

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

**Кафедра експериментальної фізики,  
інформаційних та освітніх технологій**

**СЕРСЬКИЙ ЮРІЙ ВАСИЛЬОВИЧ**

**КОНЦЕНТРАЦІЙНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ПИТОМОЇ  
ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ  
СИСТЕМИ  $\text{CuGaS}_2\text{-CdS}$**

Спеціальність: 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

Освітньо-професійна програма «Прикладна фізика»

Робота на здобуття освітнього ступеня «Магістр»

Науковий керівник:

**КЕВШИН АНДРІЙ ГРИГОРОВИЧ,**  
кандидат фізико-математичних наук, доцент

РЕКОМЕНДОВАНО ДО ЗАХИСТУ

Протокол № \_\_\_\_\_

засідання кафедри експериментальної  
фізики та інформаційно-вимірювальних  
технологій

від \_\_\_\_\_ 2025 р.

**ЛУЦЬК – 2025**

## ЗМІСТ

|                                                                                                                               |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>ВСТУП.....</b>                                                                                                             | <b>3</b>  |
| <b>РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ СИСТЕМИ CuGaS<sub>2</sub>–CdS</b>                                 | <b>6</b>  |
| 1.1. Характеристика сполук CuGaS <sub>2</sub> та CdS: кристалічна структура, зонна будова, фізико-хімічні властивості.        | 6         |
| 1.2. Особливості утворення твердих розчинів у системі CuGaS <sub>2</sub> –CdS.                                                | 12        |
| 1.3. Теоретичні основи електропровідності напівпровідників: механізми перенесення заряду, вплив дефектів кристалічної ґратки. | 14        |
| <b>РОЗДІЛ 2. ДОСЛІДЖЕННЯ ПИТОМОЇ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СИСТЕМ</b>                            | <b>19</b> |
| 2.1. Концентраційна залежність питомої електропровідності твердих розчинів.                                                   | 19        |
| 2.2. Температурні залежності електропровідності.                                                                              | 21        |
| 2.3. Вплив структурних дефектів і мікроструктури на електропровідність твердих розчинів.                                      | 23        |
| <b>РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ МАТЕРІАЛІВ, МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ</b>                 | <b>26</b> |
| 3.1. Синтез та підготовка досліджуваних зразків до вимірювання.                                                               | 26        |
| 3.2. Дослідження температурних залежностей зразків.                                                                           | 27        |
| 3.3. Результати експериментальних досліджень.                                                                                 | 28        |
| <b>ВИСНОВКИ</b>                                                                                                               | <b>39</b> |
| <b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b>                                                                                             | <b>41</b> |
| <b>АНОТАЦІЯ</b>                                                                                                               | <b>46</b> |

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Сучасна наука та промисловість перебувають у постійному пошуку нових матеріалів із заданими електрофізичними та оптичними властивостями для застосування у високотехнологічних приладах. Напівпровідникові системи на основі  $\text{CuGaS}_2$  та  $\text{CdS}$  належать до числа перспективних матеріалів завдяки їхній прямій забороненій зоні та стабільним електричним і оптичним характеристикам. Поєднання властивостей цих матеріалів дозволяє створювати твердотільні розчини з регульованими параметрами, що особливо важливо для тонкоплівкових сонячних елементів, фотодетекторів, люмінофорів, світлодіодів та лазерів.

Вивчення твердих розчинів системи  $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$  має особливе значення, оскільки забезпечує можливість контролю ширини забороненої зони, типу провідності та питомої електропровідності шляхом варіювання складу. Це відкриває перспективи для оптимізації характеристик напівпровідникових пристроїв, підвищення їх ефективності та стабільності у реальних експлуатаційних умовах. Крім того, наявність двох структурних модифікацій  $\text{CdS}$  (вюрцит і сфалерит) ускладнює і водночас розширює можливості керування фізико-хімічними властивостями твердих розчинів, що дозволяє реалізувати матеріали з заданими функціональними властивостями.

Актуальність досліджень підсилюється зростаючою потребою у високоефективних та екологічно безпечних фотоелектронних матеріалах, особливо у контексті розвитку відновлюваної енергетики та сучасної оптоелектроніки. Оптимізація складу твердих розчинів системи  $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$  дозволяє одночасно підвищити фотостабільність, електропровідність і контрольованість структурних дефектів, що є критичним для виробництва високоякісних сонячних елементів нового покоління.

Отже, дослідження фізичних властивостей твердих розчинів системи  $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$  є науково обґрунтованим і технологічно важливим напрямом, який сприяє розвитку матеріалознавства напівпровідникових систем і розширенню спектру їх практичного застосування в сучасній оптоелектроніці та енергетиці.

**Об’єкт дослідження** – тверді розчини системи  $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$ , їх структура та електрофізичні властивості.

**Предмет дослідження** – вплив складу, структурних дефектів і температури на питомі електропровідність та механізми переносу заряду в твердих розчинах системи  $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$ .

**Метою роботи** є встановлення закономірностей зміни питомої електропровідності твердих розчинів системи  $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$  залежно від складу та температури, а також визначення ролі структурних дефектів у формуванні електричних властивостей.

Для досягнення поставленої мети вирішено **наступні завдання**:

1. Провести аналіз літературних даних щодо кристалічної структури, зонної будови та фізико-хімічних властивостей  $\text{CuGaS}_2$  та  $\text{CdS}$ .
2. Дослідити особливості утворення твердих розчинів у системі  $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$  та визначити області структурної однорідності.
3. Вивчити теоретичні основи електропровідності напівпровідників, механізми перенесення заряду та вплив дефектів кристалічної решітки.
4. Підготувати зразки твердих розчинів різного складу для проведення експериментальних досліджень.
5. Встановити концентраційні та температурні залежності питомої електропровідності досліджуваних систем.
6. Виявити вплив структурних дефектів і мікроструктури на електропровідність і механізми переносу заряду.

**Наукова новизна роботи полягає у:**

встановленні залежності питомої електропровідності твердих розчинів системи  $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$  від складу та температури;

виявленні ролі структурних дефектів і потенційних бар’єрів на межах зерен у формуванні електропровідності полікристалічних зразків;

теоретичному обґрунтуванні бар’єрного механізму провідності для систем із малим вмістом  $\text{CdS}$  (до 50 мол.%) та визначенні енергії активації провідності, пов’язаної з міжзерновими бар’єрами.

**Практичне значення роботи** полягає у тому, що отримані результати дозволяють оптимізувати склад твердих розчинів  $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$  для підвищення ефективності фотопровідних приладів, сонячних елементів, фотодетекторів та світлодіодів. Вони також можуть бути використані для вдосконалення технологій виготовлення тонкоплівкових напівпровідників та як база для подальших досліджень нових напівпровідникових систем із регульованими електрофізичними та оптичними властивостями.

**Особистий внесок здобувача.** Підготовка зразків до вимірювань, участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка результатів експерименту та оформлення наукової роботи.

**Структура магістерської роботи.** Магістерська робота складається з вступу, трьох розділів, загальних висновків та списку використаних джерел.

**Апробація результатів.** Основні результати роботи були представлені на Всеукраїнській науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасна освіта та наука Волині».

## РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ СИСТЕМИ $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$

### 1.1. Характеристика сполук $\text{CuGaS}_2$ та $\text{CdS}$ : кристалічна структура, зонна будова, фізико-хімічні властивості.

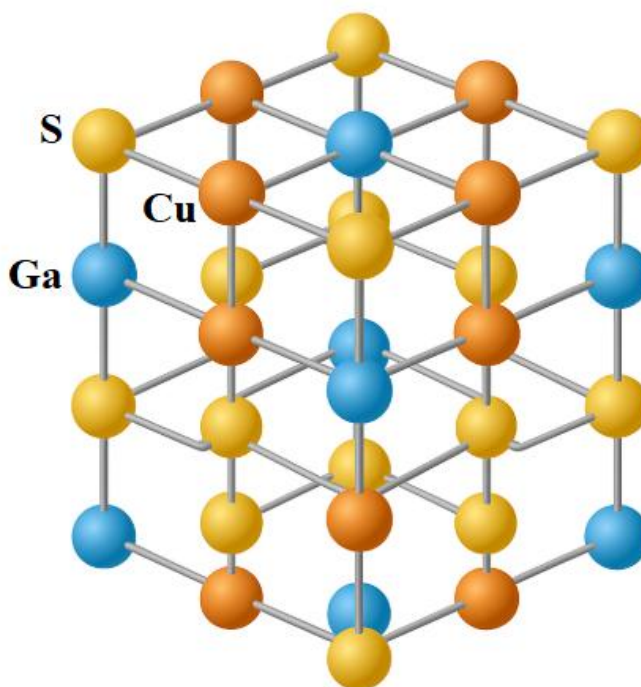
Дослідження напівпровідників, що утворюються на основі сполук I–III–VI<sub>2</sub> та II–VI, мають багаторічну історію, адже ці матеріали виявилися надзвичайно перспективними завдяки своїм оптичним та електричним характеристикам. Вони знайшли застосування у сонячних елементах, фотодетекторах та в галузі нелінійної оптики. Серед найбільш вивчених представників цієї групи –  $\text{CuGaS}_2$  та  $\text{CdS}$ , які поєднують придатну ширину забороненої зони, стабільність під дією світла та можливість формувати ефективні гетероструктури.

Одні з перших ґрунтовних робіт, присвячених  $\text{CuGaS}_2$ , стосувалися вивчення його електричних параметрів: концентрації носіїв заряду та особливостей іонізації акцепторних домішок [1]. Подальші експериментальні дослідження показали, як змінюються тетрагональні спотворення та розщеплення кристалічного поля залежно від температури, що дозволило оцінити стабільність кристалічної структури [2].

Згодом розвиток методів *ab initio* суттєво розширив можливості аналізу цього матеріалу. Було отримано дані щодо його вібраційних та діелектричних властивостей [3], а також уточнено енергетичну зонну діаграму та характеристики оптичного поглинання [4]. Ці результати підтвердили, що  $\text{CuGaS}_2$  має пряму заборонену зону з енергією приблизно 2,4–2,5 еВ.

Сучасний науковий інтерес значною мірою зосереджується на гетероструктурах, де  $\text{CuGaS}_2$  виступає одним з ключових компонентів. Зокрема, у роботі [5] розглянуто особливості вирівнювання енергетичних зон на межі з такими матеріалами, як  $\text{ZnSe}$  та  $\text{CuAlSe}_2$ , що відкриває можливості для підвищення ефективності перетворення сонячної енергії.

$\text{CuGaS}_2$  належить до групи халькопіритів – тернарних сполук, що є структурними аналогами бінарних напівпровідників на кшталт  $\text{ZnS}$ . Його кристалічна решітка характеризується тетрагональною симетрією (просторова група  $I4_2d$ ), як подано на рис. 1.1. По суті, це впорядкована надструктура кубічної решітки сфалериту, де місця атомів цинку зайняті впорядкованими позиціями міді та галію. Такий структурний порядок спричиняє подвоєння періоду уздовж осі  $c$ , що й зумовлює анізотропні властивості  $\text{CuGaS}_2$ . Через відхід від кубічної симетрії матеріал проявляє анізотропію, зокрема в оптичних параметрах.



**Рис. 1.1.** Кристалічна ґратка сполуки  $\text{CuGaS}_2$ .

Сполука  $\text{CuGaS}_2$  належить до прямозонних напівпровідників із шириною забороненої зони близько 2,43 eV, що відповідає ділянці зеленого випромінювання. Така енергетична структура забезпечує інтенсивне поглинання у видимому спектрі та виражену фотолюмінесценцію, тому  $\text{CuGaS}_2$  часто розглядають як перспективний матеріал для світлодіодних та лазерних структур, що працюють у видимій області. Окрім того, завдяки характерним для халькопіритів анізотропним оптичним властивостям, цей матеріал застосовують і в нелінійній оптиці – зокрема, у процесах частотного перетворення та генерації

гармонік. У сучасних роботах також описано вплив дефектів типу  $V_{Cu}$  та  $Ga_{Cu}$  на рівні рекомбінації та ефективність фотолюмінесценції, що дозволяє краще контролювати параметри кристалів і тонких плівок під час їх вирощування.

