалу. Саме

можливість змінювати концентрацію носіїв заряду під дією зовнішнього електричного поля становить фундамент сучасної напівпровідникової електроніки - від простих діодів до складних інтегральних схем.

Утворення *p-n*-переходу в реальних матеріалах зазвичай здійснюють шляхом дифузійного введення домішок: у напівпровідник *n*-типу вводять акцепторні атоми, або ж, навпаки, у матеріал *p*-типу дифундують донорні домішки [5-8]. У результаті в одній ділянці кристала формується область із надлишком електронів, а в іншій - область із підвищеною концентрацією дірок. Межа між цими двома зонами і є *p-n*-переходом. На рис. 1.8 схематично показано процеси, що виникають у такому переході, сформованому в однорідному напівпровіднику шляхом дифузії донорних та акцепторних домішок.

Вважаємо для визначеності, що це акцепторний напівпровідник, у якому акцепторна домішка розподілена рівномірно. У такий напівпровідник введемо донорну домішку так, щоб в одній частині напівпровідника її концентрація була більшою: $N_D > N_A$ (рис. 1.8, а). У результаті, ця область набуває електронної електропровідності, а інша частина, де концентрація донорів мала – діркової (рис. 1.8, б). На межі двох областей напівпровідника з різними типами провідності виникає взаємна дифузія основних носіїв заряду. Дірки з *p*-області, де їх концентрація велика, переходять в *n*-область, а електрони з *n*-області – відповідно, в *p*-область. Ця взаємна дифузія носіїв призводить до розділення зарядів в приконтактних областях *p-n* переходу. У *p*-області виникає негативний просторовий заряд іонів акцепторів за рахунок відходу з цієї області дірок, а в *n*-області – позитивний просторовий заряд, оскільки при виході електронів з цієї області там залишаються позитивні іони донорів.

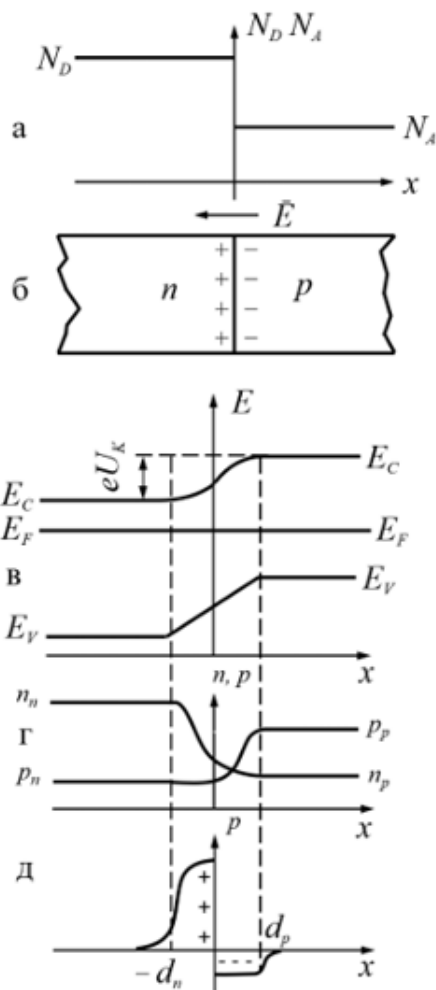


Рис. 1.8. Утворення p - n -переходу при введенні донорної домішки в напівпровідник p -типу: а) розподіл домішок; б) виникнення поділу зарядів на контакті n - і p - областей; в) вигин зон в області p - n -переходу; г) розподіл носіїв; д) розподіл просторового заряду [2].

Таким чином, на контакті виникає електричне поле, що обумовлює дрейф неосновних носіїв: дірок з n -області в p -область, електронів – з p -області в n -область. Носії перетікають до тих пір, поки створене ними контактне поле не зрівноважує обидва струми і дрейфовий струм неосновних носіїв не зрівнюється з дифузійним струмом основних носіїв.

За відсутності контактного поля, концентрація основних носіїв в n -області n_n більша, ніж концентрація неосновних носіїв – електронів в p -області n_p , і, відповідно, концентрація основних носіїв для p -області p_p більша, ніж дірок p_n – неосновних носіїв для n -області (рис. 1.8, в). Крім того, з урахуванням умови

$N_D > N_A$, маємо $n_n > p_p$. Контактне поле, що виникло, перешкоджає відходу електронів з n -області в p область, а дірок – з p -області в n -область. Концентрація електронів n_n і дірок p_p з поглибленням в приконтактну область швидко зменшується (рис. 1.8. г). У стані термодинамічної рівноваги струм через p - n перехід не проходить, і рівні Фермі для обох областей однакові.

Однак наявність по обидва боки переходу просторового заряду протилежного знаку по відношенню до основних носіїв в кожній з областей призводить, по суті, до утворення потенційних бар'єрів для основних носіїв. Отже, в області контактного поля енергетичні зони викривляються (рис. 1.8. в). Глибина проникнення контактної області в n - і p -області різна (рис. 1.8. д).

Глибину проникнення контактної області в кожну з областей p - n -переходу можна визначити, розв'язуючи для них рівняння Пуассона. Беручи до уваги (1.15) для кожної з областей (це відповідає припущенням, що просторовий заряд в основному визначається іонізованими атомами донорів для n -області і іонізованими атомами акцепторів для p -області), можна записати для області $x < \zeta_n$:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{qn_n}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (1.32)$$

Для області $-\zeta_n < x < 0$

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{qp_p}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (1.33)$$

Розв'язання рівнянь (1.32) і (1.33) з урахуванням граничних умов:

$$\varphi=0 \quad \text{та} \quad \frac{d\varphi}{dx} = 0 \quad \text{при} \quad x = \zeta_n \quad (1.34)$$

$$\varphi=U_K \quad \text{та} \quad \frac{d\varphi}{dx} = 0 \quad \text{при} \quad x = -\zeta_p \quad (1.35)$$

мають вигляд:

$$\varphi_n = qn_n/2\varepsilon\varepsilon_0(\zeta_n - x)^2 \quad \text{при} \quad 0 < x < \zeta_n \quad (1.36)$$

$$\varphi_p = U - qp_p/2\varepsilon\varepsilon_0(\zeta_p - x)^2 \text{ при } -\zeta_p < x < 0 \quad (1.37)$$

Очевидно, що безпосередньо на межі $x=0$ обидва рішення (1.34) і (1.35) повинні давати одні й ті ж значення φ і $d\varphi/dx$, тобто:

$$\varphi_n|_{x=0} = \varphi_p|_{x=0} \quad (1.38)$$

$$d\varphi_n/dx|_{x=0} = d\varphi_p/dx|_{x=0} \quad (1.39)$$

З огляду на умови (1.36) – (1.39), отримуємо

$$\frac{\zeta_n}{\zeta_p} = \frac{p_p}{n_p} \quad (1.40)$$

Якщо використати граничну умову (1.38) і співвідношення (1.40), можна отримати вираз для повної товщини шару просторового заряду $\zeta = \zeta_p + \zeta_n$:

$$U_k = \frac{q}{2\varepsilon\varepsilon_0} (n_n\zeta_n^2 + p_p\zeta_p^2) = \frac{q}{2\varepsilon\varepsilon_0} \frac{n_n p_p}{n_n + p_p} \zeta^2 \quad (1.41)$$

звідки:

$$\zeta = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 U_k}{n_0 q} \frac{n_n + p_p}{n_n p_p}} \quad (1.42)$$

З формули (1.42) випливає, що товщина шару ζ тим більша, чим менша концентрація носіїв заряду, а оскільки ця концентрація в загальному випадку визначається легуванням напівпровідника, ζ зменшується при збільшенні концентрації легуючої домішки. Величина контактного поля, так само, як і для контакту метал-напівпровідник (1.14), залежить від різниці робіт виходу:

$$qU_k = \Phi_n - \Phi_p \quad (1.43)$$

З огляду на значення Φ_n і Φ_p , згідно з формулами (1.4) і (1.8), отримуємо:

$$qU_k = \Delta E - kT \ln N_C N_V / N_A N_D \quad (1.44)$$

звідки випливає, що для невиродженого напівпровідника qU_K менше ΔE . Якщо врахувати значення n_i^2 , вираз (1.44) перетвориться у

$$qU_K = kT \ln p_P n_n / n_i^2 \quad (1.45)$$

1.4. ВАХ p - n -переходу

Очевидно, що наявність потенціальних бар'єрів, які виникають для основних носіїв заряду на межі p - n -переходу, визначає його здатність пропускати електричний струм переважно в одному напрямку. Саме ця бар'єрна структура і формує випрямляючі властивості переходу при прикладанні зовнішньої напруги. Однак принцип дії p - n -переходу суттєво відрізняється від механізму випрямлення, характерного для контакту типу метал–напівпровідник. У випадку p - n -переходу ключову роль відіграють неосновні носії заряду, які виникають у прилеглих до переходу областях і значною мірою визначають характер проходження струму.

