РОЗДІЛ І Фізика твердого тіла

УДК 621.315.592

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

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

М. В. Шевчук – викладач кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

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

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

Структурні параметри і деякі фізичні властивості монокристалів AgGaGe₂S₂Se₄

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

Досліджено монокристали твердих розчинів 50 %мол. AgGaGeS₄ + 50мол.% AgGaGe₃Se₈. Внаслідок статистичного розміщення у вузлах кристалічної гратки атомів Ga i Ge, а також наявності вузлів, не заповнених атомами Ag, тверді розчини проявляють властивості невпорядкованих напівпровідників з максимальною щільністю локалізованих енергетичних станів біля середини забороненої зони. Встановлено оптичну й термічну ширину забороненої зони та їх температурну залежність (Eg \approx 2,30eB при T \approx 300K). Монокристали розчину AgGaGe₂S₂Se₄ виявилися фоточутливими напівпровідниками *p*-типу провідності з положенням рівня Фермі біля середини забороненої зони. Досліджено особливості електропровідності та спектрального розподілу фотопровідності зразків розчину. Запропоновано несуперечливу фізичну модель, яка дає змогу пояснити експериментально одержані результати.

Ключові слова: халькогеніди, невпорядковані системи, електричні і оптичні властивості.

<u>Мирончук Г. Л., Давидюк Г. Е., Парасюк О. В., Шевчук Н. В., Якимчук Е. В., Данильчук С. П.</u> <u>Структурные параметры и некоторые физические свойства монокристаллов AgGaGe₂S₂Se₄.</u>

Исследуются монокристаллы твердых растворов 50 мол.% AgGaGeS₄ + 50 мол.% AgGaGe₃Se₈. Вследствие статистического расспределения атомов *Ga* и *Ge* по узлам кристаллической решетки и наличия не заполненных атомами *Ag* узлов твердые растворы обладают свойствами неупорядоченных полупроводников с максимальной плотностью локализованных энергетических состояний вблизи средины запрещенной зоны. Определена термическая и оптическая ширина запрещенной зоны и её температурная зависимость (*Eg* \approx 2,30эВ при T \approx 300K). Монокристаллы твердого раствора AgGaGe₂S₂Se₄ фоточувствительны и обладают *p*-типом проводимости с положением уровня Ферми вблизи средины запрещенной зоны.

© Давидюк Г. Є., Мирончук Г. Л., Парасюк О. В., Шевчук М. В., Якимчук О. В., Данильчук С. П., 2011

Исследуются особенности электропроводимости и спектрального распределения фотопроводимости образцов раствора. Предлагается непротиречивая физическая модель, которая объясняет экспериментально полученные результаты.

Ключевые слова: халькогениды, неупорядоченные системы, электрические и оптические свойства.

<u>Myronchuk G. L., Davudyuk G. E., Parasyuk O. V., Shevchuk N. V., Yakumchuk O. V., Danylchuk S. P.</u> <u>The Electrical and Optical Properties of the Single Crystal AgGaGe₂S₂Se₄.</u> Single crystals of the solid solution of 50 mol.% AgGaGeS₄ + 50 mol.% AgGaGe₃Se₈ were investigated. Due to the statistical distribution of Ga and Ge atoms in their sites and the existence of the vacancies in Ag sites, the solid solution exhibits the properties of disordered semiconductors with the maximum density of localized energy states near the middle of the band gap. Optical and thermal bandgap energy and their temperature dependence were determined (Eg=2.30 eV at 300 K). AgGaGe₂S₂Se₄ single crystals were photosensitive p-type semiconductors with the Fermi level near the middle of the band gap. Peculiarities of the conductivity and the spectral distribution of the photoconductivity of the samples were investigated. A non-contradictory physical model is suggested which explains the experimental results.

Key words: solid chalcogenide solutions, defects, disordered semiconductors, electric and optical properties.