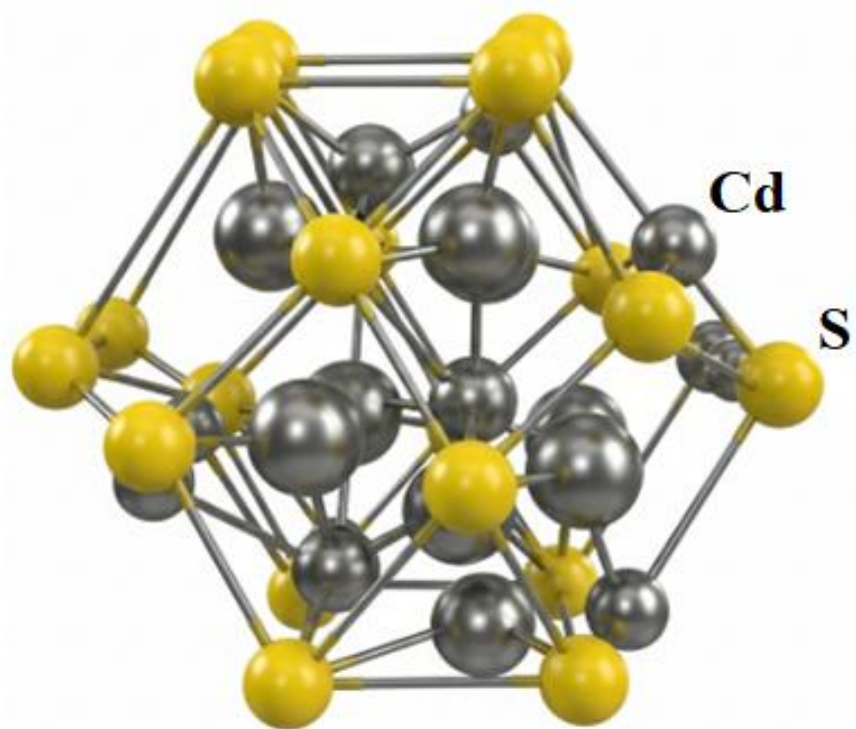
CdS – один із найдавніше досліджуваних напівпровідників групи II–VI, інтерес до якого не слабшає вже понад п'ятдесят років. Це прямозонний матеріал із шириною забороненої зони приблизно 2,42 еВ, що й визначає його характерне жовтувате забарвлення. Оглядові праці останніх років [6] узагальнюють відомості щодо його поліморфізму (кубічна та гексагональна модифікації), екситонних переходів, теплопровідності, електронної рухливості та стабільності кристалічних ґраток за різних умов синтезу. Наявність добре виражених екситонних ліній у спектрах поглинання та фотолюмінесценції багато років робить CdS зручним матеріалом для фундаментальних досліджень взаємодії світла з напівпровідниковими кристалами.

Особливу роль CdS відіграє у технологіях сонячної енергетики: його використовують як буферний шар у тонкоплівкових сонячних елементах на основі CdTe та  $Cu(In,Ga)Se_2$  [7]. Серед ключових причин – висока прозорість в області видимого світла, добре узгодження параметрів ґратки з багатьма напівпровідниковими матеріалами, а також стабільність р–n переходу. Водночас у літературі регулярно наголошують на проблемах токсичності кадмію та можливих ефектах фотодеградації за тривалого опромінення, що стимулює пошук екологічно безпечніших аналогів. Попри ці виклики, CdS і надалі залишається базовим матеріалом для фотодетекторів, люмінофорів, лазерних структур, а також для різних типів сенсорів, включно з газочутливими елементами.

CdS характеризується двома основними кристалічними модифікаціями. Найпоширеніша – фаза вюрциту з гексагональною симетрією (P6<sub>3</sub>mc) (рис. 1.2). Саме вона зазвичай утворюється під час росту монокристалів та тонких плівок у стандартних умовах. Інша модифікація – кубічна структура типу сфалериту – формується переважно при високих температурах або за умов швидкого

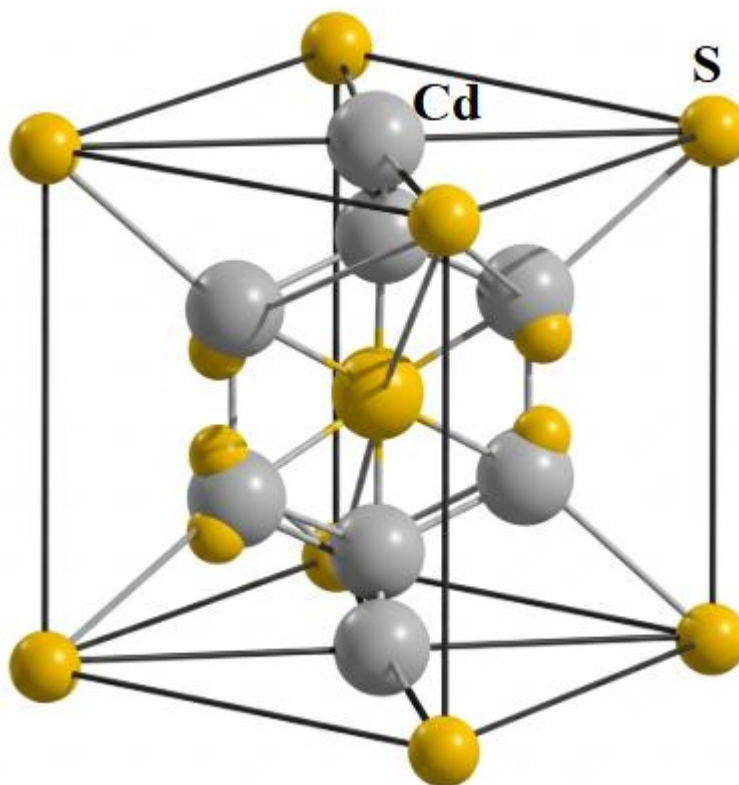


осадження, проте є термодинамічно менш стійкою. Перехід між цими фазами супроводжується зміною оптичних і механічних характеристик матеріалу, тому контроль поліморфізму є одним із ключових завдань технології синтезу CdS.



**Рис. 1.2.** Кристалічна структура CdS у вигляді вюрциту.

Сфалерит, що має кубічну симетрію ( $F4\bar{3}m$ ) (рис. 1.3). Ця фаза є метастабільною і може бути отримана за певних умов синтезу. Наявність двох поліморфних форм дозволяє модифікувати властивості матеріалу, контролюючи умови його отримання. Перехід між фазами відбувається при температурі близько 450 °C, що є важливим фактором у процесах високотемпературного синтезу.



**Рис. 1.3.** Кристалічна структура CdS у вигляді сфалериту.

CdS належить до прямих напівпровідників, і саме це визначає його характерні оптичні властивості [8]. У гексагональній модифікації (вюрцит) ширина забороненої зони становить приблизно 2,42 еВ, тоді як у кубічній (сфалерит) вона дещо менша – близько 2,37 еВ. Обидва значення відповідають зеленій області спектра. Для CdS дуже типовим є різко виражений край поглинання, завдяки чому цей матеріал часто застосовують як селективний оптичний фільтр або світлочутливий елемент у фотодетекторах. Його фотолюмінесценція вивчається вже багато десятиліть: спектри випромінювання чутливо реагують на наявність різних дефектів, які створюють у забороненій зоні локалізовані стани й істотно змінюють механізми рекомбінації.

Електричні характеристики  $\text{CuGaS}_2$  та CdS суттєво відрізняються, хоча обидві сполуки мають подібні енергетичні діапазони оптичного поглинання. Зазвичай  $\text{CuGaS}_2$  проявляє р-тип провідності, що робить його зручним матеріалом для створення гетеропереходів різної складності. Навпаки, CdS здебільшого має n-тип провідності та вже давно використовується як буферний

шар у тонкоплівкових сонячних елементах. Найпоширеніші конструкції – на основі CdTe або CIGS ( $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ), де саме CdS забезпечує стабільний перехід між буферним шаром та абсорбером p-типу. Важливо, що якість межі CdS/абсорбер істотно впливає на квантову ефективність та вихідні параметри сонячних елементів.

У питаннях хімічної стабільності обидва матеріали виявляють себе доволі надійно за нормальних умов. Проте CdS містить кадмій, токсичність якого добре відома, тому під час синтезу та експлуатації виробів на його основі діють суворі інструкції щодо безпеки. У випадку  $\text{CuGaS}_2$  таких жорстких обмежень немає, хоча і з ним працюють у захисному середовищі, що характерно для більшості сполук цього класу. Для CdS особливо важливими є питання фотостійкості, оскільки тривале опромінення може спричинити часткову фотодеградацію поверхневих шарів, зміну концентрації дефектів і, відповідно, зміну оптичних параметрів.

Щодо практичного застосування, то  $\text{CuGaS}_2$  посідає своє місце серед матеріалів для світлодіодів зеленого діапазону, фотодетекторів видимого світла та лазерних компонентів. Він також розглядається як перспективна платформа для нелінійно-оптичних елементів, оскільки кристалічна анізотропія сприяє ефективному перетворенню частоти. CdS, у свою чергу, зберігає статус одного з ключових матеріалів для буферних шарів у фотогальванічних структурах та продовжує використовуватися у фоторезисторах і люмінофорах. Його фотопровідність добре вивчена й дозволяє створювати надійні сенсорні системи для широкого спектра застосувань [9].

Попри схожі енергетичні характеристики,  $\text{CuGaS}_2$  та CdS виконують у технологічних схемах зовсім різні функції, що пов'язано з відмінностями у провідності, дефектній структурі, токсичності та сумісності з іншими матеріалами. Саме ці властивості визначають їх місце у сучасних фотонних та оптоелектронних приладах. У таблиці 1.1 наведено порівняння ключових параметрів, що дозволяє наочно оцінити відмінності між цими двома напівпровідниками.

Таблиця 1.1. Порівняння  $\text{CuGaS}_2$  та  $\text{CdS}$ 

| Властивість             | $\text{CuGaS}_2$                           | $\text{CdS}$                                  |
|-------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Тип решітки             | Тетрагональна (халькопірит)                | Гексагональна (вюрцит) або кубічна (сфалерит) |
| $E_g$ (заборонена зона) | $\sim 2,4\text{--}2,5$ еВ                  | $\sim 2,42$ еВ                                |
| Оптичні властивості     | Висока термо- та хімічна стабільність      | Стійкий, але схильний до фотодеградації       |
| Використання            | Сонячні елементи, нелінійна оптика, лазери | Світлодіоди, фотодетектори, люмінофори        |

Узагальнюючи наукові дані, можна виділити відмінності та спільні риси обох матеріалів.  $\text{CuGaS}_2$  характеризується складнішою кристалічною структурою (халькопірит, тетрагональна ґратка), тоді як  $\text{CdS}$  має простіші поліморфні модифікації (гексагональна та кубічна). Обидві сполуки належать до прямих напівпровідників із близькою шириною забороненої зони ( $\sim 2,4\text{--}2,5$  еВ), однак їх застосування різняться:  $\text{CuGaS}_2$  орієнтований переважно на фотовольтаїку та нелінійну оптику, тоді як  $\text{CdS}$  є універсальним матеріалом для буферних шарів, фотодетекторів і люмінофорів.

Таким чином, аналіз літератури свідчить про сталий інтерес до вивчення фізико-хімічних властивостей  $\text{CuGaS}_2$  та  $\text{CdS}$ . Сучасні дослідження зосереджені на оптимізації цих матеріалів для використання у високоефективних сонячних елементах та оптоелектронних пристроях.

## 1.2. Особливості утворення твердих розчинів у системі $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$ .

Система  $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$  належить до халькогенідних матеріалів, для яких типовими є пряма заборонена зона та висока оптична активність. Саме через ці властивості такі сполуки активно розглядаються як перспективні кандидати для сонячних елементів та інших оптоелектронних пристроїв [10]. Процеси формування твердих розчинів у цій системі вивчалися за допомогою різних методів – від диференційно-термічного аналізу (DTA) до рентгеноструктурного аналізу (XRD) і дослідження мікроструктури за допомогою SEM. Сукупність цих

методів дала змогу з'ясувати основні закономірності структурних переходів та вплив складу на властивості матеріалу.

За наявними даними, при температурах близько 870 К формується так звана  $\gamma$ -фаза. Вона кристалізується у структурі типу цинкбленду та має широкий діапазон гомогенності. Для цієї фази характерна кубічна симетрія та статистичний розподіл катіонів у підґратці. Зі збільшенням умісту CdS у твердому розчині відбуваються зміни енергетичної структури: зокрема, спостерігається зменшення ширини забороненої зони, змінюється характер носіїв заряду, а також може змінюватися електрична провідність. Подібні зміни пов'язані з тим, що кадмій, який має інший іонний радіус та іншу електронну конфігурацію порівняно з Cu та Ga, впливає на стан кристалічної решітки.