Кількість цих носіїв залежить від двох фундаментальних процесів – генерації та рекомбінації. Генерація неосновних носіїв має дифузійний характер: вона відбувається за рахунок переходу основних носіїв через бар'єр p - n -переходу. Їх концентрація, у свою чергу, може істотно зростати під дією прикладеного зовнішнього електричного поля, яке «проштовхує» частину носіїв у протилежний тип області.

Процес рекомбінації визначається передусім часом життя неосновних носіїв, який пов'язаний із так званою дифузійною довжиною. Чим довше носій може існувати до того, як рекомбінує, тим більшу відстань він здатен пройти в кристалі. Таким чином, швидкість і ймовірність рекомбінаційних процесів безпосередньо залежить від геометричних параметрів переходу, зокрема від його товщини [9-13].

Для дуже тонких p - n -переходів можна робити важливе наближення: у таких структурах рекомбінація в області переходу практично не відбувається. Це

означає, що для опису їхніх електричних властивостей можна знехтувати втратами носіїв через рекомбінаційні процеси, що значно спрощує моделювання та аналітичний опис таких систем.

Якщо розглядається рекомбінація в товстому переході ($\zeta \gg L$), то, на відміну від контакту метал-напівпровідник, при розрахунку струму через p - n перехід необхідно враховувати струм, обумовлений електронами, і струм, що створюється дірками. Тоді через перехід протікають чотири складові струму: дифузійні струми основних носіїв (електронів j_{nD} і дірок j_{pD}), а також дрейфові струми неосновних носіїв (j_{nE} і j_{pE} відповідно). Очевидно, що в стані термодинамічної рівноваги:

$$j_{nD} + j_{pD} + j_{nE} + j_{pE} = 0 \quad (1.46)$$

Якщо на p - n -перехід подати позитивну зовнішню напругу на p -область, а негативну, відповідно, на n -область, величина потенційного бар'єру зменшиться. Це пряме ввімкнення переходу: $V < 0$. Потік електронів з n -області в p -область збільшиться, відповідно, зросте потік дірок з p -області в n -область. Таким чином, при прямій зовнішній напрузі струм основних носіїв збільшується. При цьому, зовнішнє електричне поле може стати більшим за контактне поле і потенціальний бар'єр взагалі зникне. Тоді енергетичні зони, нахил яких обумовлено дією зовнішнього електричного поля, утворять «потенціальний схил» для електронів в p -область і дірок в n -область (рис. 1.9, а).

Величина струму, що тече через p - n -перехід, визначається величиною прикладеної напруги V і рекомбінацією електронів в n -області і дірок в p -області переходу.

Якщо змінити полярність прикладеної зовнішньої напруги, в приконтактних областях p - n -переходу зросте просторовий заряд нерухомих іонів донорів і акцепторів за рахунок відходу рухомих електронів і дірок під дією зовнішнього поля. Струм через p - n -перехід майже не проходить (рис. 1.9, б).

Очевидно, що товщина p - n -переходу змінюється в залежності від полярності прикладеної напруги:

$$\zeta = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0(U_K + V)}{q} \frac{n_n + p_p}{n_n p_p}}$$

При прямій напрузі $V < 0$ вона зменшується, при зворотній $V > 0$ – збільшується. Таким чином, p - n -перехід має асиметричну провідність, отже, випрямляючі властивості.

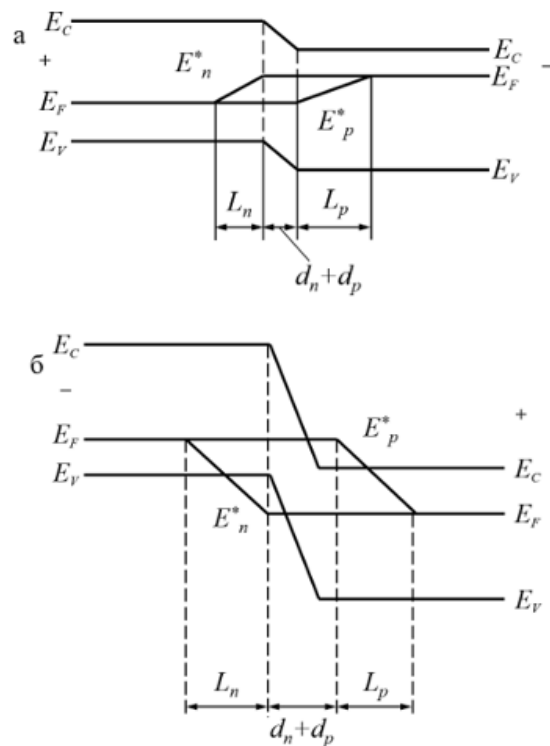


Рис. 1.9. Енергетична діаграма p - n -переходу: а) при додаванні прямої напруги; б) при додаванні зворотної напруги [2, 7]

Додаткові концентрації неосновних носіїв Δp для n -області і Δn для p -області, які виникають в прикордонних областях p - n -переходу:

$$\Delta p = p - p_n; \quad \Delta n = n - n_p \quad (1.48)$$

де p і n – концентрації нерівноважних дірок і електронів в області просторових зарядів в n - і p - областях відповідно. Значення їх залежать від зовнішньої напруги V :

$$p = p_n e^{-qV/kT} \quad n = n_p e^{-qV/kT}, \quad (1.49)$$

збільшуючись зі ростом прямої напруги $V < 0$. Підставляючи вирази (1.49) в формулу (1.48), отримаємо:

$$\Delta p = p_n (e^{-\frac{qV}{kT}} - 1) \quad \Delta n = n_p (e^{-\frac{qV}{kT}} - 1), \quad (1.50)$$

звідки випливає, що при подачі прямої напруги надлишкова концентрація нерівноважних носіїв збільшується і струм через p - n -перехід в прямому напрямку зростає. Такий спосіб збільшення концентрації носіїв називається інжекцією, отже, у p - n -перехід при подачі на нього прямої напруги інjektуються нерівноважні неосновні носії заряду.

Відповідно до (1.46), повний струм через p - n -перехід визначається чотирма складовими. Однак в деякому наближенні можна враховувати не всі з них. При сильному легуванні концентрація основних носіїв (наприклад, n_n) відносно велика. Умова електронейтральності для прикордонних областей p - n -переходу, яка встановлюється внаслідок компенсації об'ємного заряду:

$$\Delta p = \Delta n, \quad (1.51)$$

дає змогу для концентрації електронів в n -області записати значення:

$$n = n_n + \Delta n(x), \quad (1.52)$$

тоді частка електронного струму у формулі (1.46), що визначається як дифузійною, так і дрейфовою складовими, стає переважаючою, тобто струм дірок можна не враховувати.

1.5. Фото-ЕРС в структурі метал-напівпровідник

Структури типу метал–напівпровідник посідають важливе місце серед фоточутливих елементів завдяки простоті виготовлення та вираженим бар'єрним

характеристикам. Фізична природа фото-ЕРС у таких системах ґрунтується на специфіці утворення бар'єра Шоткі та особливостях переносу нерівноважних носіїв заряду під дією внутрішнього електричного поля [14, 15].