Постановка наукової проблеми та її значення. На сьогодні одними із найбільш поширених матеріалів для параметричної генерації світла середнього ІЧ-діапазону є монокристали тернарних сполук AgGaS₂ і AgGaSe₂. Основні споживачі параметричних кристалів – потужні CO- і CO₂-лазери. Тетрарні сполуки AgGaGeS₄ і AgGaGe₃Se₈ є аналогами AgGaS₂ і AgGaSe₂ і були знайдені при спробі покращити параметри тернарних фаз шляхом додавання дихалькогенідів германію. Поряд із вдвічі більшою стійкістю до дії лазерного випромінювання у них зростає величина двопроменезаломлення, збільшується область прозорості, а також зменшується температура плавлення тетрарних сполук, що позитивно впливає на технологію одержання якісних кристалів. Монокристали AgGaGe₂Se₂Se₄ є частиною неперервного твердого розчину складу 50 мол.% AgGaGeS₄ + 50 мол.%AgGaGe₃Se₈. Вони належать до нових маловивчених (за винятком рентгеноструктурних досліджень) напівпровідників, які є перспективним матеріалом елементів сучасної оптоелектроніки і нелінійної оптики.

Мета – експериментально дослідити електричні, оптичні й фотоелектричні властивості монокристалів AgGaGe₂S₂Se_{4.}

Завдання – визначити ширину забороненої зони, характер розподілу енергетичних станів, обумовлених дефектами і розупорядкованістю кристалічної гратки, енергетичне положення в забороненій зоні оптично активних центрів у монокристалах AgGaGe₂S₂Se₄.

Матеріали й методи. Монокристали AgGaGe₂S₂Se₄ одержано й досліджено методом рентгеноструктурного аналізу в лабораторіях кафедри загальної та неорганічної хімії; дослідження електричних, оптичних та фотоелектричних властивостей проводилося в лабораторіях кафедри фізики твердого тіла Волинського національного університету імені Лесі Українки.

Методика й техніка фізичного експерименту. Для експериментальних досліджень виготовляли зразки у формі паралелепіпедів розмірами $(15-0,4 \times (-2 \times (-7 \times$

Оптичні та фотоелектричні вимірювання здійснювали з використанням добре апробованих стандартних методик. Як спектрограф використовувався монохроматор МДР–208 з комп'ютерною системою управління і обробки результатів експерименту. При дослідженні спектрів поглинання світла використовували кремнієві **(**00–1100нм) та *PbS* **(**000–3000нм) фотоприймачі. Оптичні дослідження в області краю смуги власного поглинання проводились на плоскопаралельних пластинках з поверхнями оптичної якості товщиною ~ 0,08–0,1мм.

Виклад основного матеріалу та обґрунтування отриманих результатів досліджень. Технологія одержання монокристалів і рентгеноструктурні дослідження.

AgGaGeS₄ і AgGaGe₃Se₈ є ізоструктурними та утворюють неперервний ряд твердих розчинів (HPTP) [9]. Фаза AgGaGe₂S₂Se₄ є частиною цього HPTP із вмістом 50 мол.% AgGaGe₃Se₈. Для росту її кристалів ми використовували метод Бріджмена-Стокбаргера. Температура зони росту двозонної

печі становила 1170 К, а зони відпалу – 750 К, які створювали градієнт температур на фронті кристалізації 3 К/мм. Відпал кристалу тривав 200 год, після якого проводилося його охолодження до кімнатної температури зі швидкістю 5 К/год. Одержані таким способом монокристали були світлочервоного кольору. Їх середні розміри становили 35 мм в довжину та 9 мм в діаметрі.

Рентгеноструктурні дослідження показали, що кристали фази AgGaGe₂S₂Se₄ належать до просторової групи Fdd2; a = 1,22746(5) нм, b = 2,3541(1) нм, c = 0,70539 нм. У структурі атоми сульфуру та селену займають три шістнадцятикратні позиції 16b у співвідношенні 1:1. Причому, в такій же позиції, яка зайнята на 56,3%, розміщено атоми Ag. Атоми Ga i Ge статистично розміщуються у двох кристалографічних позиціях 8a та 16b, кожна з яких зайнята на 37,5 % і 62,5 % ними відповідно. Статистичний розподіл атомів Ga i Ge в кристалічній гратці твердого розчину AgGaGe₂S₂Se₄ веде до випадкової флуктуації електричного потенціалу й наближає його до невпорядкованого стану [1].