Окремого значення набуває той факт, що тверді розчини в системі  $\text{CuGaS}_2$ –CdS здатні впливати на фотокаталітичну активність матеріалу. Є роботи, де описано їхню ефективність у реакціях редукції  $\text{CO}_2$  під дією видимого світла, що відкриває можливості для застосування таких матеріалів у галузях газоочищення або створення каталітичних систем нового типу.

Механізм утворення твердих розчинів між цими двома компонентами ґрунтується на заміщенні атомів у катіонній підґратці: пари атомів Cu і Ga можуть бути заміщені кадмієм. Тетраедрична координація та близькі параметри решіток  $\text{CuGaS}_2$  і CdS значно полегшують формування ізоморфних структур із регульованими властивостями. Завдяки цьому можна цілеспрямовано змінювати ширину забороненої зони, оптичну анізотропію, концентрацію дефектів або навіть стабільність енергетичних рівнів екситонів.

Додаткової складності системі надає існування двох поліморфних форм CdS – вюрциту та сфалериту [11]. Вибір тієї чи іншої модифікації залежить від умов синтезу: температури, тиску, методу вирощування та співвідношення компонентів. При малих концентраціях CdS структура твердого розчину зазвичай зберігає риси халькопіриту  $\text{CuGaS}_2$ . Проте зі збільшенням частки CdS відбувається поступовий перехід до інших структурних варіантів: спочатку до кубічного сфалериту, а при певних умовах – навіть до гексагонального вюрциту.

Це пояснюють тим, що введення кадмію порушує характерне для халькопіриту впорядкування катіонів, яке забезпечує тетрагональність та подвоєння періоду решітки.

Загалом повний ряд твердих розчинів у системі  $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$  можливий лише за певних температурно-концентраційних умов [12]. На основі багатьох експериментальних робіт виділяють дві області, у яких тверді розчини є структурно стабільними:

1. Халькопіритна область – відповідає низьким концентраціям  $\text{CdS}$ , де зберігається впорядкування катіонів і тетрагональна симетрія.
2. Сфалеритно-вюрцитна область – характерна для високих концентрацій  $\text{CdS}$ , де структура тяжіє до одного з поліморфів кадмій сульфід.

Окрім цього, сучасні дослідження показують, що фізичні властивості твердих розчинів  $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$  нелінійно залежать від складу: зміна ширини забороненої зони, концентрації точкових дефектів, діелектричної проникності та навіть фотостабільності може мати складний характер. Саме тому на сьогодні цю систему активно вивчають для створення матеріалів зі строго підібраними параметрами – як для сонячних елементів, так і для фотоніки та фотокаталізу.

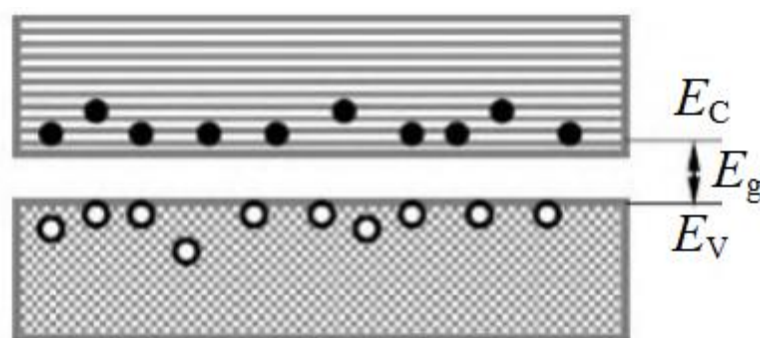
### **1.3. Теоретичні основи електропровідності напівпровідників: механізми перенесення заряду, вплив дефектів кристалічної ґратки.**

Електропровідність напівпровідників є одним із центральних понять фізики твердого тіла, оскільки саме вона визначає, як матеріал реагує на зовнішні впливи та яким чином у ньому можуть переміщуватися носії заряду. На відміну від металів, де струм забезпечують переважно вільні електрони, поведінка напівпровідників значно тонша і пояснюється зонною структурою. Згідно із зонною теорією, всі електрони в кристалі перебувають або у валентній зоні (EV), що відповідає за формування хімічних зв'язків, або в зоні провідності (EC), де частинки вже можуть вільно переміщуватися. Між цими зонами існує енергетична щілина – заборонена зона, ширина якої визначає електронні властивості матеріалу.

За абсолютного нуля температура ( $T = 0 \text{ K}$ ) валентна зона повністю зайнята, а зона провідності лишається порожньою, тому такий матеріал проявляє себе як майже ідеальний ізолятор. Проте зі зростанням температури частина електронів отримує додаткову енергію та «перестрибує» через енергетичну щілину, переходячи до зони провідності. У результаті формуються два типи носіїв заряду: електрони в ЕС з концентрацією  $n$  та дірки у валентній зоні з концентрацією  $p$ .

На практиці електропровідність напівпровідників визначається не лише температурою. Значну роль відіграють домішки, дефекти кристалічної решітки та навіть механічні напруження в матеріалі. Легування атомами-донорами або акцепторами дозволяє суттєво змінити співвідношення між концентраціями  $n$  та  $p$ , перетворюючи напівпровідник на  $n$ - або  $p$ -тип відповідно. Такі навмисно створені домішки формують додаткові енергетичні рівні всередині забороненої зони, що полегшує іонізацію носіїв та зменшує енергетичні витрати на провідність.

Важливо також враховувати, що рухливість носіїв ( $\mu_n$  та  $\mu_p$ ) може змінюватися через розсіяння на фононах або на дефектах кристалу. У результаті загальна провідність визначається не тільки числом носіїв, але й тим, наскільки легко вони рухаються у структурі, що суттєво впливає на роботу електронних приладів.



**Рис. 1.4.** Енергетична діаграма напівпровідника при температурі абсолютного нуля ( $0 \text{ K}$ ). На рисунку зображено валентну зону ( $E_V$ ), заповнену електронами, зону провідності ( $E_C$ ), в якій електрони можуть проводити струм, а також заборонену зону ( $E_g$ ) – енергетичну щілину, яка розділяє ці зони.

У власному (нелегованому) напівпровіднику концентрації електронів та дірок однакові:  $n=p=n_i$ , де  $n_i$  – власна концентрація носіїв заряду [14]. Вона залежить від температури за експоненціальним законом:

$$n_i = \sqrt{N_C N_V} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right),$$

де  $N_C$  та  $N_V$  – ефективні густини станів у ЗП та ВЗ відповідно;  $E_g$  – ширина забороненої зони;  $k$  – стала Больцмана;  $T$  – абсолютна температура.

Загальна електропровідність ( $\sigma$ ) власного напівпровідника визначається як сума провідностей, що створюються електронами та дірками:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p),$$

де  $e$  – елементарний заряд, а  $\mu_n$  та  $\mu_p$  – рухливості електронів та дірок.

Домішкова (неосновна) провідність виникає внаслідок введення в кристал контрольованих домішок (легкування), які створюють додаткові енергетичні рівні у забороненій зоні, змінюючи концентрацію носіїв заряду. Це є найважливішим механізмом для інженерної зміни властивостей напівпровідників.

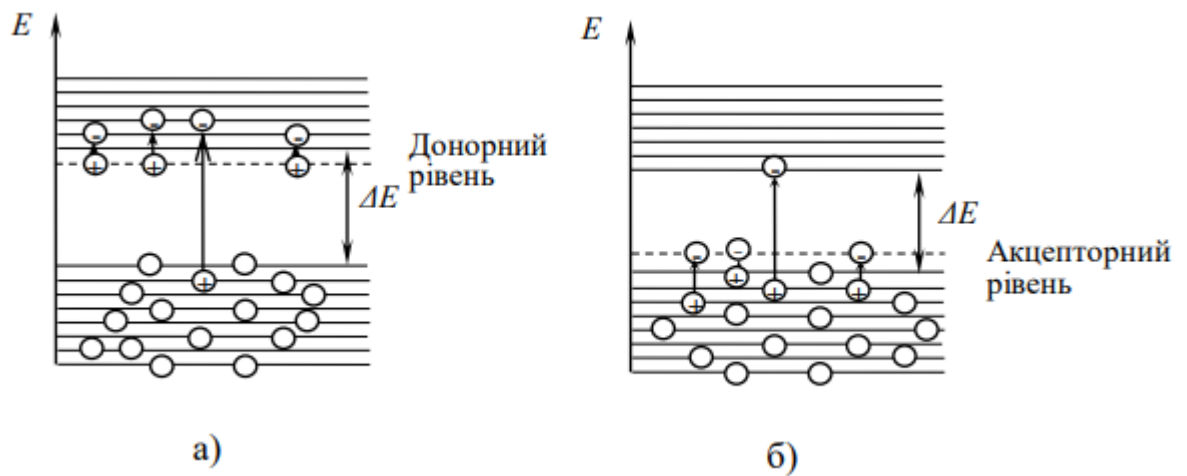
Легування донорними атомами (наприклад, фосфору у кремнію) створює донорні рівні  $E_d$  поблизу дна зони провідності (рис. 1.5). За кімнатної температури ці атоми легко віддають електрони, що переходить до ЗП. При цьому концентрація електронів  $n$  значно перевищує концентрацію дірок  $p$  ( $n \gg p$ ). Концентрація електронів у цьому випадку визначається формулою:

$$n \approx N_d^+ \approx N_d \exp\left(-\frac{E_d}{2kT}\right),$$

де  $N_d$  – концентрація донорних атомів.

Легування акцепторними атомами (наприклад, бору у кремнію) створює акцепторні рівні  $E_a$  поблизу верху валентної зони (рис. 1.5). Ці атоми захоплюють електрони з ВЗ, створюючи дірки. Концентрація дірок  $p$  значно перевищує концентрацію електронів  $n$  ( $p \gg n$ ).





**Рис. 1.5.** Донорний (а) та акцепторний (б) рівні в напівпровіднику [15].

Основні механізми перенесення заряду, що описують рух носіїв, є дрейф та дифузія.

Дрейфовий струм – рух носіїв заряду під дією зовнішнього електричного поля  $\vec{E}$ . Швидкість дрейфу  $v_{др}$  пропорційна силі поля:

$$v_{др} = \mu E.$$

Відповідний струм дрейфу  $J_{др}$  описується як:

$$J_{др} = e(n\mu_n + p\mu_p).$$

Дифузійний струм – рух носіїв, спричинений нерівномірним розподілом їхньої концентрації. Носії рухаються з області високої концентрації до області низької. Щільність дифузійного струму  $J_{диф}$  описується першим законом Фіка:

$$J_{диф} = e(D_n \nabla n - D_p \nabla p),$$

де  $D_n$  та  $D_p$  – коефіцієнти дифузії електронів та дірок. Рухливості та коефіцієнти дифузії пов'язані співвідношенням Ейнштейна:

$$D = \frac{\mu k T}{e}.$$

Дефекти кристалічної ґратки – це будь-які порушення ідеальної, періодичної структури. Вони відіграють ключову роль, впливаючи на ефективність перенесення заряду.

Дефекти, такі як точкові дефекти (вакансії, міжвузлові атоми, домішки) та лінійні дефекти (дислокації), порушують ідеальну періодичність кристала [16].

Це призводить до розсіювання електронів та дірок, що зменшує їхню рухливість ( $\mu$ ) і, як наслідок, провідність. Внесок розсіювання на дефектах враховується у виразі для рухливості:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{\text{решітка}}} + \frac{1}{\mu_{\text{домішки}}},$$

де  $\mu_{\text{решітка}}$  – рухливість, обмежена розсіюванням на теплових коливаннях ґратки (фононах), а  $\mu_{\text{домішки}}$  – на іонізованих домішках та інших дефектах.

Дефекти, що не є типовими домішками (наприклад, вакансії), можуть створювати локалізовані енергетичні рівні у забороненій зоні, що є пастками для носіїв заряду. Це може як збільшувати (якщо рівні діють як донори чи акцептори), так і зменшувати концентрацію вільних носіїв, що зрештою впливає на провідність.

Дефекти можуть діяти як центри рекомбінації, де електрон і дірка зустрічаються і анігілюють. Цей процес зменшує концентрацію вільних носіїв заряду, особливо у прямозонних напівпровідниках.