Передусім, коли метал контактує з напівпровідником n -типу, відбувається вирівнювання рівнів Фермі, що спричиняє перерозподіл електронів між матеріалами. Електрони з матеріалом з більш високим рівнем Фермі переходять у матеріал із нижчим рівнем Фермі, поки в системі не встановиться єдиний рівень хімічного потенціалу. Внаслідок цього з боку напівпровідника формується збіднена область, у якій заряд іонізованих донорів створює внутрішнє електричне поле. Висоту бар'єра, що перешкоджає рухові електронів із напівпровідника в метал, описують формулою

$$\Phi_B = \Phi_m - \chi,$$

де Φ_m - робота виходу металу, а χ - електронна спорідненість напівпровідника. Після формування бар'єра енергетичні зони напівпровідника викривляються, при цьому потенціальний профіль визначається функцією $V(x)$, а величина внутрішнього поля задається градієнтом:

$$E(x) = -\frac{dV(x)}{dx}.$$

Коли структура опромінюється світлом із енергією фотонів $h\nu \geq E_g$, у приповерхневому шарі відбувається міжзонне поглинання, що приводить до появи нерівноважних електронів та дірок. Важливо, що зона просторового заряду має достатню товщину і сильне електростатичне поле, здатне ефективно розділяти фотогенеровані носії ще до того, як вони встигнуть рекомбінувати. Електрони рухаються від поверхні в глибину напівпровідника, а дірки - у напрямі металу. Саме просторове розділення зарядів і створює умови для виникнення фото-ЕРС.

В умовах короткого замикання визначальним є фотострум I_{ph} , який формується завдяки градієнтам концентрацій нерівноважних носіїв. В умовах

холостого ходу фото-ЕРС встановлюється як результат балансу між фотогенерацією та термічною емісією носіїв через бар'єр. У моделі, подібній до діода Шоткі, напруга холостого ходу описується рівнянням [16]

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1 \right),$$

де I_s - зворотний струм насичення. Він залежить від висоти бар'єра й температури за співвідношенням:

$$I_s = A^* T^2 \exp \left(-\frac{q\Phi_B}{kT} \right),$$

де A^* - константа Річардсона. Чим вищий бар'єр, тим меншим є I_s , і, відповідно, тим більшою може бути фото-ЕРС. Якщо бар'єр занижується через поверхневі стани, хімічні неоднорідності або локальні дефекти, це призводить до зростання I_s та зменшення V_{oc} .

Додатковий внесок у фото-ЕРС можуть давати поверхнево-рекомбінаційні процеси. Якщо густина поверхневих дефектів велика, частина фотогенерованих носіїв рекомбінує до того, як вони потраплять під дію внутрішнього електричного поля. У такому випадку ефективність розділення носіїв падає, а фото-ЕРС зменшується. Крім того, неоднорідність бар'єра (яка може бути викликана мікрошорсткістю поверхні або реакцією металу з напівпровідником) створює локальні області зі зниженою Φ_B . Через ці області термічна емісія значно зростає, і це також зменшує величину фото-ЕРС.

Важливою є також глибина проникнення світла. Якщо коефіцієнт поглинання високий і світло поглинається безпосередньо у зоні просторового заряду, ефективність розділення фотогенерованих носіїв максимальна. Якщо ж світло проникає значно глибше в об'єм, носії повинні дифундувати до бар'єрної області, і втрати на рекомбінацію збільшуються. Концентрація домішок у напівпровіднику також впливає на роботу структури: чим вища концентрація,

тим вужча область просторового заряду, що може зменшувати ефективність розділення фотогенерованих носіїв.

Таким чином, поява фото-ЕРС у контакті метал–напівпровідник зумовлена одночасною дією трьох ключових механізмів: міжзонного поглинання світла, внутрішнього електричного поля бар'єра Шоткі та процесів рекомбінації нерівноважних носіїв [17, 20]. Ефективність цієї фотоелектричної взаємодії визначається значенням висоти бар'єра, характеристиками поверхні, ступенем чистоти напівпровідника, а також спектральними параметрами падаючого випромінювання. Завдяки цим факторам метал–напівпровідникові структури можуть працювати як фотодіоди, фотодетектори й елементи для перетворення світлової енергії в електричну.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

Вивчення контактної різниці потенціалів, особливостей контакту метал–напівпровідник та фізики p – n -переходу є фундаментальним для розуміння роботи більшості сучасних напівпровідникових приладів. Саме контактні явища визначають характер вигину зон, формування області просторового заряду, наявність бар'єрів для руху носіїв і, відповідно, електричні параметри елементів. Знання природи цих процесів дозволяє прогнозувати поведінку структур при зміні зовнішніх умов, підборі матеріалів, легуванні та технологічних режимах виготовлення.

ВАХ p – n -переходу та бар'єрні властивості контакту метал–напівпровідник становлять базу для аналізу роботи діодів, транзисторів, фотодетекторів, випрямлячів та інших компонентів електроніки. Розуміння механізмів формування прямого та зворотного струму, ролі рекомбінації, висоти потенційного бар'єра та впливу домішок дозволяє не лише оцінювати параметри вже створених приладів, а й оптимізувати їхні характеристики на етапі проєктування.

Фото-ЕРС у структурах метал–напівпровідник та p – n -переходах є ключовим явищем для оптоелектроніки, зокрема для фотодіодів, сонячних елементів і сенсорів. Аналіз цих процесів забезпечує глибоке розуміння того, як світлова енергія перетворюється на електричну та яким чином внутрішнє поле й бар'єрні властивості впливають на ефективність перетворення. Сукупне вивчення зазначених питань формує цілісну картину електронних і фотоелектричних процесів у напівпровідниках і є необхідним для підготовки фахівців у галузі сучасної електроніки та матеріалознавства.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Методика одержання поверхнево-бар'єрних структур In/CuInS₂–ZnIn₂S₄ та In-Ga/CuInS₂–ZnIn₂S₄

Для формування поверхнево-бар'єрних структур було використано монокристалічні тверді розчини системи CuInS₂–ZnIn₂S₄ із різним вмістом компоненти ZnIn₂S₄ - 4, 8, 12 і 16 мол. %. Таке варіювання складу дозволяло простежити вплив концентрації ZnIn₂S₄ компонента на електрофізичні та фотоелектричні властивості одержаних зразків. Монокристали CuInS₂–ZnIn₂S₄ були отримані розчин-розплавним методом, який забезпечує високу ступінь структурної досконалості та контроль над хімічним складом. Детальний опис синтезу матеріалів та особливостей процесу вирощування наведено в попередніх роботах [21, 22], де обґрунтовано вибір температурних режимів і умов кристалізації.

У публікаціях [23-25] наведено експериментальні дані щодо окремих фізичних характеристик монокристалів системи CuInS₂–ZnIn₂S₄. Із результатів цих робіт випливає, що вирощені зразки проявляють n-тип провідності, що є типовим для даних твердих розчинів за умов їх отримання. У дослідженні [26] встановлено, що виготовлені в рамках роботи поверхнево-бар'єрні структури типу In/CuInS₂–ZnIn₂S₄ із напівпрозорими індієвими плівками демонструють випрямляючі властивості. Визначені значення коефіцієнта випрямлення K , який характеризує відношення прямого струму до зворотного при фіксованому значенні напруги, становили 100, 1,5 та 2 для структур з вмістом ZnIn₂S₄ 4, 8 і 12 мол.% відповідно.

Напівпрозорі індієві плівки на поверхню монокристалів CuInS₂–ZnIn₂S₄ наносили методом термічного вакуумного напилення у камері ВУП-5. Процес здійснювався за залишкового тиску близько $1,3 \cdot 10^{-5}$ Па при температурі 300 К,

що забезпечувало високу чистоту та рівномірність шару. Площа ділянки, на яку наносили напівпрозоре покриття In, становила приблизно $3 \times 3 \text{ мм}^2$. Окрім однорідних плівок індію, досліджували також двошарові структури, де контакт формували шляхом втирання індій-галієвої евтектики у свіжоотримані монокристалічні сколи $\text{CuInS}_2\text{--ZnIn}_2\text{S}_4$. Такий спосіб забезпечує добрий електричний контакт і мінімальне омичне шунтування, що є важливим для коректного аналізу бар'єрних властивостей.

Щоб мінімізувати вплив випадкових похибок та забезпечити статистичну достовірність результатів, для кожного значення компонентного складу використовували декілька (2–3) монокристалічних сколів. Згідно з даними [27], монокристал CuInS_2 має природну схильність до сколювання по кристалографічній площині (112), що утворює гладку й відтворювану поверхню. Саме тому при аналізі досліджуваних структур вважали, що робочою є площина сколу (112), яка забезпечує стабільність геометрії контакту та повторюваність електрофізичних параметрів.

У процесі виготовлення експериментальних структур на поверхню зразків додатково наносили точкові електричні контакти за допомогою струмопровідного клею, модифікованого частинками срібла. Їхнє розташування відносно напівпрозорого шару та напрямку освітлення показане на рис. 2.1, де подано схематичну геометрію експерименту: а) освітлення з боку металевого шару; б) освітлення з боку монокристалічної підкладки.