Електричні, оптичні та фотоелектричні дослідження

Монокристали AgGaGe₂S₂Se₄ належать до високоомних речовин із темновою питомою електропровідністю (σ) при кімнатній температурі (T \approx 293K) рівною $\sigma \approx 2 \cdot 10^{-8} \text{Om}^{-1} \text{ сm}^{-1}$. Малі значення коефіцієнта термо-е.р.с. ($\alpha \approx 10-20$ мкВ/К) і σ свідчать про глибоке положення рівня Фермі (E_F), а саме: біля середини забороненої зони розчинів з близькими внесками в α електронного і діркового складника [7]:

$$\alpha = \frac{\alpha_p \mu_p p - \alpha_n \mu_n n}{\mu_n p + \mu_n n},\tag{1}$$

де μ_p, μ_n – рухливості дірок і електронів в зонах, n, p – концентрація дірок і електронів, α_p, α_n – парціальні коефіцієнти термо-е.р.с.

Оскільки для більшості напівпровідникових матеріалів μ_p менше μ_n , то невелике додатне значення α , що свідчить про *p*-тип провідності AgGaGe₂S₂Se₄ зумовлене, очевидно, деякою перевагою концентрації дірок над концентрацією електронів.

На рисунку 1 представлена температурна залежність темнової питомої електропровідності σT монокристалів AgGaGe₂S₂Se₄. Як видно із рисунка, σT в різних температурних інтервалах (І і ІІ) можна представити експоненційною залежністю, що характерно для невпорядкованих напівпровідників [4]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right). \tag{2}$$

Визначена із залежності (2) енергія активації електропровідності в області I (T > 270K) становить $E_{AI} \approx (1,14\pm0,03)$ еВ.

У дефектних кристалах внаслідок випадкового розподілу потенціалу електричного поля, зумовленого статистичним розподілом атомів Ga і Ge в вузлах кристалічної гратки розчину і флуктуацією концентрації заряджених структурних дефектів, виникають хвости щільності електронних станів, які примикають до країв зон дозволених енергій і створюють зони дефектних локалізованих станів у забороненій зоні з настільки високою щільністю станів, що закріплюють рівень Фермі [4] (рис. 1Б). Значення передекспоненційного множника (у формулі (2)) при T \geq 270К виявилося рівним $\sigma_{01} \approx 5 \cdot 10^2 - 10^3 \text{ Om}^{-1} \text{ см}^{-1}$ для різних кристалів, що свідчить, згідно з моделлю електронних станів невпорядкованих систем [4], про термозбудження дірок із рівнів, які лежать близько рівня E_F , в нелокалізовані стани валентної зони. Вважаючи положення рівня Фермі близьким до середини забороненої зони (рис. 1Б), що випливає, як зазначалося вище, із малого значення α і низької електропровідності зразків (компенсовані), можна оцінити термічну ширину забороненої зони, яка виявилася рівною $E_{gT} \approx 2E_{AI} = (2,28\pm0,03)$ еВ.



Рис. 1. A – температурна залежність питомої електропровідності монокристалів $AgGaGe_2S_2Se_4$; B – модель розподілу електронних дефектних станів в невпорядкованому напівпровіднику (за Девісом і Моттом): E_c і E_v – граничні енергії, які розділяють локалізовані і нелокалізовані стани, з.л.с.д. – зона локалізованих домішкових станів

На низькотемпературній ділянці T < 200К (II) енергія активації електропровідності має значення $E_{AII} \approx (0,07\pm0,03)$ еВ, при цьому передекспоненційний множник становив $\sigma_{oII} \ll \sigma_{oI}$. Така залежність $\sigma \langle \mathbf{r} \rangle$ характерна для стрибкової провідності між найближчими сусідами по домішковій дефектній зоні, яка закріплює E_F . Енергія активації перескоків E_{AII} має значення, рівнонаближене половині ширини зони локалізованих дефектних станів $\Delta E \approx 2E_{AII} \approx 1,4$ еВ, що добре узгоджується з моделлю Мотта [4].

Важливу інформацію про дефектний стан напівпровідника дає дослідження частотної залежності коефіцієнта поглинання (K(v)) на краю смуги власного поглинання світла (КП) (рис. 2). Як видно із рисунка 2, K(v) в області КП добре описується експоненційною залежністю, яку часто називають правилом Урбаха [1]:

$$K \Phi \sim \exp\left(-\frac{E_g - hv}{\Delta_0}\right). \tag{3}$$

Виконання залежності (3) свідчить, що оптичні переходи в області краю власного поглинання світла формуються з участю хвостів щільності станів (зумовлених дефектністю кристала), які примикають до країв дозволених зон [2].