## РОЗДІЛ 2. ДОСЛІДЖЕННЯ ПИТОМОЇ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СИСТЕМ

### 2.1. Концентраційна залежність питомої електропровідності твердих розчинів.

Вивчення того, як саме змінюється питома електропровідність  $\sigma$  твердих розчинів зі збільшенням або зменшенням частки компонентів, сьогодні є одним із ключових напрямів у фізиці твердого тіла та матеріалознавстві. Це пов'язано з тим, що електропровідність безпосередньо визначає працездатність матеріалів у різних електронних, оптоелектронних та енергетичних пристроях [17]. Зміна хімічного складу впливає і на концентрацію носіїв заряду, і на механізми їх переносу, і навіть на особливості зонної структури.

У класичному наближенні електропровідність описують співвідношенням

$$\sigma = qn\mu,$$

де  $n$  – концентрація носіїв,  $q$  – їхній заряд,  $\mu$  – рухливість. У твердих розчинах зміна складу змінює як густину електронних станів, так і ступінь локалізації носіїв, тому залежність  $\sigma(x)$  зазвичай не є лінійною.

За даними низки робіт [18; 19], на початкових концентраціях провідного компонента електрони здебільшого переміщуються між локалізованими центрами – так званий хопінговий перенос. Такий механізм характерний для сильно дефектних або структурно неупорядкованих систем. Коли ж частка провідної фази зростає, структура стає більш зв'язною, і можливий перехід до зонного механізму переносу. Перехід відбувається відповідно до критерію Мотта метал–ізоляторного переходу: при досягненні критичної концентрації носіїв  $n(c)$  хвильові функції електронів перекриваються, і з'являється металоподібна поведінка провідності.

У композитних та багатофазних матеріалах велике значення мають перколяційні ефекти. Коли концентрація провідної фази перевищує певну порогову величину  $x_c$ , у матеріалі формується безперервна мережа, здатна

переносити заряд. У цій області електропровідність описується степеневим законом:

$$\sigma \sim (x - x_c)^t,$$

де показник  $t$  визначається розмірністю системи та природою транспорту [20]. Таку поведінку чітко зафіксовано, зокрема, у халькогенідних системах Ag–Ge–Se [21] і в ряді оксидних композитів [22].

Окрім перколяційних явищ, літературні дані вказують на значний вплив дефектів, структурних спотворень і домішкових рівнів. Ізоелектронні заміщення, як у твердих розчинах CdS–ZnS, можуть змінювати ширину забороненої зони, що, своєю чергою, впливає на кількість термічно збуджених носіїв і формує складну залежність  $\sigma(x)$  [23]. У халькогенідних матеріалах на основі Cu–Ga–S або Cu–In–Se нерідко спостерігаються критичні точки складу, де провідність різко зростає на кілька порядків. Це може бути пов'язано як зі зміною типу домінуючих носіїв, так і з переходом від локалізованих до делокалізованих станів [24; 25].

Не менш важливим чинником є структурні переходи та ступінь фазової однорідності. У деяких системах навіть незначне відхилення від стехіометрії може кардинально змінити електронні властивості матеріалу. Зокрема, зростання кількості вакансій або міжвузлових дефектів часто призводить до зміни рухливості  $\mu$  та появи нових каналів переносу. Окрему роль відіграють напруження у кристалічній решітці, які виникають при змішуванні компонентів із різними параметрами ґратки: вони можуть як зменшувати провідність через додаткове розсіяння, так і збільшувати її, якщо створюються сприятливі умови для делокалізації електронів.

Отже, концентраційна залежність питомої електропровідності у твердих розчинах формується під впливом багатьох взаємопов'язаних процесів: локалізації носіїв, перколяційних ефектів, змін у зонній структурі, структурних переходів та дефектної підсистеми. Встановлення критичних концентрацій, у яких змінюється характер транспорту, має принципове значення як для фундаментальної фізики електронних процесів, так і для прикладних задач – від

оптимізації сонячних елементів до створення нових термоелектричних та сенсорних матеріалів.

## 2.2. Температурні залежності електропровідності.

Дослідження того, як змінюється питома електропровідність  $\sigma(T)$  із температурою, є одним із базових методів аналізу електронних властивостей твердих розчинів. Такий підхід дозволяє не лише встановити механізм переносу заряду, а й визначити, які саме носії – електрони чи дірки – відіграють провідну роль. Оскільки тверді розчини поєднують у собі риси впорядкованих кристалічних структур і систем, насичених дефектами, їх поведінка при зміні температури часто виявляється значно складнішою, ніж у чистих напівпровідниках. Це проявляється, зокрема, у чергуванні температурних областей із різними законами провідності.

У класичному наближенні температурна зміна  $\sigma(T)$  у напівпровідникових матеріалах описується співвідношенням

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{kT}},$$

де  $E_a$  – енергія активації, яка визначається іонізацією домішкових центрів або переходом носіїв із локалізованих станів до зон провідності чи валентної зони [26]. Подібний характер залежності зазвичай спостерігається за достатньо високих температур, коли транспортабельні носії формуються за рахунок термічного збудження.

У матеріалах із помітною кількістю структурних дефектів, нерівномірним розподілом потенціалів та енергетичною неупорядкованістю з'являються передумови для хопінгової провідності [27]. У такому разі залежність  $\sigma(T)$  часто підпорядковується виразу

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^4},$$

що відповідає тунельному переносу електронів між локалізованими станами Мотта. Подібна поведінка характерна для багатьох халькогенідних матеріалів, особливо в області низьких температур.

За результатами численних експериментальних досліджень видно, що температурна залежність  $\sigma(T)$  у твердих розчинах практично ніколи не є однорідною. Наприклад, у матеріалах на основі Ge–Se, As–S чи Cu–In–Se у низькотемпературній області (близько 77–200 K) домінує хопінговий перенос, тоді як при подальшому нагріванні провідність переходить до активаційного режиму [21]. Такі зміни пов’язані з тим, що в різних температурних інтервалах активуються різні механізми електропереносу.

У системах із частковою заміною катіонів (наприклад, Zn у CdS чи Ga у CuInSe<sub>2</sub>) температура впливає не лише на концентрацію активованих носіїв, а й на тип провідності. У деяких інтервалах складу зафіксовано навіть інверсію типу носіїв – зміщення від n-типу до p-типу або навпаки, що відображається у характерній зміні нахилу кривої  $\sigma(T)$  [28]. Такі ефекти пов’язані з перебудовою домішкових рівнів, локальними змінами потенціального ландшафту та зміною ефективних мас носіїв.

У змішаних оксидних та халькогенідних матеріалах нерідко виявляють і температури, поблизу яких відбувається підлаштований перехід від локалізованого до зонного переносу – аналог переходу «метал–ізолятор» для неупорядкованих систем [20]. В окремих випадках такі переходи супроводжуються різким зменшенням енергії активації та змінами у характері температурної залежності рухливості  $\mu(T)$ .

Сучасні підходи до дослідження температурних залежностей електропровідності включають поєднання точних експериментальних вимірювань (зокрема, чотирьохзондового методу та холлівської характеристики) із чисельним моделюванням та аналізом дефектної структури. У працях [22; 29] зазначено, що у багатьох халькогенідних твердих розчинах конкуренція між електронним та іонним внесками в загальну провідність суттєво залежить від температури. Високі температури сприяють активації іонного переміщення, тоді як за низьких температур домінує електронний хопінговий перенос.

Таким чином, температурна залежність електропровідності  $\sigma(T)$  є надзвичайно інформативною характеристикою твердих розчинів. Вона дозволяє

простежити зміну механізмів переносу заряду, оцінити роль домішкових і дефектних рівнів, визначити критичні температури переходів та зробити висновки щодо домінуючого типу носіїв. Отримані результати мають як фундаментальне, так і прикладне значення – від розуміння природи електронних процесів до оптимізації складів матеріалів для сенсорів, термоелектричних елементів і фотонних пристроїв.

### **2.3. Вплив структурних дефектів і мікроструктури на електропровідність твердих розчинів.**

Структурні дефекти разом із особливостями мікроструктури відіграють визначальну роль у формуванні електричних характеристик твердих розчинів. Саме вони задають характер перенесення заряду, впливають на домінуючий тип носіїв та визначають величину питомої електропровідності. Для халькогенідних матеріалів, зокрема систем Cu–In–Se та Cu–Ga–S, дефектна підсистема формується внаслідок відхилень від стехіометричного складу, умов кристалізації, а також заміщення катіонів з різними радіусами або валентністю. Найчастіше в таких матеріалах зустрічаються вакансії катіонів, антисайтові дефекти, міжвузлові атоми, а також мікроструктурні неоднорідності, пов'язані з межами зерен і міжфазовими ділянками. Ці дефекти створюють у забороненій зоні донорні або акцепторні рівні різної глибини, які істотно впливають на положення рівня Фермі та визначають провідникові властивості.

Добре відомо, що в сполуках  $\text{CuInSe}_2$  або  $\text{CuGaS}_2$  навіть незначні зміни стехіометрії істотно впливають на кількість вакансій  $V_{\text{Cu}}$  і антисайтних дефектів  $\text{In}_{\text{Cu}}/\text{Ga}_{\text{Cu}}$ . Якщо матеріал синтезовано в умовах нестачі міді, утворюються вакансії катіонів, що поведуться як акцепторні центри та забезпечують p-тип провідності. За Cu-багатих умов зростає ймовірність формування антисайтних дефектів, які можуть спричиняти компенсацію носіїв заряду або навіть зміну типу провідності. Через це коливання співвідношення Cu/In чи Cu/Ga здатні викликати різкі зміни  $\sigma$ , які інколи трактують як перехід

між локалізованими та делокалізованими станами або прояв аналогів переходу метал–ізолятор [30; 31].

З мікроскопічного погляду характер транспорту визначається ступенем перекриття хвильових функцій дефектних центрів. За низької концентрації дефектів носії рухаються за рахунок хопінгового тунелювання між ізольованими локалізованими станами. Якщо ж концентрація дефектів збільшується або між ними посилюється взаємодія, формується дефектна підзона, у якій електрони чи дірки вже не локалізовані повністю. У результаті транспорт поступово переходить до зонного типу, що супроводжується помітним зростанням питомої електропровідності. У халькогенідних твердих розчинах, зокрема Cu–In–Se та Cu–Ga–S, описано існування критичних концентрацій, після яких  $\sigma$  зростає на кілька порядків через формування перколяційної мережі дефектів або зміну домінуючих носіїв [30; 31].

Вагомим фактором залишаються межі зерен. У полікристалічних та наноструктурованих матеріалах вони часто утворюють потенційні бар'єри, що сповільнюють рух носіїв, створюють пастки або збільшують ефективну активаційну енергію переносу. У гетерофазних системах, де провідні та менш провідні області чергуються, можливий перколяційний механізм: після досягнення певної частки провідної фази починає формуватися безперервна провідна мережа. Подібне явище зафіксовано в композиціях Cu<sub>2</sub>Se–CuInSe<sub>2</sub>, де наявність провідних областей Cu<sub>2</sub>Se приводила до різкого зростання  $\sigma$  більш ніж на два порядки [25].

Мікроструктура також визначає рухливість носіїв. У зразках з великими зернами концентрація розсіювальних центрів на межах є меншою, тому рухливість вища. У наноструктурованих зразках, навпаки, значний внесок у транспорт мають поверхневі дефекти та пастки, що особливо відчутно при низьких температурах. Проте кероване наноструктурування, термічна обробка й контрольований розподіл фаз дозволяють оптимізувати співвідношення локалізованих і делокалізованих станів, забезпечуючи стабільні електрофізичні властивості у широкому температурному інтервалі.



Для кількісного аналізу впливу дефектної структури застосовують цілу низку експериментальних методів: фотолюмінесцентну спектроскопію та оптичні методи—для виявлення глибоких рівнів; XPS—для аналізу поверхневих станів; TEM—для детального вивчення морфології зерен та фазових меж. Електричні параметри визначаються насамперед за допомогою вимірювань ефекту Холла та чотиризондових методик, що дає змогу оцінити концентрацію та рухливість носіїв і простежити характер залежності  $\sigma(T)$ . Поєднання цих підходів дозволяє встановити чіткі кореляції між мікроструктурними особливостями та електричними характеристиками матеріалу [32].

У підсумку можна стверджувати, що дефекти та мікроструктура не лише визначають величину електропровідності, а фактично формують весь механізм перенесення заряду. Сучасні дослідження свідчать, що дефект-інженерія, контроль фазової однорідності та морфології є ключем до цілеспрямованої модифікації електричних властивостей халькогенідних твердих розчинів. Ці підходи дозволяють стабілізувати потрібний тип провідності та створювати матеріали з прогнозованим поведінковим профілем для оптоелектронних, сенсорних і енергетичних застосувань [31; 33].