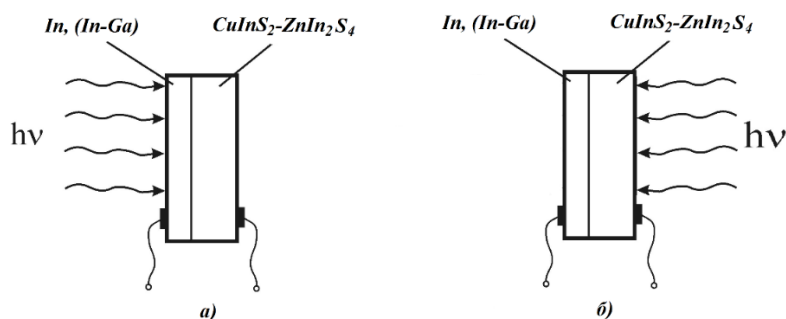


Рис. 2.1. Геометрія освітлення та розміщення електричних контактів поверхнево-бар'єрних структур на основі монокристалів $\text{CuInS}_2\text{--ZnIn}_2\text{S}_4$. а) освітлення зі сторони металу, б) освітлення зі сторони монокристалічної підложки.

Таке двостороннє освітлення дозволяло порівняти вплив розташування бар'єра Шоткі та особливостей поглинання світла на величину й спектральний характер фотонапруги. Вимірювання спектрального розподілу фото-ЕРС проводили при кімнатній температурі ($T \approx 300$ K), що відповідає стандартним умовам для вивчення фотоелектричних властивостей напівпровідникових структур.

2.2. Дослідження спектрального розподілу фотонапруги поверхнево-бар'єрних структур $\text{In/CuInS}_2\text{--ZnIn}_2\text{S}_4$ та $\text{In-Ga/CuInS}_2\text{--ZnIn}_2\text{S}_4$

Попередні дослідження ВАХ, проведені на зразках $\text{CuInS}_2\text{--ZnIn}_2\text{S}_4$ без формування бар'єрних поверхневих шарів, підтвердили, що нанесені електричні контакти поводять себе, як омичні. Вони не роблять додаткового фоточутливого внеску, тобто залишаються електронейтральними щодо освітлення зразка. Це дозволяє вважати, що фото-ЕРС у бар'єрних структурах визначається саме властивостями бар'єра Шоткі та внутрішньою фотогенерацією носіїв, а не побічними ефектами контактів.

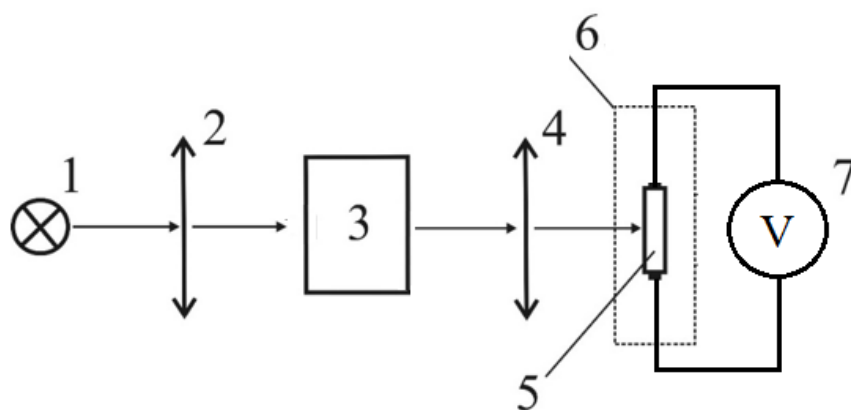


Рис. 2.2. Схема установки для дослідження спектрів фотонапруги:

1 – лампа розжарення; 2 – фокусуюча система; 3 – монохроматор;
4 – фокусуюча система; 5 – зразок; 6 – екран; 7 – вольтметр.

Схема експериментальної установки, призначеної для реєстрації спектрів фотонапруги, представлена на рис. 2.2. Світловий потік, який генерується джерелом випромінювання (1), спершу збирається та формується фокусуючої системою лінз (2). Цей оптичний елемент концентрує інтегральний світловий промінь і забезпечує його правильне спрямування на вхідну щілину монохроматора (3). Усередині монохроматора здійснюється спектральний поділ світла - розкладання інтегрального пучка на компоненти з різними довжинами хвиль. Після цього із вихідної щілини монохроматора виходить вже монохроматичний потік, який другою фокусуючою (4) спрямовується на поверхню досліджуваного зразка (5). Подібна оптична схема дозволяє точно задавати довжину хвилі випромінювання, що потрапляє на зразок, та забезпечує високу відтворюваність отриманих спектрів фотопровідності.

Для мінімізації впливу зовнішніх електромагнітних завад, здатних суттєво спотворювати значення слабких фотострумів, зразок разом із підвідними електричними проводами розміщували в металевому екранованому корпусі (6). Наявність такого екрану забезпечує ефективне зниження шумів, стабілізує умови вимірювань і підвищує точність реєстрації сигналів фотогенерації.

Електроди зразка під'єднували до високочутливого вольтметра (7). Це давало змогу реєструвати фотострум, що виникає під дією монохроматичного освітлення, та відстежувати його зміну в залежності від довжини хвилі. Така методика дозволяє отримати спектр фотопровідності та виявити характерні енергетичні особливості досліджуваного матеріалу, зокрема положення зонних переходів, наявність домішкових рівнів та особливості рекомбінаційних процесів.

Вимірювання спектрального розподілу фотонапруги виконували за допомогою монохроматора МДР-206, що дозволяє отримувати монохроматичне випромінювання з високою спектральною роздільною здатністю в широкому діапазоні довжин хвиль. У випадках, коли виникала потреба в додатковому підтвердженні результатів або необхідності охопити інші діапазони, використовували також монохроматор типу УМ-2. Застосування двох оптичних

систем забезпечувало можливість контролю відтворюваності спектральних характеристик та зменшувало ймовірність похибок, пов'язаних із особливостями конкретної апаратури.

Джерелом фотозбудження слугувала галогенна лампа потужністю 20 Вт, що забезпечує стабільний і достатньо широкий спектральний діапазон випромінювання для дослідження напівпровідникових структур. Перед подачею світла на монохроматор випромінювання лампи проходило через систему колімуючих елементів, що забезпечувало його рівномірність та стабільність. Для контролю потужності світлового потоку на поверхні зразка використовували вимірювач оптичної потужності ИМО-2Н. Це давало можливість коригувати інтенсивність випромінювання, забезпечувати однакові умови для всіх серій вимірювань та правильно інтерпретувати отримані спектральні залежності.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

Для досліджень спектрального розподілу фотонапруги бар'єрних структур $\text{In/CuInS}_2\text{--ZnIn}_2\text{S}_4$ та $\text{In-Ga/CuInS}_2\text{--ZnIn}_2\text{S}_4$ застосовувалося багаторазово перевірене лабораторне обладнання та апробовані методики оптичних і електричних вимірювань. Використання таких надійних експериментальних підходів забезпечувало відтворюваність отриманих результатів та їх високу достовірність, що є критично важливим для вивчення тонких фотоелектричних ефектів у напівпровідникових структурах з бар'єром.

Особливу увагу приділяли стабільності спектральних характеристик джерел випромінювання, точності налаштування монохроматорів та правильному формуванню світлового потоку на зразок, оскільки від цього залежить якість вимірювань фотонапруги та можливість коректного визначення енергетичних параметрів структур. Крім того, забезпечувалася електрична ізоляція та екранування зразків, що давало змогу мінімізувати вплив паразитних шумів і зовнішніх електромагнітних перешкод на процес реєстрації фото-ЕРС.

Обробку експериментальних даних, побудову спектральних залежностей та подальший аналіз отриманих характеристик здійснювали із застосуванням сучасного програмного забезпечення, призначеного для наукових розрахунків. Це дозволило з високою точністю визначити ключові параметри бар'єрних структур, інтерпретувати тонкі особливості спектрів фотонапруги та встановити закономірності, що характеризують фотоелектричні властивості досліджуваних матеріалів.

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1. Особливості практичного використання напівпровідникових сполук $\text{CuInS}_2\text{--ZnIn}_2\text{S}_4$.