Розрахована з експоненційної залежності (3) характеристична енергія Δ_0 , яка відповідає за ступінь розупорядкування кристалічної гратки, становила ~0,07 еВ (як в аморфних напівпровідниках [4]) і не змінювалась в температурному інтервалі ~77–300 К, що зумовлює паралельне зміщення КП (обумовлене зміною E_g) без зміни нахилу при зміні температури зразка (рис. 2). Велике значення Δ_0 і його температурна незалежність свідчать про значну дефектність монокристалів AgGaGe₂S₂Se₄, зумовлену структурними технологічними дефектами статичного характеру. Вважаючи домішкові центри однозарядними і використовуючи експериментально визначене значення Δ_0 , а також теоретичні формули, представлені в роботі [1] ($\Delta_0 = 2,2 \mathbf{Q}_t a_B^3 \mathbf{z}^{5} E_B$), ми оцінили концентрацію однозарядних точкових дефектів, відповідальних за розмиття смуги власного поглинання. Вона виявилася рівною $n_t \approx 10^{18} - 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При цьому вважалося, що ефективна маса електрона в зоні провідності $m_c \approx 0, 2m_0$ (m_0 – маса вільного електрона), що має місце для багатьох бінарних халькогенідних напівпровідників.



Рис. 2. Спектри оптичного поглинання світла в монокристалах $AgGaGe_2S_2Se_4$ при температурах: 1 - 100 K; 2 - 150 K; 3 - 200 K; 4 - 250 K; 5 - 300 K

Тверді розчини AgGaGe₂S₂Se₄ належать до монокристалів із дефіцитом атомів Ag у вузлах кристалічної гратки в позиції 16*в* (про що повідомлялось вище). Це веде до наявності в розчинах стехіометричних вакансій срібла (V_{Ag}), концентрація яких згідно з рентгеноструктурними дослідженнями становить $N \approx 10^{20}$ см⁻³. Катіонні вакансії в халькогенідних сполуках відіграють роль акцепторів. Для багатьох бінарних халькогенідів групи A^{II}B^{VI}, зокрема, твердих розчинів CdS–CdSe, які є аналогами досліджуваних розчинів, енергетичне положення катіонних вакансій близьке до середини забороненої зони [8; 3]. Якщо це має місце для монокристалів AgGaGe₂S₂Se₄, які є твердими розчинами 50 мол.% AgGaGeS₄–50 мол.% AgGaGe₃Se₈, то найбільш імовірним є припущення про зв'язок зони локалізованих станів біля середини забороненої зони розчино, акцепторним характером V_{Ag} обумовлений *p*-тип провідності монокристалів AgGaGe₂S₂Se₄ і розмиття краю смуги власного поглинання світла.

Як відзначалося вище, за значення $\Delta_0 \approx 0,07$ еВ відповідала концентрація однозарядних дефектів $n_t \approx 10^{18}$ см⁻³, що менше концентрації стехіометричних V_{Ag} в розчині (~10²⁰см⁻³).

Оцінена за енергією квантів *hv* (для K = 350см⁻¹) на КП оптична ширина забороненої зони при температурах 77 та 300 К виявилась рівною $E_{g0} \sim 2,52$ еВ та ~ 2,39еВ відповідно, що узгоджується з термічною шириною $E_{gT} \approx 2,28$ еВ (T = 300К), визначеною вище із залежності $\sigma \P$.

На рисунку 3 зображено зміну оптичної ширини забороненої зони зі зміною температури. Термічний коефіцієнт зміни Е_g, який ми розрахували,

$$\beta = \frac{E_{g77} - E_{g300}}{300 - 77} \tag{4}$$

(5)

виявився рівним $5,8\cdot 10^{-4}\frac{eB}{K}$, що характерно для більшості напівпровідників. Температурна залежність ширини забороненої зони твердих розчинів в інтервалі 77-300 К має лінійний характер (рис. 3): $E_{go} = E_{g77} - \beta T - 77K$.