### **РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ МАТЕРІАЛІВ, МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ**

#### **3.1. Синтез та підготовка досліджуваних зразків до вимірювання.**

Зразки системи  $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$  готувалися нагріванням у вакуумних кварцових ампулах спресованих у таблетки у відповідних кількостях Cu, Ga, S і CdS. Швидкість нагрівання становила 10–15 К/год. При 1070 К ампули витримувалися 48 год і на протязі 24 год охолоджувалися до кімнатної температури. Зразки, які після цього режиму виявилися неоднорідними, додатково нагрівали до 1270 К і загартовували на повітрі. У вказаному інтервалі температур усі зразки знаходяться в твердому стані.

Для вивчення системи  $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$  було виготовлено сплави, які розміщалися через 5 мол.%. Синтез сплавів проводився із високочистих елементів (срібло 99.99 % і вище) у вакуумних кварцових контейнерах. Синтез відбувався у два етапи. Перший етап полягав у локальному нагріві ампули в муфельній печі у полум'ї киснево-газового пальника до повного зв'язування елементарної сировини. На другому етапі ампули переносились у однотонну піч із швидкістю 50 К/год нагрівали до 1420 К. При цій температурі проводилась витримка 72 год з подальшим повільним охолодженням (10 К/год) до 870 К і здійснювався відпал тривалістю 250 год. Зразки інтервалу 70–100 мол.% CdS після цього циклу синтезу були не розплавлені, тому для кращої гомогенізації, перетиралися в агатовій ступці, пресувалися у таблетки і піддавалися повторному нагріванню, використовуючи режим другого етапу синтезу при збільшеній витримці при 1420 К (2 год) і додатковому проміжному відпалі при 1170 К (10 год).

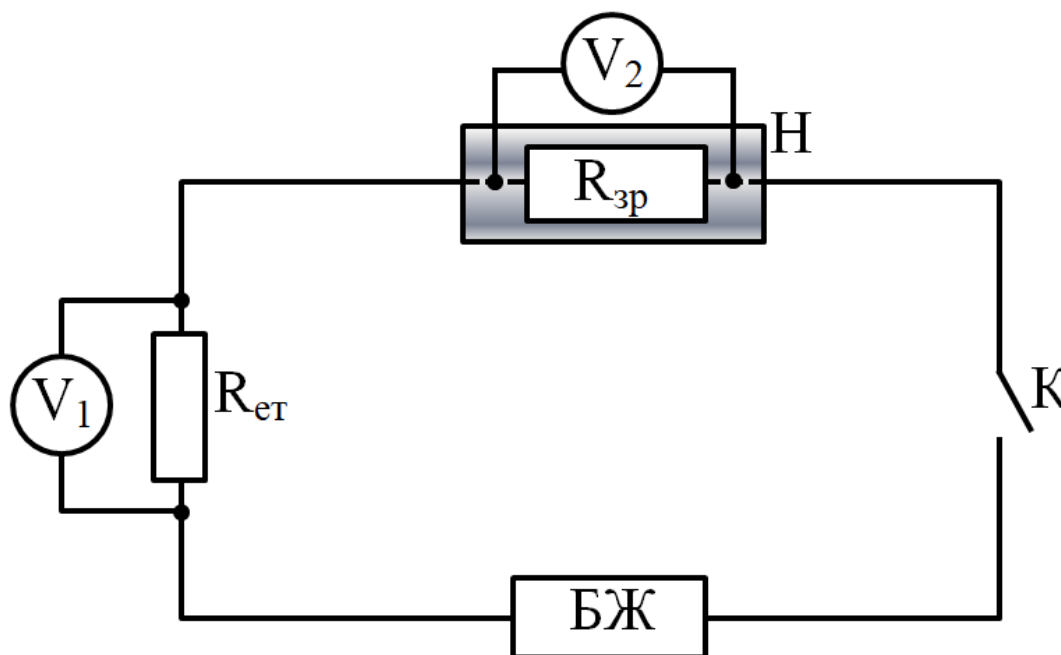
В роботі використовувались зразки з різним процентним вмістом CdS. Вони вирощувалися в великих кристалах у вигляді тонких пластинок товщиною 2–3 мм. Потім зразки механічно шліфувалися абразивним порошком,

полірувались кількома видами алмазної пасти. Перед вимірюванням кристали промивались у дистильованій воді і спирті.

При проведенні дослідів виготовлялися як зварні контакти, так і контакти методикою втирання на торці кристалу галій-індієвої евтектики. Омічність контактів в кожному окремому випадку перевірялась.

### 3.2. Дослідження температурних залежностей зразків.

Універсальна експериментальна установка, зображена на рис. 3.1, давала змогу досліджувати температурні залежності зразків, вольт-амперні характеристики досліджуваних зразків. При замкнутому ключі К знімали температурні залежності питомої електропровідності зразків системи  $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$ . На кристал подається постійна напруга від стабілізованого блоку живлення Б5-50 (БЖ) з регульованою напругою. Зразок знаходився у нагрівнику Н і спад напруги на ньому фіксувався за допомогою вольтметра В7-21А ( $V_2$ ). Для визначення сили струму в колі підбирали еталонний резистор  $R_{\text{ет}}$ , опір якого був близький до опору кристалу і вимірювався спад напруги на ньому за допомогою вольтметра В7-21А ( $V_1$ ).



**Рис. 3.1.** Експериментальна установка для дослідження температурних залежностей зразків системи  $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$ .

### 3.3. Результати експериментальних досліджень.

При електричних вимірюваннях використовувалися контакти, які приварювалися до поверхні зразків за допомогою електричної дуги. Омичність і лінійність вольт-амперної характеристики (ВАХ) таких контактів зберігалась в широкому інтервалі температур і прикладених до зразка напруг (рис. 3.2). Електричні вимірювання проводилися при невеликих напругах (до 6 В) на лінійних ділянках ВАХ.

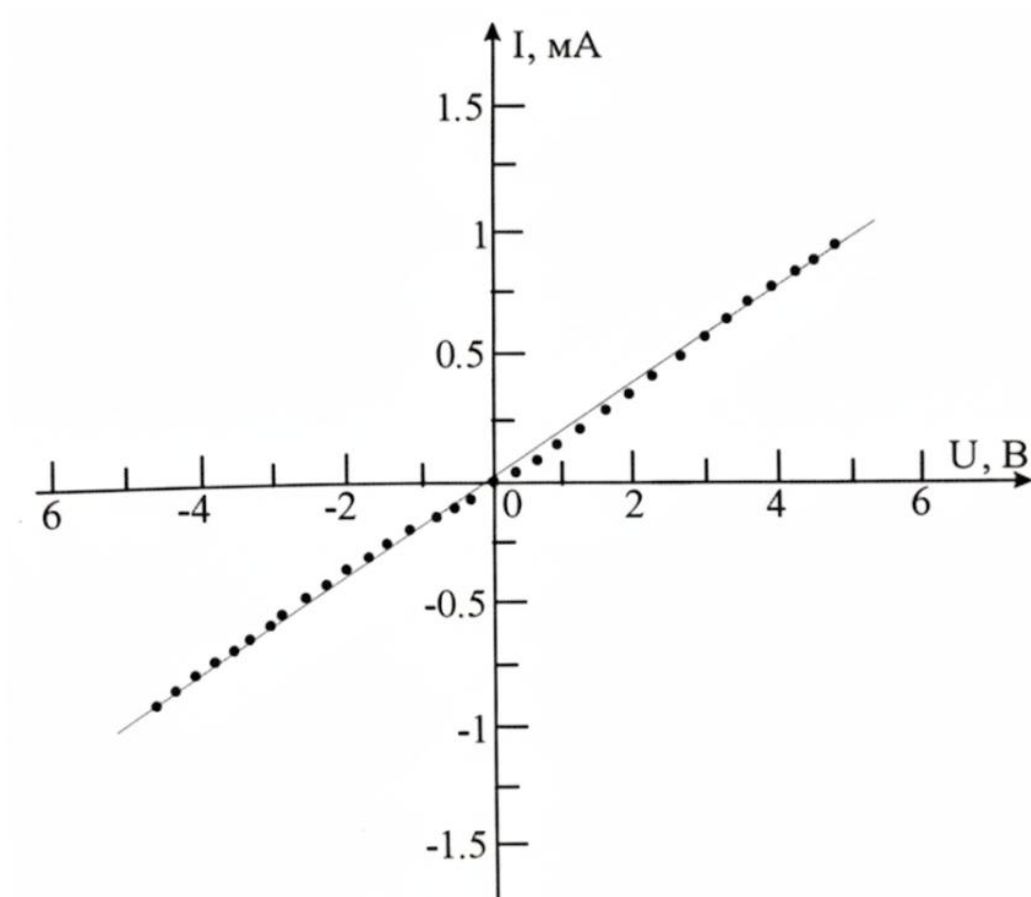
Одержані нами полікристалічні тверді розчини системи  $\text{CuGaS}_2\text{-CdS}$  виявилися напівпровідниками із питомою електропровідністю ( $\sigma$ ), яка зменшувалася із збільшенням процентного вмісту CdS (рис. 3.3).

Температурна залежність питомої електропровідності системи  $\text{CuGaS}_2\text{-CdS}$  (в інтервалі 273-480 К) для полікристалів із вмістом CdS до 50 мол.% носить експоненціальний характер:

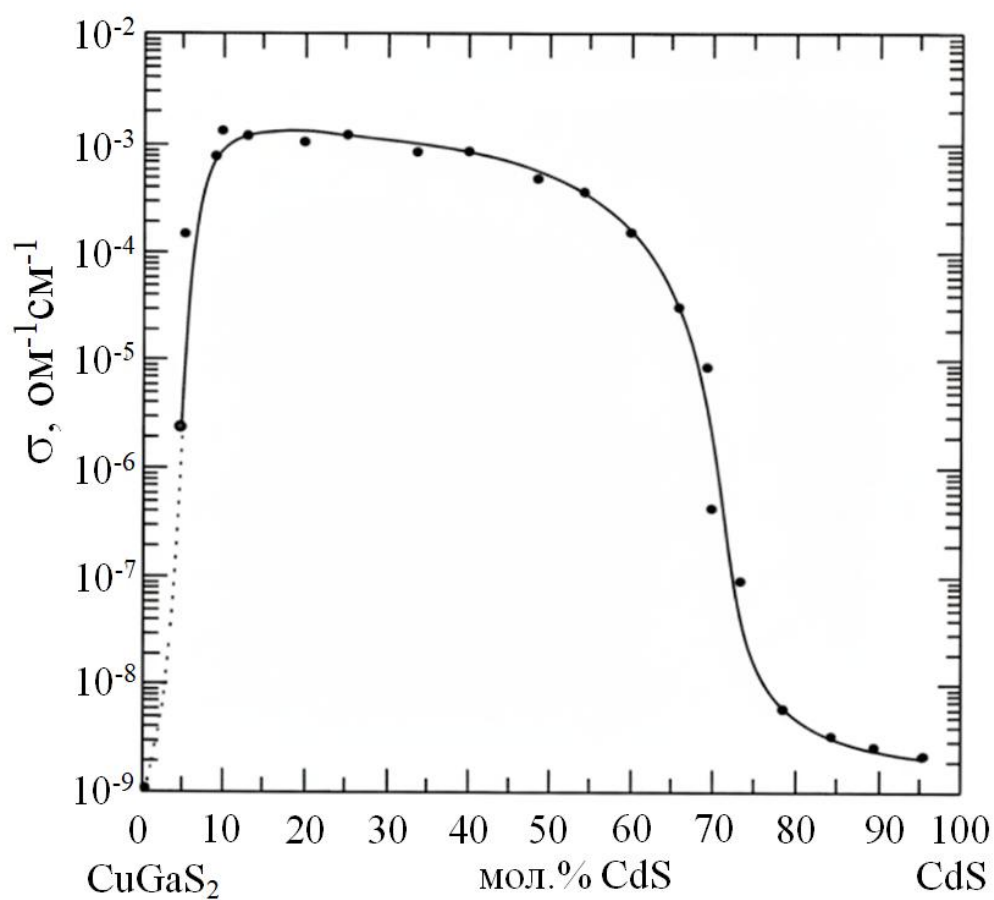
$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right),$$

з близькими для різних зразків енергіями активації (рис. 3.4 і 3.5). Із збільшенням вмісту CdS (більше 50 мол.%) поряд із зменшенням питомої електропровідності зразків (рис. 3.2) змінюється і характер температурної залежності. До температури  $\approx 400$  К  $\sigma$  залишається практично сталою. При вищих температурах питома електропровідність збільшується, набуваючи в кінці інтервалу температур експоненціального характеру з енергією активації, що зменшується із збільшенням вмісту CdS (рис. 3.4, 3.5).