Монокристали халькогенідних сполук CuInS_2 та ZnIn_2S_4 привертають увагу дослідників завдяки поєднанню унікальних електронних та оптичних характеристик, що робить їх перспективною матеріальною базою для сучасних фотоелектричних, оптоелектронних та фотокаталітичних систем. Розвиток технологій вирощування цих монокристалів відкриває можливості для проведення фундаментальних досліджень, а також створення високоефективних приладів нового покоління [21, 29-32].

CuInS_2 характеризується прямозонними оптичними переходами в області видимого спектра, що визначає його високий коефіцієнт поглинання світла та ефективність у перетворенні оптичного випромінювання в електричний сигнал. Значна частка станів валентної зони формується за рахунок d-орбіталей міді, що впливає на динаміку носіїв заряду та поведінку центрів рекомбінації [30]. У монокристалах ці особливості проявляються особливо чітко, оскільки їхня кристалічна досконалість дозволяє зменшити внесок дефектів та міжзернових меж, притаманних полікристалічним плівкам.

Фотоелектричні властивості CuInS_2 активно досліджуються у контексті створення елементів фотовольтаїки та фотоприймачів. Монокристалічні зразки є незамінними при визначенні фундаментальних параметрів — таких як механізми генерації та рекомбінації носіїв, глибина пасток та енергетичні положення домішкових рівнів [21; 33]. Дослідження твердих розчинів $\text{CuInS}_2\text{--ZnIn}_2\text{S}_4$ демонструють, що варіювання складу дозволяє налаштовувати ширину забороненої зони, тим самим змінюючи спектральну чутливість матеріалу та оптимізуючи його для різних пристроїв [21].

ZnIn_2S_4 , на відміну від CuInS_2 , вирізняється шаруватою структурою, що забезпечує можливість контролю морфології кристалів та формування різноманітних модифікацій — від листових до надтонких наноструктур [28; 32]. У монокристалічному стані ZnIn_2S_4 демонструє стабільні оптичні властивості, що робить його ефективним матеріалом для фотокаталітичних систем видимого діапазону. Особливу увагу привертають роботи, присвячені використанню цих кристалів у процесах фотокаталітичного розкладання води та деградації органічних забруднювачів, де високі квантові виходи пов'язані з ефективним розділенням електронно-діркових пар [28].

У галузі оптоелектроніки монокристали ZnIn_2S_4 застосовуються для створення фоточутливих елементів, сенсорних структур та активних компонентів гетероструктур. Контроль дефектного стану монокристалів дозволяє суттєво зменшувати неконтрольовану рекомбінацію, підвищуючи стабільність і надійність електронних приладів. Дослідники відзначають, що гетероструктури на основі $\text{CuInS}_2/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ забезпечують покращений перенос носіїв та розширення спектральної чутливості, що особливо важливо для застосування в багатошарових фотоприймачах та сенсорах [21; 30].

Важливим напрямом є вивчення впливу дефектів та домішкових рівнів у цих монокристалах. Зокрема, для CuInS_2 встановлено, що вакансії міді та індію, а також їхні комплекси, створюють локалізовані рівні у забороненій зоні, впливаючи на фотопровідність та час життя носіїв. У ZnIn_2S_4 значну роль відіграють сірчані вакансії, які, залежно від концентрації, можуть як посилювати фотокаталітичну активність, так і знижувати електронну рухливість [28; 32]. Тому контроль дефектної структури під час вирощування монокристалів залишається одним із ключових технологічних завдань.

Таким чином, монокристали CuInS_2 та ZnIn_2S_4 є перспективними матеріалами для широкого спектра застосувань у науці, техніці та електроніці. Високі оптичні параметри, можливість регулювання енергетичної структури, фотокаталітичний потенціал та здатність утворювати ефективні гетероструктури визначають їхню актуальність та науковий інтерес. Подальший прогрес

пов'язаний із удосконаленням технологій вирощування монокристалів, методів дефект-інженерії та формування багатокомпонентних матеріальних систем з прогнозованими властивостями.

3.2. Фізичні властивості монокристалів CuInS_2 та ZnIn_2S_4 та дефектів кристалічної структури на їхні фізичні характеристики

Монокристалічні халькогеніди CuInS_2 та ZnIn_2S_4 належать до важливих матеріалів з точки зору сучасної твердотільної фізики, оскільки демонструють складну енергетичну структуру, високу чутливість до дефектів та можливість керування параметрами шляхом зміни стехіометрії або створення твердих розчинів на їх основі. Їхні фізичні властивості визначаються природою хімічного зв'язку, упорядкуванням атомів та наявністю точкових і комплексних дефектів, що робить ці монокристали зручними об'єктами як для прикладних, так і для фундаментальних досліджень [21, 29, 30].

Як відмічалось вище, CuInS_2 належить до напівпровідників із прямою забороненою зоною, ширина забороненої зони для монокристалічних зразків становить приблизно 1,5 еВ. Така енергетична структура зумовлена особливостями k - p взаємодій у валентній зоні, де значну роль відіграють d -орбіталі Cu , що перекриваються з p -орбіталями індію і сірки. Саме цей ефект створює високу щільність станів біля вершини валентної зони, що позначається на інтенсивності оптичного поглинання та фотогенерації носіїв [30].

Електрофізичні дослідження демонструють, що у високоякісних монокристалах CuInS_2 домінує p -тип провідності, пов'язаний із природними вакансіями міді. Рухливість носіїв заряду, згідно з експериментальними даними, залежить від концентрації власних дефектів і може суттєво знижуватися під впливом локальних структурних порушень [21]. Це свідчить про важливу роль контролю дефектів при створенні високоефективних оптоелектронних структур.

У CuInS_2 найбільш поширеним дефектом є вакансія міді V_{Cu} , яка формує акцепторні рівні та визначає p -тип провідності. Іншим важливим дефектом є антиструктурний атом Cu_{In} , що виступає донорним центром і може компенсувати дію акцепторів. У монокристалах дефекти проявляються у вигляді локальних енергетичних станів у забороненій зоні, що впливають на час життя фотогенерованих носіїв та швидкість рекомбінації [21; 30].

Комплексні дефекти, зокрема $V_{\text{Cu}}+V_{\text{In}}$, здатні утворювати глибокі пастки, що істотно знижують фоточутливість. Це особливо критично для фотопровідних та фотовольтаїчних застосувань, де необхідне мінімальне число центрів рекомбінації. Дослідження показують, що контроль стехіометрії під час росту монокристалів дозволяє зменшити кількість таких дефектів, підвищуючи рухливість та концентрацію носіїв заряду [21].

ZnIn_2S_4 відзначається шаруватою кристалічною структурою, що впливає на анізотропію електричних та теплових параметрів. Матеріал характеризується шириною забороненої зони в межах 2,25–2,45 еВ, що робить його придатним для використання в оптично активних пристроях видимого діапазону. Особливість ZnIn_2S_4 полягає у можливості змінювати його енергетичну структуру завдяки варіаціям у співвідношенні між Zn, In та S, що дозволяє керувати параметрами фотопровідності та оптичного поглинання [29].

Монокристалічні зразки демонструють високу стабільність та низький рівень нерадіаційної рекомбінації, що особливо важливо у фотокаталітичних застосуваннях. Наявність шаруватих фрагментів у структурі сприяє швидкому перенесенню електронів, що підвищує ефективність процесів розділення носіїв заряду, зокрема під час фотокаталітичного розкладання води [29].

ZnIn_2S_4 , на відміну від CuInS_2 , чутливий до наявності вакансій сірки V_{S} , які можуть суттєво змінювати енергетичний спектр матеріалу. Такі вакансії здатні індукувати донорні рівні, що впливають на фотокаталітичну активність. Зокрема, у помірних концентраціях вони сприяють кращому захопленню електронів, що затримує рекомбінацію та підвищує квантовий вихід [29].

У більших концентраціях дефекти створюють глибокі пастки, що знижують рухливість електронів та зменшують ефективність перенесення заряду. У монокристалічних зразках ці ефекти особливо добре виявляються, оскільки відсутні міжзернові межі, які часто приховують вплив точкових дефектів у полікристалічних матеріалах [33].

У твердих розчинах $\text{CuInS}_2\text{--ZnIn}_2\text{S}_4$ енергетичні рівні та тип провідності залежать від розподілу металів у кристалічній ґратці. Зміна концентрацій Zn та Cu призводить до утворення змішаних дефектів, які можуть як стабілізувати структуру, так і створювати локальні потенційні ями. Експериментальні дані свідчать, що контроль вмісту Zn дозволяє зміщувати положення краю поглинання та регулювати фотопровідність, що є ключовим для оптоелектронних застосувань [21].

