

О.В. Замуруєва<sup>1</sup>, Г.Л. Мирончук<sup>1</sup>, М.В. Хвищун<sup>2</sup>, О.В. Парасюк<sup>1</sup>

## Електричні та фотоелектричні властивості твердих розчинів $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{Si}(\text{Ge})\text{Se}_6$

<sup>1</sup>Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, Україна, 43025 Волинська область,  
м. Луцьк просп. Волі, 13, e-mail: zamurueva.o@gmail.com  
<sup>2</sup>Луцький національний технічний університет;

Проаналізовані температурні залежності питомої електропровідності та спектральний розподіл фотопровідності в монокристалах  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$  і  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ . Показано, що в температурному інтервалі 100 – 300 К спостерігається провідність термозбуджених домішкових носіїв заряду по дозволений. Інтерпретація експериментальних результатів проведена в рамках моделі Мотта для неупорядкованих систем. Визначена енергія активації домішкової провідності.

**Ключові слова:** провідність, енергія активації, аморфний напівпровідник, фотопровідність.

*Стаття постуила до редакції; прийнята до друку 15.03.2016.*

Кристали  $\text{AgInSe}_2$ ,  $\text{AgInTe}_2$  належать до великого класу сполук з структурою халькопіриту  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ , які є електронно-хімічними аналогами бінарних з'єднань  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  [1, 2] та мають технологічно привабливі властивості для створення різного роду оптоелектронних приладів.

Сполуки групи  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  привернули увагу завдяки їх можливому застосуванню, як матеріалів, що діють у видимій та інфрачервоній області спектру [3, 4, 5]. Експериментальні результати показують, що фізичні властивості цих кристалів визначаються здебільшого точковими дефектами кристалічної решітки [6]. Використання твердих розчинів на основі сполук групи  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}_2^{\text{VI}}$  дає можливість розширити межі їх практичного застосування в оптоелектроніці [7, 8].

Оптичні спектри вирощених у вигляді тонких плівок  $\text{AgInSe}_2$  та  $\text{AgInTe}_2$  вивчались у роботі [9], де показано що кристали є прямозонними і ширина забороненої зони становить 1,21 та 1,16еВ відповідно. Це робить їх перспективними матеріалами для перетворювачів сонячної енергії. В роботах [10, 11] проводились дослідження фотопровідності  $\text{AgInSe}_2$ , було показано наявність хороших фотодіодних характеристик. Оптичні функції і спектри фотолюмінесценції  $\text{AgInSe}_2$  були отримані в [12, 13], а також розрахована методом емпіричного псевдопотенціалу зонна структура. Наявність двопронезаломлення і ізотропної точки в таких з'єднаннях дозволяє використовувати їх в якості фільтрів [14, 15], а також для подвоєння

частоти [16].

Для розширення класу вказаних напівпровідникових кристалів та ціленапрявленої зміни їх фізичних параметрів, має інтерес дослідження катіонного заміщення в  $\text{AgInSe}_2$ . Раніше нами [17-19] досліджені зонна структура, оптичні та фотоелектричні властивості кристалів на основі  $\text{AgInSe}_2$ .

В цій роботі викладені результати вивчення механізму провідності в монокристалах  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$  і  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ , що утворюються в системі  $\text{AgInSe}_2 - \text{Si}(\text{Ge})\text{Se}_2$  та дослідження спектрального розподілу фотопровідності.

Ріст кристалів проходив за методом Бріджмена-Стокбаргера у двозонних печах, шляхом переміщення контейнера з розплавом вздовж сталого градієнта поля печей [18]. Для проведення фізичних досліджень із отриманих злитків вирізали монокристалічні блоки  $d = 2 - 5$  мм, які механічно шліфували і полірували з двох сторін. В якості матеріалів електричних контактів використовувалась галій – індієва евтектика, нанесена на торець і поверхню зразка методом втирання. Омичність контактів зберігалась у широкому інтервалі температур і напруг та перевірялась в кожному конкретному випадку перед проведенням експериментальних досліджень.

Дослідження температурної залежності електропровідності проводились на постійному струмі в інтервалі температур 100 - 300 К. Регулювання температур проводилось

терморегулятором UTRECSK41. Точність задання температури  $\pm 0,1$  К. Вимірювання струму здійснювалось електрометром Keithley 6514.