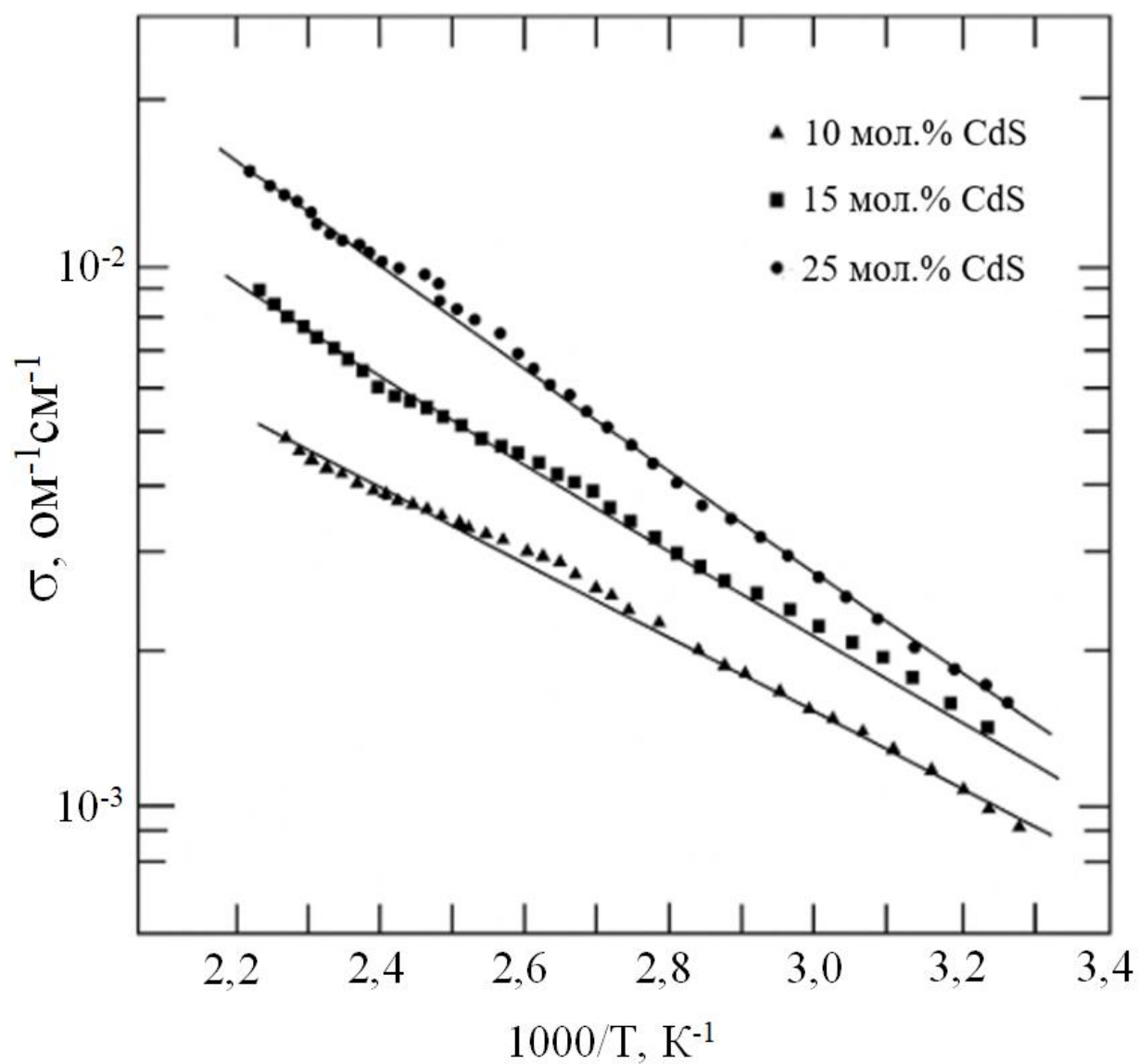
Системи із малим вмістом CdS (до 50 мол.%) мають найбільшу електропровідність, яка описується експоненціальною залежністю з енергією активації  $E_a = 0,10\text{-}0,15$  еВ для різних зразків (рис. 3.3, 3.4, 3.5). Можна припустити, що р-тип провідності таких систем з енергіями активації, які мало залежать від складу, обумовлений мілкими акцепторними центрами повністю іонізованими при кімнатній температурі. Протікання струму через спечені порошки твердих розчинів відбувається як через об'єми окремих монокристалічних зерен, так і через потенціальні бар'єри, які можуть існувати на контактах між зернами.



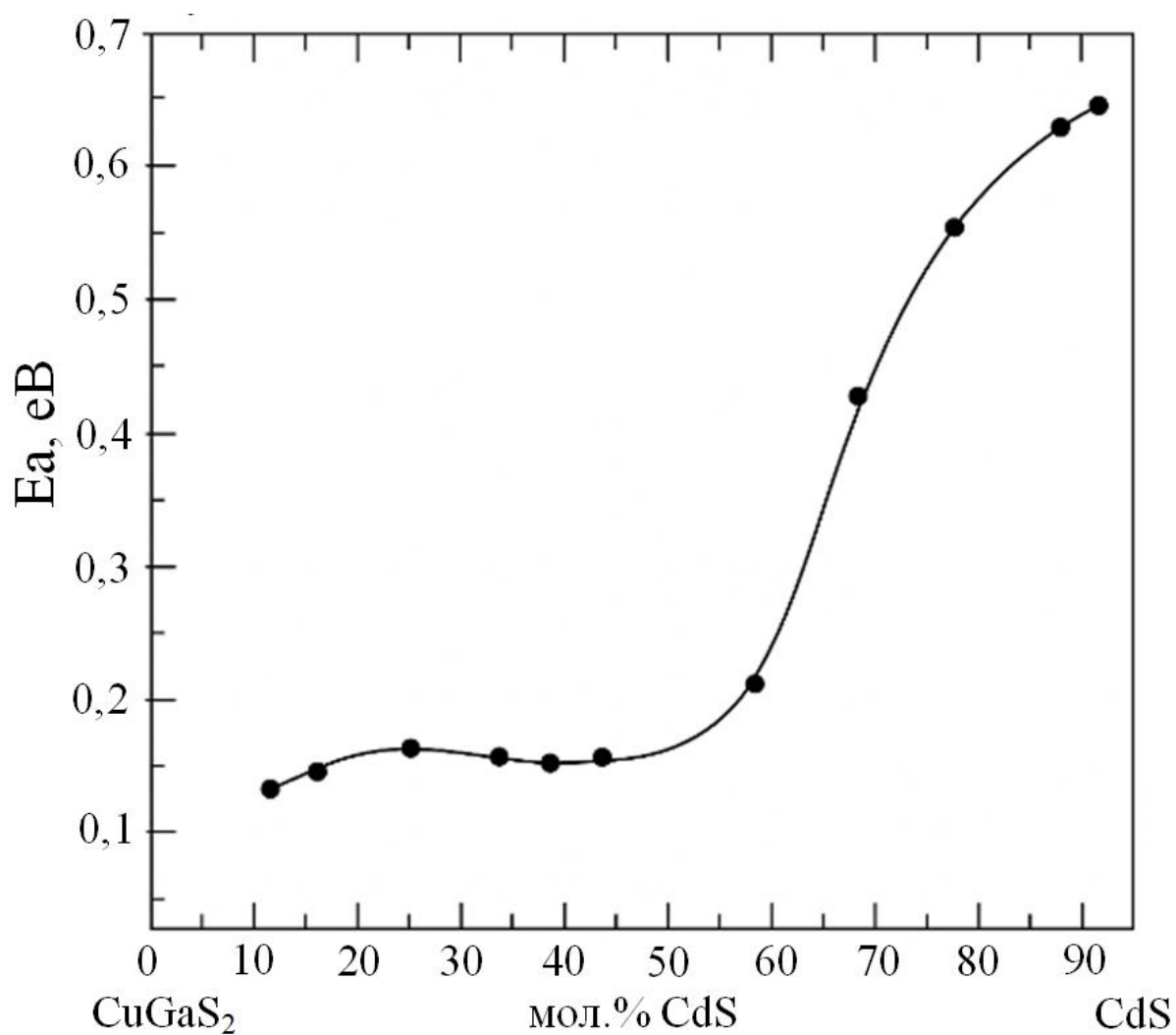
**Рис. 3.2.** Вольт-амперна характеристика одного з досліджуваних зразків  $\text{CuGaS}_2\text{-CdS}$  (вміст  $\text{CdS}$  15 мол.%) при температурі  $T=293$  К.



**Рис. 3.3.** Зміна питомої електропровідності твердих розчинів системи CuGaS<sub>2</sub>-CdS при кімнатній температурі.

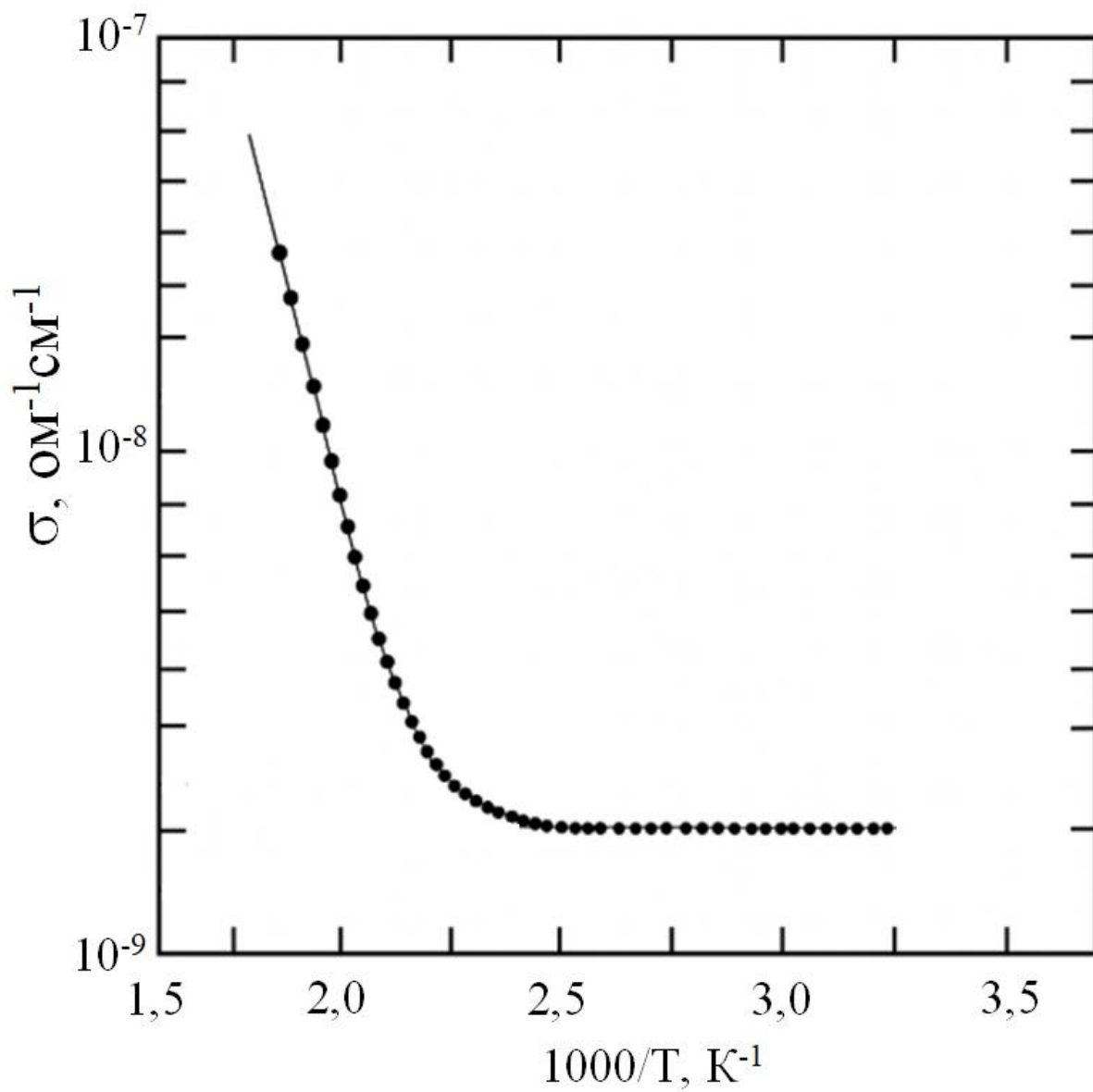


**Рис. 3.4.** Температурна залежність питомої електропровідності зразків з невеликим вмістом мол.% CdS.



**Рис. 3.5.** Залежність енергії активації провідності від процентного складу твердих розчинів  $\text{CuGaS}_2\text{-CdS}$





**Рис. 3.6.** Температурна залежність електропровідності зразка із вмістом CdS 80 мол.%.

Слід відмітити, що досліджувані нами системи (до 50 мол.%) є двофазними, причому порошки складаються із зерен тетрагональної і гексагональної симетрії. Потенціальні бар'єри на контактах між сусідніми зернами можуть, зокрема, виникати за рахунок різної кристалічної структури їх матеріалу. При умові високої електропровідності зерен, що очевидно реалізується в нашому випадку, величина струму через зразок визначається, в основному, потенціальними бар'єрами між зернами на яких падає прикладена до зразка напруга.