3.2. Спектральний розподіл фотонапруги поверхнево-бар'єрних структур In–Ga/CuInS₂–ZnIn₂S₄

Після формування поверхнево-бар'єрних структур In/CuInS₂–ZnIn₂S₄ під час контролю якості електричних контактів було встановлено, що всі досліджувані зразки демонструють виражений фотовольтаїчний ефект. Він спостерігався як при опроміненні зі сторони монокристалічної підложки, так і при освітленні зі сторони тонкого напівпрозорого металевого шару, нанесеного методом втирання індію. Наявність фотонапруги за двох різних геометрій освітлення свідчить про формування на межі поділу метал–напівпровідник потенціального бар'єра, достатнього для ефективного розділення фотогенерованих носіїв заряду. Це також підтверджує стабільність контактного переходу та правильність обраної технології виготовлення структур.

Представлені на рис. 3.1 результати дослідження спектральної залежності фотонапруги для однієї з найбільш якісних контактних структур типу In–Ga/CuInS₂–ZnIn₂S₄, що містить 12 мол.% ZnIn₂S₄, дозволяють детально

простежити особливості фотогенераційних процесів у матеріалі. Ця структура була отримана шляхом механічного втирання евтектичного сплаву індію та галію в поверхню монокристалічної підложки $\text{CuInS}_2\text{--ZnIn}_2\text{S}_4$, що забезпечило формування бар'єрного контакту з достатньо стабільними випрямними параметрами. Вимірювання фотонапруги проводили при двох геометріях освітлення, що дало змогу оцінити внесок об'ємних та поверхневих переходів у загальну картину фотовідгуку.

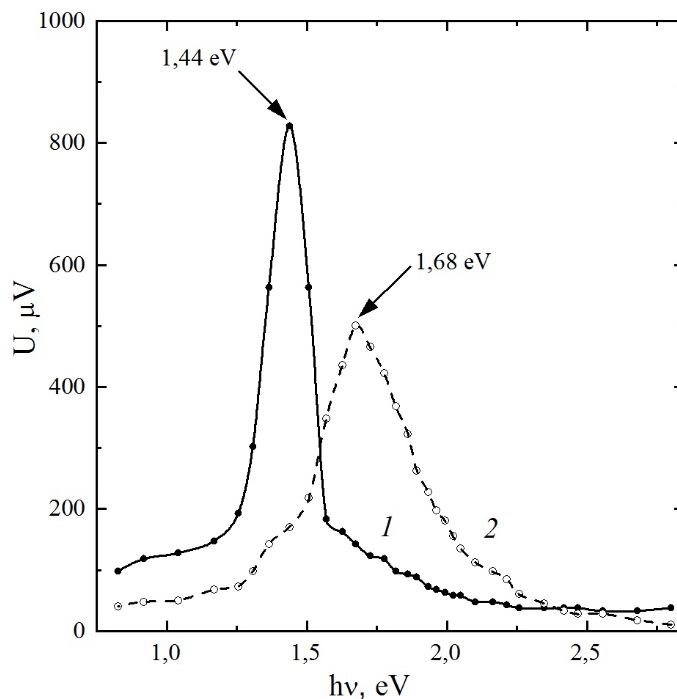


Рис.5. Спектральний розподіл фотонапруги структури In–Ga/ $\text{CuInS}_2\text{--ZnIn}_2\text{S}_4$ з 12 мол. % ZnIn_2S_4 : 1 – освітлення зі сторони монокристалічної підложки; 2 – освітлення зі сторони In-Ga евтектики.

При опроміненні структури з боку напівпровідникової підложки (крива 1) у спектрі чітко проявляється вузький максимум з енергетичним положенням близько 1,44 еВ. Така структура спектра вказує на наявність добре вираженого енергетичного рівня, який ефективно бере участь у фотогенераційних процесах. Ширина максимуму на половині його висоти становить приблизно 180 меВ, що є характерною величиною для переходів, пов'язаних із локалізованими дефектними станами. У досліджуваному матеріалі такими станами, ймовірно, є акцепторні рівні, пов'язані з V_{Cu} . З огляду на це, основним механізмом, що

формує вказаний максимум, можна вважати переходи електронів із цих акцепторних рівнів до нижньої межі зони провідності, що узгоджується з відомими моделями дефектної структури халькопіритів.

Другий спектр, наведений на кривій 2, відповідає випадку, коли опромінення здійснюється зі сторони нанесеної In–Ga евтектики. Така конфігурація суттєво змінює умови фотогенерації, оскільки світло спочатку взаємодіє з приповерхневими шарами, де концентрація дефектів, механічних напружень і поверхневих станів може бути значно вищою. У цьому випадку у спектрі добре помітний максимум при $h\nu \approx 1,68$ eV, що відповідає власним міжзонним оптичним переходам. Таке положення піку логічно узгоджується зі збільшеною шириною забороненої зони внаслідок ізовалентного заміщення індію цинком у твердому розчині $\text{CuInS}_2\text{--ZnIn}_2\text{S}_4$.

Крім головного максимуму, у довгохвильовій частині спектра фіксується слабо виражена спектральна «сходінка», яка виникає через домішкове поглинання. Цей елемент спектра має дефектне походження і пов'язаний із тими ж вакансіями міді V_{Cu} , які створюють акцепторні стани в забороненій зоні. Оскільки такі центри відіграють роль пасток для носіїв, вони здатні формувати локальні особливості у спектральному розподілі фотонапруги, що і проявляється у вигляді невеликого додаткового підвищення сигналу при нижчих енергіях квантів світла.

На нашу думку, походження максимумів фотонапруги в подібних структурах визначається сукупністю трьох основних чинників. Передусім — це енергетичне положення дефектних рівнів та міжзонних переходів, через які здійснюється ефективна фотогенерація носіїв. Другим суттєвим фактором є градієнт внутрішнього електричного поля в області контакту, що забезпечує просторове розділення електронів і дірок та мінімізує ймовірність їх рекомбінації. Нарешті, важливу роль відіграють поверхневі й об'ємні дефекти, що модифікують спектральну залежність фотонапруги, підсилюючи ті ділянки спектра, де відбувається найефективніше поглинання фотонів. Саме сукупність

цих процесів формує спостережувані у спектрах вузькі та широкі максимуми фотонапруги.

3.3. Спектральний розподіл фотонапруги поверхнево-бар'єрних структур In/CuInS₂-ZnIn₂S₄

Для кристалів твердих розчинів із вмістом 4 мол.% ZnIn₂S₄ отримати якісні природні сколи не вдалося через крихкість матеріалу та нерівномірність структури. У зв'язку з цим зразки виготовляли шляхом механічного різання і полірування в довільних кристалографічних напрямках. Ймовірно, саме внаслідок цього зменшилася структурна однорідність та збільшилась щільність поверхневих дефектів, що призвело до дуже малих значень фотонапруги. Отримані величини сигналу знаходилися на межі чутливості електровимірювального обладнання, що ускладнювало їх точну реєстрацію та подальший аналіз.

На рис. 3.1 наведено спектральний розподіл фотонапруги для структури In/CuInS₂-ZnIn₂S₄ з 8 мол.% ZnIn₂S₄. За умови освітлення з боку напівпровідникової підложки формується один добре виражений максимум, ширина якого на половині висоти становить приблизно 175 меВ, а енергетичне положення - $h\nu \approx 1,53$ еВ. Такий спектральний вигляд характерний для твердих розчинів, у яких фотогенерація переважно визначається міжзонними переходами поблизу основного краю поглинання.