Рис. 3. Температурна зміна ширини забороненої зони монокристалів AgGaGe₂S₂Se₄



Рис. 4. Спектральний розподіл фотопровідності монокристалів $AgGaGe_2S_2Se_4$ при T = 300K

На рисунку 4 представлено спектральний розподіл фотопровідності монокристалів AgGaGe₂S₂Se₄ (I_T, I_φ – значення струму в темноті і на світлі відповідно). Широкий максимум фотопровідності, який лежить в області КП, очевидно відповідає власній фотопровідності. Оцінена за максимумом $\Phi\Pi$ ($\lambda_{M} \cong 0,536 \, \text{нм}$) ширина забороненої зони твердого розчину при T = 300K виявилась рівною $E_g \approx 2,30$ eB, що добре узгоджується зі значеннями оптичної $(E_{g0}=2,39 \text{ eB})$ і термічної $(E_{gt}=2,28 \text{ eB})$ ширини забороненої зони твердого розчину при T = 300K. Кратність зміни електропровідності в максимумі при освітленості 10² лк становила ≈ 2. Мала фоточутливість монокристалів AgGaGe₂S₂Se₄, порівняно з їх бінарними аналогами, очевидно зумовлена наявністю великої концентрації центрів швидкої рекомбінації, які зазвичай пов'язані зі

структурними дефектами кристалічної гратки, що підтверджується великою напівшириною (≈ 230*нм*) піка власної фотопровідності (рис. 4).

Висновки. Таким чином, тверді розчини AgGaGe₂S₂Se₄ належать до дефектних напівпровідників з розподілом електронних енергетичних станів (N(E)), який добре підтверджує модель Девіса і Мотта з вузьким максимумом ($\Delta \approx 0,1$ eB) локалізованих станів біля середини забороненої зони (рис.1Б). Встановлено ширину забороненої зони твердого розчину.

Маючи високу термостійкість і енергію активації електропровідності (E = 1,14 eB), кристали AgGaGe₂S₂Se₄ можуть бути перспективним матеріалом різних термодатчиків і термісторів, призначених для функціонування в області температур, близьких до кімнатної.

Будучи фоточутливими і радіаційно стійкими, AgGaGe₂S₂Se₄ мають перспективу знайти застосування в електронних і оптоелектронних приладах, що використовуються в середовищах з підвищеною ядерною радіацією.

Список використаної літератури

- 1. Бонч-Бруевич В. Л. Электронная теория неупорядоченных полупроводников / В. Л. Бонч-Бруевич, И. П. Звягин, Р. Кайпер и др. М. : Наука, 1981. 383 с.
- 2. Електричні та оптичні властивості монокристала AgCd₂GaSe₄ / Г. Є. Давидюк та ін. // Наук. вісн. Волин. нац. у-ту ім. Лесі Українки. 2010. № 6. С. 28 32.
- 3. Лашкарев В. Е. Неравновесные процессы в фотопроводниках / В. Е. Лашкарев, А. В. Любченко, М. К. Шейнкман. Киев : Наук. думка, 1981. 264 с.
- 4. Мотт Н. Электронные процесы в не кристалических веществах / Н. Мотт. М. : Мир, 1974 472 с.
- 5. Особливості електричних та фотоелектричних властивостей твердих розчинів AgCd_{2-x}Mn_xGaSe₄ / В. В. Божко // Укр. фіз. журн. 2010. Т. 55. № 2. С. 208–211.
- 6. Правило Урбаха в стеклах PbO SiO₂ / H. A. Вайнштейн и др. // Физика тведого тела. 2000. Т. 42. Вып. 2. С. 224 229.
- 7. Стильбанс Л. С. Физика полупроводников. М. : Советское радио, 1967. 452 с.
- 8. Физика и химия соединений $A^{h}B^{VI}$ под ред. С. А. Медведева. М. : Мир, 1970. 624 с.
- Shevchuk M. V. Single crystal preparation and properties of the AgGaGeS₄-AgGaGe₃Se₈ solid solution / M. V. Shevchuk, V. V. Atuchin, A. V. Kityk et al. // J. Cryst. Growth. – 2011. – V. 318. – P. 708–712.

Статтю подано до редколегії 12.05.2011 р.