Вперше теоретично протікання струму в полікристалічних системах обумовлене протіканням струму через бар'єри між зернами розрахував Петриц [37]. Він показав, що у випадку, коли спад напруги на одному бар'єрі менший:

$$\Delta U < \frac{kT}{e}, \quad (3.1)$$

то густина струму в полікристалічному зразку визначається формулою:

$$j = Mp \frac{e\Delta U}{kT} \exp\left(-\frac{e\phi}{kT}\right), \quad (3.2)$$

де  $M$  – стала, яка характеризує специфічні особливості бар'єру,  $p$  – середня концентрація основних носіїв заряду в зернах,  $e\phi$  – висота потенціального бар'єру.

Очевидно, спад напруги на одному бар'єрі (при умові високої провідності зерен) визначається формулою:

$$\Delta U = \frac{U}{NL}, \quad (3.3)$$

де  $U$  – спад напруги на зразку,  $L$  – довжина зразка,  $N$  – кількість бар'єрів (яка визначається кількістю контактуючих між собою зерен тетрагональної і гексагональної симетрії) на одиницю довжини в напрямку прикладання струму. В експериментальних дослідженнях до зразків довжиною 1–2 мм прикладали зовнішні напруги 1–3 В. Враховуючи лінійні розміри окремих зерен (які не перевищували 10 мкм), можна оцінити значення  $\Delta U$ . В наших дослідженнях воно виявилось рівним  $\Delta U=0,02-0,025$  В, що менше значення  $kT/e$  при кімнатних і

вищих температурах ( $(kT/e) \approx 0,026$  В). Це свідчить про добре виконання критерію (3.1) і коректність використання нами формули (3.3).

Підставивши формулу (3.3) у (3.2) одержимо:

$$j = Mp \frac{eU}{NLkT} \exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right).$$

Як відомо:

$$\sigma = \frac{j}{E}.$$

Крім того:

$$E = \frac{U}{L}.$$

Тоді, враховуючи вище написане, маємо:

$$\sigma = Mp \frac{e}{NkT} \exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right). \quad (3.4)$$

Часто останню формулу записують в іншому вигляді:

$$\sigma = e r \mu^*,$$

де

$$\mu^* = \frac{M}{NkT} \exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right).$$

Під  $\mu^*$  розуміють деяку ефективну рухливість носіїв заряду, яка визначається бар'єрним механізмом провідності.

Якщо провідність системи описується формулою (3.4), то при зміні складу розчину (до 50 мол.%) незмінними, крім N, будуть всі величини, що входять у формулу, в тому числі, енергія активації провідності  $e\varphi$ . Компенсація бар'єрів N залежить від співвідношення між концентраціями зерен тетрагональної і гексагональної сингоній. При цьому вважатиметься, що висота бар'єрів між зернами однієї сингонії незначна і не контролює протікання струму в зразку.

Як відмічалось вище, температурна залежність провідності твердих розчинів носить експоненціальний характер із енергією активації практично однаковою для систем різного складу (до 50 мол.%). Це свідчить, що

запропонований нами бар'єрний механізм провідності для спечених порошків твердих розчинів систем  $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$  в інтервалі до 50 мол.%  $\text{CdS}$  добре підтверджується експериментально. Причому визначена із температурних залежностей енергія активації провідності, рівна висоті бар'єру між зернами тетрагональної і гексагональної сингоній ( $e\varphi \approx 0,12$  eV). Від складу розчину залежить лише  $N$  і відповідно значення передекспоненціального множника у формулі (3.4). Очевидно, концентрація бар'єрів буде найбільшою у випадку, коли об'єм тетрагональної фази близький до гексагональної, що відповідає складу розчину біля середини досліджуваного інтервалу. Можливо, саме цим пояснюється той факт, що в області біля 20 мол.%  $\text{CdS}$  питома електропровідність системи зменшується в декілька раз в порівнянні із значенням провідності для систем іншого складу (рис. 3.3).

Відносно природи мілких акцепторних центрів в системах  $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$ , які визначають р-тип провідності розчинів з малим вмістом  $\text{CdS}$ , можна припустити наступне: роль таких центрів грають вакансії у вузлах катіонної підгратки тетрагональної і гексагональної фаз розчину. Це добре узгоджується із даним дослідженням кристалів  $\text{CuGaS}_2$ , структура яких належить до тетрагональної сингонії. Кристали  $\text{CuGaS}_2$  синтезуються лише у вигляді матеріалу р-типу провідності. Одержати кристали n-типу провідності в даний час не вдалося [38; 39]. Причому синтезовані сполуки  $\text{CuGaS}_2$  мають дефіцит металу і надлишок сірки (тобто вакансії у вузлах катіонної підгратки) [40]. Відпал кристалів в атмосфері сірки, який веде до збільшення концентрації вакансій металу в решітці  $\text{CuGaS}_2$  супроводжується зростанням р-типу електропровідності [41; 42], що свідчить про їх акцепторну природу. Очевидно при синтезі твердих розчинів системи  $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$  з малим вмістом  $\text{CdS}$  (до 50 мол.%) має місце така ж сама ситуація, як і при одержанні сполуки  $\text{CuGaS}_2$ .

Із збільшенням вмісту  $\text{CdS}$  провідність системи  $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$  зменшується (рис. 3.3), що свідчить про збільшення ступеня компенсації зразків. Крім того, при вмісті  $\text{CdS}$  більше 50 мол.% система переходить в однофазний стан з зернами гексагональної сингонії. Зменшення провідності зерен, зникнення контактів між

зернами різних сингоній приводить очевидно до того, що струм через зразок контролюється провідністю зерен, а не контактними бар'єрами між ними, що змінює характер температурної залежності  $\sigma$ . При цьому слід відмітити, що до температури  $\sim 370$  К  $\sigma$  зразків залишається практично сталою (рис. 3.6). Це підтверджує зроблене нами раніше припущення про бар'єрний механізм провідності зразків з малим вмістом CdS (до 50 мол.%), яка в даній температурній області носить експоненціальний характер. Сталість  $\sigma$  зразків із великим вмістом CdS очевидно обумовлена виснаженням центрів в об'ємі зерен, які повністю іонізовані при температурах близьких до кімнатної. В компенсованих напівпровідниках або близьких до таких зростає вклад випадкового електричного потенціалу, зв'язаного з флуктуаціями заряджених донорів і акцепторів, що приводить до викривлення країв зон і виникнення «хвостів» густини станів [43; 44]. Найбільший внесок в провідність таких неупорядкованих систем при високих температурах створюють носії зарядів захоплені в області делокалізованих станів, що на рівні протікання або вище.

Безактиваційний характер температурної залежності  $\sigma$  (до 370 К, рис. 3.6) компенсованих зразків системи  $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$  (з великим вмістом CdS) свідчить не тільки про незмінність концентрації дірок на рівні протікання, але і про слабку температурну залежність їх рухливості  $\mu$ . У випадку неупорядкованих напівпровідників рухливість на межі стрибка рухливості не залежить від температури.

При високих температурах ( $T \approx 450$  К, рис. 3.6) температурна залежність  $\sigma$  набуває експоненціального характеру з енергією активації, для зразків з великим вмістом CdS ( $>90\text{--}95$  мол.%) рівною  $E = 0,62\text{--}0,65$  еВ (рис. 3.5). Очевидно, це обумовлено переміщенням рівня Фермі (з підвищенням температури) вглиб забороненої зони.

Якщо вважати, що при високій температурі ( $T > 450$  К) має місце власна провідність зразка, то термічна ширина забороненої зони твердих розчинів з вмістом CdS 90–95 мол.%  $E_g = 2E_f = 1,24\text{--}1,3$  еВ. Слід відмітити, що при підвищенні температури, коли провідність набуває характеру експоненціальної

залежності  $\sigma$ , залишаючись близьким до нуля, змінює свій знак на «—», що підтверджує власний характер високотемпературної провідності зразків.

При зниженні температури питома електропровідність ( $\sigma_T$ ) зразків системи  $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$  з різним складом зменшується на декілька порядків в порівнянні з кімнатною. В таблиці 3.1 представлено значення питомої електропровідності деяких полікристалів при 77 К.

**Табл. 3.1. Питома електропровідність спечених порошків твердих розчинів  $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$ .**

| Склад системи з вмістом CdS в мол.% | Питома електропровідність $\sigma_T$ , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ |
|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 35                                  | $2 \cdot 10^{-8}$                                                     |
| 45                                  | $2,7 \cdot 10^{-8}$                                                   |
| 70                                  | $1 \cdot 10^{-8}$                                                     |
| 90                                  | $1,2 \cdot 10^{-8}$                                                   |
| 95                                  | $5 \cdot 10^{-11}$                                                    |

Зменшення електропровідності майже на вісім порядків при зниженні температури до 77 К в системах з малим (до 50 мол.%) вмістом CdS свідчить, що при 77 К відбувається заповнення дірками мілких акцепторних центрів з іонізацією яких при кімнатній температурі з'ясувалась висока діркова провідність цих сполук (табл. 3.1, рис. 3.3).

## ВИСНОВКИ

У магістерській роботі проведено комплексне дослідження електрофізичних властивостей твердих розчинів системи  $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$ , вивчено вплив складу та температури на електропровідність і механізми перенесення заряду. Робота поєднує аналіз літературних даних, теоретичні обґрунтування та експериментальні дослідження, що дозволяє всебічно оцінити закономірності формування провідності у цих напівпровідникових системах. Найважливіші результати роботи можна узагальнити наступним чином:

1. Проведено аналіз літературних даних щодо кристалічної структури, зонної будови та фізико-хімічних властивостей  $\text{CuGaS}_2$  та  $\text{CdS}$ . Встановлено, що обидва матеріали є прямозонними напівпровідниками із близькою шириною забороненої зони ( $\sim 2,4\text{--}2,5$  eV), проте різняться кристалічною структурою та типом провідності:  $\text{CuGaS}_2$  демонструє р-тип, а  $\text{CdS}$  – п-тип провідності. Це дозволяє формувати ефективні гетероструктури для фотопровідних приладів та тонкоплівкових сонячних елементів.

2. Досліджено особливості утворення твердих розчинів у системі  $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$ . Встановлено наявність двох областей структурної однорідності: при малих концентраціях  $\text{CdS}$  домінує халькопіритна структура  $\text{CuGaS}_2$ , при високих концентраціях – гексагональна та кубічна структура  $\text{CdS}$ . Процес утворення твердих розчинів відбувається за механізмом заміщення атомів, що дозволяє регулювати ширину забороненої зони та електропровідність матеріалу.

3. Вивчено теоретичні основи електропровідності напівпровідників та механізми перенесення заряду. Встановлено, що структурні дефекти, такі як вакансії, антисайтні дефекти та межі зерен, суттєво впливають на рухливість носіїв заряду та формують різні механізми провідності – від хопінгового при низьких температурах до зонного при підвищених температурах.

4. Встановлено концентраційні залежності питомої електропровідності. Електропровідність зменшується із збільшенням вмісту  $\text{CdS}$ , при цьому системи із малим вмістом  $\text{CdS}$  (до 50 мол.%) мають найбільшу

$\sigma$ . Для цих зразків р-тип провідності зберігається за рахунок мілких акцепторних центрів, повністю іонізованих при кімнатній температурі.