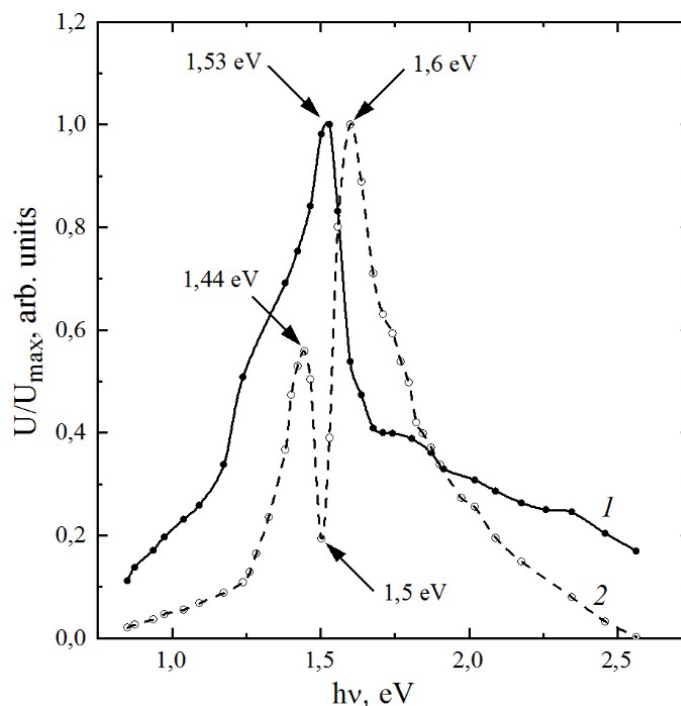


Рис. 3.1. Спектральний розподіл фотонапруги структури In/CuInS₂–ZnIn₂S₄ з 8 мол. % ZnIn₂S₄: 1 – освітлення зі сторони монокристалічної підложки; 2 – освітлення зі сторони плівки напівпрозорого In.

При опроміненні з боку напівпрозорого шару індію спостерігається поява вже двох максимумів з енергетичним положенням $h\nu \approx 1,44$ eV та $h\nu \approx 1,60$ eV. Вищий за енергією пік збігається з шириною забороненої зони твердого розчину, визначеною за даними спектрів фотопровідності [34]. Це дає підстави стверджувати, що він зумовлений власними міжзонними оптичними переходами.

Натомість низькоенергетичний максимум (1,44 eV) має іншу природу. Аналіз робіт [23-25] показує, що у халькопіритних структурах типу CuInS₂ акцепторні рівні, пов'язані з V_{Cu} , розташовані саме в цій енергетичній області. Тому даний пік доцільно пов'язувати з переходами електронів з акцепторних рівнів у зону провідності. Оскільки освітлення відбувається зі сторони металевого контакту, приповерхневий шар відіграє домінуючу роль, а дефекти типу V_{Cu} мають значний вплив на спектр фотонапруги.

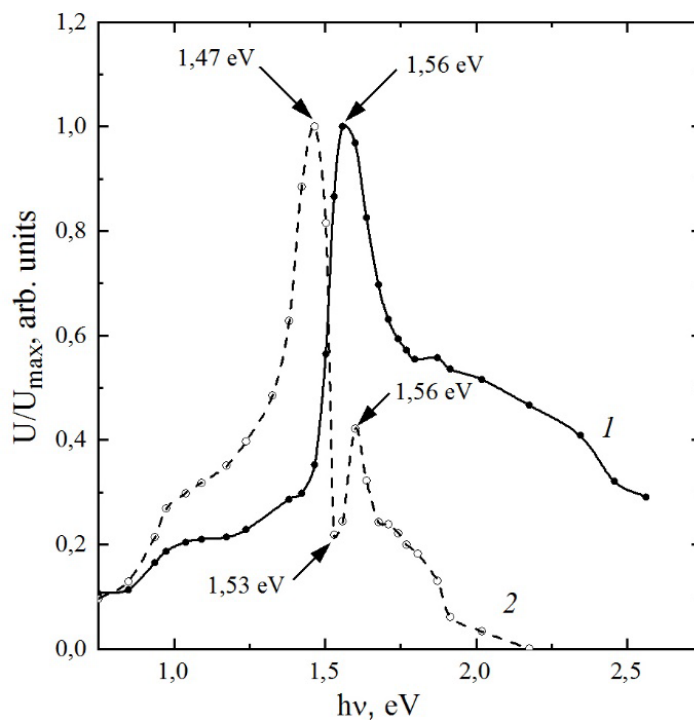


Рис. 5.2. Спектральний розподіл фотонапруги структури In/CuInS₂–ZnIn₂S₄ з 12 мол. % ZnIn₂S₄: 1 – освітлення зі сторони монокристалічної підложки; 2 – освітлення зі сторони плівки напівпрозорого In.

Подібні закономірності спостерігалися і для структур з 12 мол.% ZnIn₂S₄ (рис. 5.2). При опроміненні зі сторони підложки максимум фотонапруги зміщується до 1,56 eV, що відповідає розширенню забороненої зони при зростанні вмісту ZnIn₂S₄ у твердому розчині. Така закономірність добре узгоджується з літературними даними [34] та підтверджує передбачуване композиційне зміщення краю поглинання.

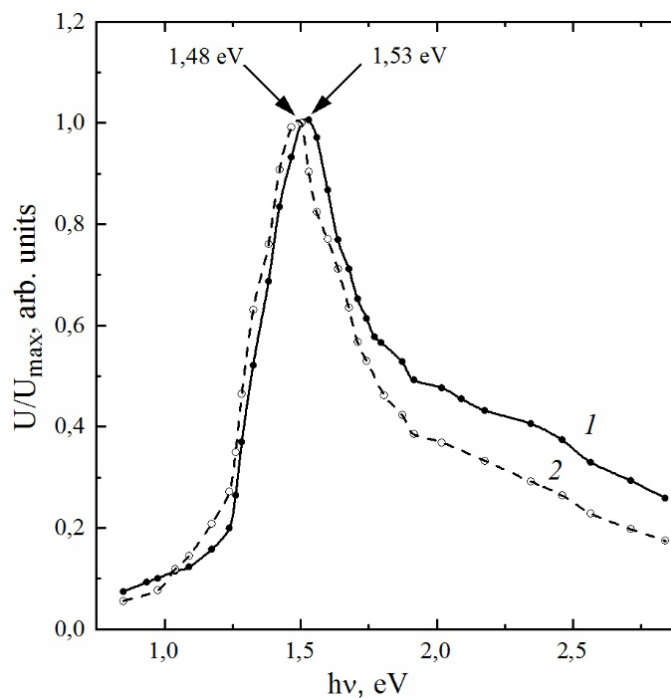


Рис.4. Спектральний розподіл фотонапруги структури In/CuInS₂–ZnIn₂S₄ з 16 мол. % ZnIn₂S₄: 1 – освітлення зі сторони монокристалічної підложки; 2 – освітлення зі сторони плівки напівпрозорого In.

У цих зразках спостерігалася ідентичність спектрів фотонапруги для двох напрямків освітлення як зі сторони підложки, так і зі сторони металевої плівки. Такий ефект може свідчити про відсутність вираженого потенціального бар'єра на межі поділу. Найімовірніше, це зумовлено тим, що у двофазних структурах дефектів типу V_{Cu} або суттєво менше, або вони просторово локалізовані таким чином, що не формують достатнього градієнта потенціалу для асиметричного розділення носіїв. Унаслідок цього фотонапруга виявляється майже однаковою для обох напрямків опромінення.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

У ході проведених досліджень встановлено, що механічне втирання сплаву In–Ga в поверхневу область монокристалічних плівок CuInS₂–ZnIn₂S₄, а також формування на свіжих сколах цих кристалів напівпрозорого індієвого шару дає

зможу реалізувати двошарові поверхнево-бар'єрні системи. Структури типу $\text{In}(\text{In-Ga})/\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$, отримані зазначеними технологічними прийомами, характеризуються вираженими фотогенованими електричними властивостями та здатні працювати в режимі фотогенерації напруги.

Проведений аналіз спектральних залежностей фотонапруги засвідчує, що такі двошарові контакти формують вузькі спектральні максимуми, що робить їх придатними для функціонування як селективних, тобто вузькосмугових, приймачів оптичного випромінювання. Позиції цих максимумів у спектральних характеристиках визначаються рядом факторів: співвідношенням компонентів у вихідних монокристалах $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$, специфікою методу формування бар'єрного контакту, а також тим, з якого боку структура піддається освітленню.

Беручи до уваги виявлені оптичні та електричні особливості, можна стверджувати, що монокристали $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ та створені на їх основі поверхнево-бар'єрні структури становлять перспективну платформу для подальшої розробки та оптимізації фотоелектричних перетворювачів різного призначення.

ВИСНОВКИ

1. У роботі виготовлено та досліджено поверхнево-бар'єрні структури $\text{In/CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ та $\text{In-Ga/CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$, отримані шляхом термічного вакуумного напилення напівпрозорих плівок індію та механічного втирання евтектики In-Ga у поверхню монокристалічних сколів.

2. Термічне напилення індієвих плівок у ВУП-5 при тиску $1,3 \cdot 10^{-5}$ Па та температурі 300 К забезпечило формування рівномірного напівпрозорого шару площею $\sim 3 \times 3$ мм², придатного для створення стабільних поверхнево-бар'єрних переходів.

3. Для структур $\text{In/CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ з вмістом 8 мол.% ZnIn_2S_4 при освітленні зі сторони напівпровідника спостерігався один максимум фотонапруги ($h\nu \approx 1,53$ eV), тоді як при освітленні зі сторони індієвого шару реєструвалися два максимуми ($h\nu \approx 1,44$ eV і $h\nu \approx 1,60$ eV).

4. Аналогічна поведінка спектрів фотонапруги характерна і для структур $\text{In/CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ 12 мол.% ZnIn_2S_4 , однак для цих зразків зафіксовано зміщення основного максимуму до $h\nu \approx 1,56$ eV, що узгоджується зі збільшенням ширини забороненої зони при підвищенні концентрації ZnIn_2S_4 .

5. Структури $\text{In-Ga/CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ з 12 мол.% ZnIn_2S_4 продемонстрували найвищі значення фотонапруги, що свідчить про їх перспективність для застосування у фоточутливих елементах.

6. При освітленні з боку напівпровідникової підкладки для In-Ga структур $\text{In-Ga/CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ з 12 мол.% ZnIn_2S_4 реєструвався вузький максимум при $h\nu \approx 1,44$ eV, що вказує на наявність добре сформованого бар'єрного переходу.

7. Під час освітлення з боку шару In-Ga у спектрі, крім основного максимуму ($h\nu \approx 1,68$ eV), спостерігалась слабша довгохвильова сходинка, зумовлена домішковим поглинанням на центрах, пов'язаних із V_{Cu} .

8. Отримані результати свідчать про можливість використання структур $\text{In(In-Ga)/CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ як основи для створення вузькосмугових фотоприймачів, оскільки їх спектри фотонапруги містять чіткі та відтворювані максимуми, чутливі до складу матеріалу та умов освітлення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Бернак С.О., Новосад О.В. Фотоелектричні властивості двошарових структур $\text{In(In-Ga)/CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$. *Молода наука Волині: пріоритети та перспективи досліджень: матеріали XIX Міжнар. наук.-практ. конф.*, м. Луцьк, 13-14 травн. 2025 р. Луцьк : ВНУ ім. Лесі Українки, 2025. С. 799-801.
2. Глухов О.В., Кравчук О.О., Левченко Є.В., Грицунов О.В., Ануфрієв В.В. Фізика напівпровідників. Частина 1. Основи фізики напівпровідників: Навчальний посібник для студентів ЗВО. Харків: ХНУРЕ, 2023. 110 с.
3. Sze S.M., Ng K.K. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, 2021. 944 p.
4. Yu P.Y., Cardona M. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. Springer, 2010. 778 p.
5. Haug H., Koch S. W. *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*. World Scientific, 2009. 453 p.
6. Фреїк Д.М., Чобанюк В.М., Готра З.Ю. Фізика процесів у напівпровідниках та елементах електроніки : курс лекцій. Івано-Франківськ : Видавництво Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2010. 263 с.
7. Третяк О.В., Лозовський В.З. Основи фізики напівпровідників: Підручник: У 2 т. Київ: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2007. 338 с.
8. Streetman B.G., Banerjee S.K. *Solid State Electronic Devices*. Pearson, 2015. 624 p.
9. Rudolph P. *Fundamentals of Bridgman Crystal Growth*. Berlin: Springer, 2014. 530 p.
10. Capper P. (Ed.) *Bulk Crystal Growth of Electronic Materials*. Chichester: Wiley, 2005. 456 p.
11. James F. *Semiconductor Materials Processing*. New York: McGraw-Hill, 1992. 384 p.

12. Henry J. Properties and Growth of II–VI Semiconductors. London: Academic Press, 2001. 428 p
13. Klingshirn C.F. Semiconductor Optics : Graduate Texts in Physics. Berlin : Heidelberg : Springer, 2012. 849 p.
14. Fox M. Optical Properties of Solids. Oxford : Oxford University Press, 2010. 360 p.
15. Bube R. H. Photoelectronic Properties of Semiconductors. Cambridge : Cambridge University Press, 1992. 572 p.
16. Sze S. M., Ng K. K. Physics of Semiconductor Devices. 3rd ed. Hoboken : Wiley, 2007. 815 p.
17. Blood P., Orton J. The Electrical Characterization of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States. London : Academic Press, 1992. 351 p.
18. Abkowitz M. Disorder and optical absorption in semiconductors. J. Non-Cryst. Solids. 1989. Vol. 114. P. 1–15.
19. O'Donnell K. P., Woggon U. Optical transitions in disordered semiconductors. Berlin: Springer, 1998.
20. Кудря С.О. Нетрадиційні та відновлювані джерела енергії. Підручник. Київ: Національний технічний університет України «КПІ», 2012. 495 с.
21. Bozhko V.V., Novosad A.V., Davidyuk G.E., Kozer V.R., Parasyuk O.V., Vainorius N., Sakavicius A., Janonis V., Kazukauskas V. CuInS₂-ZnIn₂S₄ solid solutions: Growth, physical and photo-electrical properties. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2014. Vol. 604, № 1. P. 164–173.
22. Bozhko V.V., Novosad A.V., Davidyuk G.E., Kozer V.R., Parasyuk O.V., Vainorius N., Sakavičius A., Janonis V., Kažukauskas V. Solid-state solutions of copper indium disulfide and zinc indium tetrasulfide: Growth, crystallography and opto-electronic properties. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2014. Vol. 24. P. 231–236.
23. Bozhko V.V., Novosad A.V., Parasyuk O.V., Vainorius N., Vertelis V., Nekrošius A., and Kažukauskas V. Enhanced persistent photoconduction in CuInS₂–ZnIn₂S₄ alloys single crystals and processes of its relaxation. *Molecular Crystals and*

Liquid Crystals. 2016. Vol. 627. P. 153–162.

24. Bozhko V.V., Novosad A.V., Parasyuk O.V., Vainorius N., Vertelis V., Nekrošius A., Kažukauskas V. Photoconductivity relaxation processes in $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ solid solutions. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015. Vol. 39. P. 665–670.

25. Bozhko V.V., Novosad A.V., Parasyuk O.V., Khyzhun O.Y., Vainorius N., Nekrošius A., Vertelis V., Kažukauskas V. Electrical properties and electronic structure of $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$ and $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ single crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2015. Vol. 82. P. 42–49.

26. Новосад О.В., Федосов С.А., Божко В.В. Вольт-амперні характеристики поверхнево-бар'єрних структур $\text{In/CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$. *Наукові нотатки*. 2020. № 69. С. 63–67.

27. Wagner S. Defect physics of the CuInSe_2 chalcopyrite semiconductor *Top. Appl. Phys.* 1997. Vol. 17. P. 171–176.

28. Новосад О.В. Електричні, фотоелектричні та оптичні властивості монокристалів $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$ та $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ та бар'єрних структур на їх основі : дис. ... канд. фіз.-мат. наук : 01.04.10. Київ, 2016. 149 с.

29. Zhang G., Yu J., Zhang Q.J. A mini-review on ZnIn_2S_4 -based photocatalysts for energy and environmental application. *Green Energy & Environment*. 2020. Vol. 5, № 3. P. 381–398.

30. Giri R.K., et al. First-principle insights and experimental investigations of the electronic and optical properties of CuInS_2 single crystals. *RSC Advances*. 2023.

31. Electrical and photoelectrical properties of $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ solid solutions / V. V. Bozhko, A. V. Novosad, G. E. Davidyuk, V. R. Kozar, O. V. Parasyuk, N. Vainorius, V. Janonis, A. Sakavičius, V. Kažukauskas // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Vol. 553. – P. 48–52.

32. Tang M., et al. Strategies of ZnIn_2S_4 -based photocatalysts for enhanced hydrogen evolution. *Frontiers in Chemistry*. 2022. Vol. 10. Article 959414.

33. Bai X., et al. Optical properties, synthesis, and potential applications of luminescent Cu-based ternary compounds. *Nanomaterials*. 2019. Vol. 9, № 1. P. 85.

34. Novosad O.V., Bozhko V.V., Kityk I.V., Vertelis V., Photoelectrical and piezooptical properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ solid solutions. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. 2015. Vol. 12. P. 53–62.