5. Вивчено температурні залежності  $\sigma(T)$ . Для зразків із  $\text{CdS} \leq 50$  мол.% спостерігається експоненційна залежність з енергією активації 0,10–0,15 еВ. Для систем із високим вмістом  $\text{CdS}$  ( $>50$  мол.%) електропровідність практично не змінюється до  $\sim 400$  К, а при подальшому підвищенні температури проявляється активаційний характер із зменшеною енергією активації.

6. Виявлено роль структурних дефектів та мікроструктури у формуванні електропровідності та механізмів переносу заряду. Дефектні центри та межі зерен створюють потенційні бар'єри, що впливають на рухливість носіїв та визначають перехід від локалізованого до зонного механізму провідності. Дослідження показали наявність критичних концентрацій та температур, при яких спостерігається різке збільшення  $\sigma$ , що підтверджує бар'єрний характер провідності в полікристалічних зразках.

7. Наукова новизна роботи полягає у встановленні закономірностей зміни питомої електропровідності твердих розчинів  $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$  залежно від складу та температури, а також у виявленні ролі структурних дефектів та потенційних бар'єрів на межах зерен у формуванні провідності. Теоретично обґрунтовано бар'єрний механізм провідності для систем із малим вмістом  $\text{CdS}$  та визначено енергії активації.

8. Практичне значення отриманих результатів полягає у можливості оптимізації складу твердих розчинів  $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$  для підвищення ефективності фотопровідних приладів, тонкоплівкових сонячних елементів, світлодіодів і фотодетекторів, а також для удосконалення технологій виготовлення напівпровідників із контрольованими електрофізичними властивостями.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Tell B., Kasper H. M. Electrical properties of CuGaS<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*. 1973. Vol. 44, № 2. P. 570–573.
2. Yamamoto N., Shibata K., Kondo S. Temperature Dependence of Tetragonal Distortion and Crystal Field Splitting in CuGaS<sub>2</sub>. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1979. Vol. 18, № 2. P. 255–261.
3. Akdogan M., Eryigit R. First-principles calculations on vibrational and dielectric properties of chalcopyrite CuGaS<sub>2</sub>. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2002. Vol. 14, № 47. P. 12269–12277.
4. Aguilera-Bonet I., Wahnón P., Palacios P., Conesa J. C. First-principles study of the band structure and optical absorption of CuGaS<sub>2</sub>. *Physical Review B*. 2011. Vol. 84, №. 20. P. 205206.
5. Castellanos-Águila J. E., Palacios P., Wahnón P. Band Alignment of the CuGaS<sub>2</sub> Chalcopyrite Interfaces Studied by First-Principles Calculations. *ACS Omega*. 2020. Vol. 5, № 46. P. 29835–29844.
6. Pareek A., Kumar R., Bhandari S. Hurdles and recent developments for CdS and chalcogenide-based electrode in «Solar electro catalytic» hydrogen generation: A review. *Electrochemical Science Advances*. 2022. Vol. 2, № 1. P. e202100114.
7. Cadmium sulfide as a buffer layer in solar cells: Recent advances and challenges. *Solar RRL*. 2024. Vol. 8, № 5. P. 2400574.
8. Niharendu Barman, Tanmoy Chaki, Amit Shankar, Pradip Kumar Mandal. First-principles calculations of electronic band structure and optical properties of ternary semiconductors Cd<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> and Cd<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>. *Computational Condensed Matter*. 2019. Vol. 21. P. e00390.
9. Osvaldo Vigil-Galán, Jacob Antonio Andrade Arvizu, Maykel Courel, C. Mejía-García. Study of CBD-CdS/CZTGSe solar cells using different Cd sources: behavior of devices as a MIS structure. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017. Vol. 28, №24. P. 1–9.

10. Yaroslav E. Romanyuk, Larysa P. Marushko, Lyudmyla V. Piskach, Ivan V. Kityk, Anatolii O. Fedorchuk, Vasyl I. Pekhnyo and Oleg V. Parasyuk. Formation of intermediate solid solutions in the quaternary exchange system  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2\text{-2Cd}(\text{S,Se})$ . *CrystEngComm*. 2013. Vol. 15, №24. P. 4838–4843.
11. Zelaya-Angel O., Lozada-Morales R. Sphalerite-wurtzite phase transformation in CdS. *Physical Review B*. 2013. Vol. 62, №19. P. 13064.
12. Yanchuk O., Marchuk O., Myronchuk G., Moroz I., Andrushchak N., Vyshnevskiy O., Kityk I., Kityk A., Ozga K., Jedryka J., Wojciechowski A., Andrushchak A. CdS Nanocrystallines: Synthesis, Structure and Nonlinear Optical Properties. *Advanced trends in radioelectronics, telecommunications and computer engineering* : proceedings of 15th International conference, February 25–29, 2020, Lviv, Slavske, Ukraine. 2020. С. 988–992.
13. Ніколайчук Г. П. Фізика напівпровідників та напівпровідникових приладів. Харків : НТУ «ХПІ», 2020. 100 с.
14. Фізика напівпровідників. Частина 1. Основи фізики напівпровідників: Навчальний посібник для студентів ЗВО / О. В. Глухов та ін. Харків: ХНУРЕ, 2023. 110 с.
15. Губарєв С. В., Головка С. І. Методичні вказівки до лабораторного практикуму з дисципліни «Фізика твердого тіла» для здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня зі спеціальності 104 «Фізика та астрономія». Кам'янське: ДДТУ, 2024 р. 84 с.
16. Технологія конструкційних матеріалів та матеріалознавство, розділ Матеріалознавство: Навчальний посібник / Л. Г. Бодрова та ін. Тернопіль: ФОП Паляниця В.А., 2023. 157 с.
17. Salmanov F. T., Sardarly R. M., Mukhtarov R. M., Aliyeva N. A., Mammadov R. A., Zeynalova Z. Q. Study of electrical conductivity and dielectric properties of  $\text{tlga1-xinse2}$  solid solutions irradiated with  $\gamma$ -quantums. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2025. Vol. 156, №2. P. 49–52.
18. Mott N. F. *Metal–Insulator Transitions*. London : Taylor & Francis, 1990.

19. Shklovskii B. I., Efros A. L. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Berlin : Springer, 1984.
20. Stauffer D., Aharony A. *Introduction to Percolation Theory*, CRC Press, 2018. 180 p.
21. Piarristeguy A., Fontana M., Arcondo B. Structural considerations about the  $(\text{Ge}_{0.25}\text{Se}_{0.75})_{100-x}\text{Ag}_x$  glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003. Vol. 332, №1–3. P. 1–10.
22. Klein A. et al. Electronic properties of oxide interfaces. *Materials Today Physics*. 2021. Vol. 18. P. 100345.
23. Shreyash Hadke et al. Effect of Cd on cation redistribution and order-disorder transition in  $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})\text{SnS}_4$ . *Journal of Materials Chemistry A*. 2019. Vol. 7, №47. P. 26927–26933.
24. Omar Ramírez et al. How much gallium do we need for a p-type  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ? *APL Mater.* 2022. Vol. 10. P. 061108.
25. Yixuan Chen et al. Unusual electronic transport in  $(1-x)\text{Cu}_2\text{Se}-(x)\text{CuInSe}_2$  hierarchical composites. *Nanoscale Advances*. 2022. Vol. 4, №20. P. 4279–4290.
26. Леонтьєв В. О., Бєвз С. В., Видмиш В. А. Електротехнічні матеріали : навчальний посібник. Вінниця : ВНТУ, 2013. 122 с.
27. Zeineb Raddaoui et al. Hopping conduction mechanism and impedance spectroscopy analyses of  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.05}\text{Mn}_{0.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_3$  ceramic. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021. №12. P. 16113–16125.
28. Su-Huai Wei, Alex Zunger, Zhang S. B. Effects of Ga addition to  $\text{CuInSe}_2$  on its electronic, structural, and defect properties. *Applied Physics Letters*. 1998. Vol. 72, №24. P. 3199–3201.
29. Pulkit Singh et al. Materials for semiconductor nanowires in nanoscale photonic and electronic devices. *Journal of Physics Conference Series*. 2024. Vol. 2837, №1. P. 012022

30. Qu S., Wang J., Li H. Aqueous synthesis of composition-tuned defects in CuInSe<sub>2</sub> quantum dots. *Journal of Materials Chemistry C*. 2021. Vol. 9, №. 42. P. 15162–15172.
31. Adeleye D., Saha S., Müller K. Composition dependence of electronic defects in CuGaS<sub>2</sub>. *Materials Research Express*. 2023. Vol. 10, № 4. P. 046201.
32. Puthran S., Varghese A., Kumar V. Review of chalcogenide-based materials for thermoelectric applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2024. Vol. 987. P. 175288.
33. Tsoulka P., Reiss P., Lincot D. Post-deposition treatments and their effect on Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2023. Vol. 255. P. 112366.
34. Petritz R.L. Theory of photoconductivity in semiconductor films//*Phys. Rev.* 1956. – Vol. 104. P. 1508-1516
35. Petritz R. L. Theory of photoconductivity in se-miconductor films. *Phys. Rev.* 1956. Vol. 104. P. 1508–1516.
36. Grechnev G. E., Orlov M. A., Linnik A. S. Ab initio modeling of CuGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>S<sub>2</sub> and CuGaS<sub>2(1-x)</sub>Se<sub>2x</sub> solid solutions: electronic structure and band gaps. *Semiconductors*. 2023. Vol. 57, № 4. P. 512–520.
37. Viswanath R., Kumar D., Shukla A. A comprehensive review of synthetic methodologies, photoelectronic and catalytic properties of CuGaS<sub>2</sub> and related chalcopyrite compounds. *Journal of Materials Chemistry C*. 2025. Vol. 13, № 2. P. 441–460.
38. Julien C., El Hichou A., Bougrine A., Jondo K., Bernede J. C. Properties of several varieties of CuGaS<sub>2</sub> microcrystals. *Materials Research Bulletin*. 2001. Vol. 36, № 4. P. 675–687.
39. Shay J. L., Wernick J. H. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications*. Oxford : Pergamon Press, 1975. 278 p.
40. Tell B., Kasper H. M. Annealing and doping studies of CuGaS<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*. 1974. Vol. 45, № 2. P. 737–742.

41. Omar Ramírez et al. On the Origin of Tail States and Open Circuit Voltage Losses in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. *Sol. RRL*. 2023. Vol. 7, № 13. P. 2300054.
42. Van Mieghem, P. Theory of band tails in heavily doped semiconductors. *Reviews of Modern Physics*. 1992. Vol. 64, № 3. P. 755–793.
43. Yuezhou Luo and Andrew John Flewitt. Understanding localized states in the band tails of amorphous semiconductors exemplified by a-Si:H from the perspective of excess delocalized charges. *Physical Review B*. 2024. Vol. 109. P. 104203.
44. Yuezhou L, Andrew J. F. Revisiting multiple trapping and release charge transport in amorphous semiconductors exemplified by hydrogenated amorphous silicon. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003. Vol. 654, №15. P. 123436.

### Анотація

У магістерській роботі досліджено фізико-хімічні та електрофізичні властивості твердих розчинів системи  $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$ , визначено вплив складу та температури на питому електропровідність. Встановлено роль структурних дефектів та міжзернових бар'єрів у формуванні механізмів переносу заряду, а також обґрунтовано бар'єрний характер провідності для систем із малим вмістом CdS. Результати роботи дозволяють оптимізувати склад твердих розчинів для підвищення ефективності фотопровідних приладів, сонячних елементів і оптоелектронних пристроїв.

**Ключові слова:**  $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$ , тверді розчини, питома електропровідність, структурні дефекти, температурна залежність, механізми переносу заряду.

### Abstract

The master's thesis investigates the physicochemical and electrophysical properties of solid solutions in the  $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$  system and determines the influence of composition and temperature on the specific electrical conductivity. The role of structural defects and intergranular barriers in shaping charge transport mechanisms has been established, and the barrier nature of conductivity for systems with low CdS content has been substantiated. The results of this study allow for optimizing the composition of solid solutions to enhance the efficiency of photoconductive devices, solar cells, and optoelectronic devices.

**Keywords:**  $\text{CuGaS}_2\text{--CdS}$ , solid solutions, specific electrical conductivity, structural defects, temperature dependence, charge transport mechanisms.