Монокристали  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$  і  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  є високоомними напівпровідниками з значенням питомої електропровідності  $\sigma \sim 10^{-8} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  (при  $T=300$  К). Малі значення коефіцієнта термо – е.р.с. ( $\alpha \sim 10$  мкВ/К) і  $\sigma$  свідчать про глибоке положення рівня Фермі у забороненій зоні із близькими внесками електронної і діркової складових електропровідностей в значення коефіцієнта  $\alpha$  [20]:

$$a = \frac{a_p m_p p - a_n m_n n}{m_p p + m_n n}$$

де  $m_n$  і  $m_p$  – рухливості електронів і дірок у зонах;  $n$ ,  $p$  – концентрація електронів і дірок;  $a_n$  і  $a_p$  – парціальні термоелектрорушійні сили, розраховані за формулою Писаренка для не виродженого напівпровідника [20].

Оскільки для більшості напівпровідникових матеріалів  $m_p$  менше  $m_n$ , то невелике додатне значення  $\alpha$ , що свідчить про  $p$  –тип провідності зумовлене, очевидно, деякою перевагою концентрації дірок над концентрацією електронів [21].

Для визначення механізму електропровідності були дослідженні температурні залежності електропровідності ( $s(T)$ ) на постійному струмі (рис. 1). Різні нахили залежності  $\sigma$  від  $T$  вказують на те, що провідність в різних температурних діапазонах зумовлена різними механізмами перенесення заряду.

Згідно моделі Девіса-Мотта, в сильно легованих або аморфних напівпровідниках реалізуються три механізми провідності, відносний вплив яких на загальну провідність неоднаковий в різних діапазонах температур [22].

1. Провідність, пов'язана з носіями, які збуджені в нелокалізовані стани. В цьому випадку, для напівпровідника  $n$  типу провідності:

$$s = s_0 \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right), \quad (1)$$

Експеримент показує, що для більшості аморфних напівпровідників значення  $\sigma_0$  лежить в інтервалі  $(100 - 500) \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . Якщо  $(E_C - E_F)$  є лінійною функцією від  $T$  у всьому досліджуваному інтервалі, то графік залежності  $\ln(\sigma)$  від  $1/T$  є прямою лінією. Оскільки досвід показує, що  $\sigma_0$  від температури не залежить, слід очікувати, що рухливість носіїв в нелокалізованих станах змінюється обернено пропорційно температурі.

2. Провідність, пов'язана з носіями збудженими в локалізовані стани, які розміщені в «хвостах» зон. Ця провідність має стрибковий характер при енергіях поблизу рівня протікання. Для такого процесу:

$$s = s_1 \exp\left(-\frac{E_A - E_F + \Delta W}{kT}\right)$$

де  $\Delta W$  – енергія активації стрибка. Енергія  $\Delta W$  повинна зменшуватись із зменшенням температури, оскільки за своєю природою провідність має

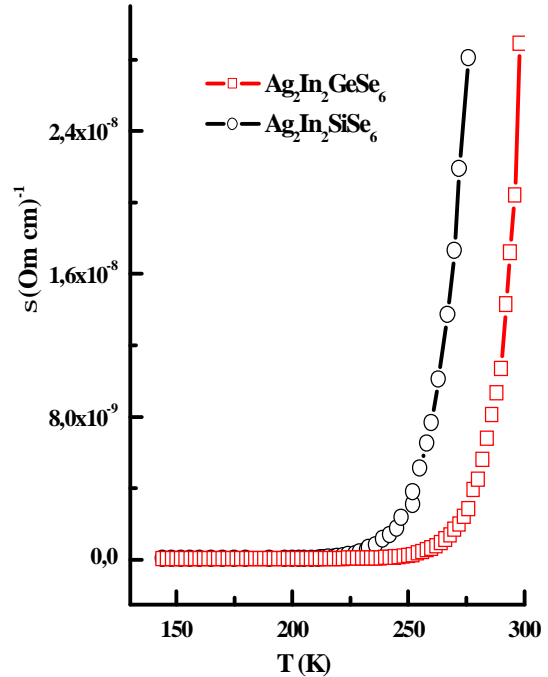


Fig. 1. Temperature dependence of specific electrical conductivity of single crystals  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$  and  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ .

стрибковий характер зі змінною довжиною стрибка. Однак, оскільки основний вклад в температурну залежність провідності вносить множник, який визначає активацію носіїв, то знову слід очікувати лінійну залежність  $\ln(s)$  від  $1/T$ .

Рухливість носіїв в локалізованих станах значно нижча рухливості по нелокалізованих станах. Крім того, в «хвості» густина станів нижча, ніж в дозволений зоні. Внаслідок цього  $\sigma_1$  зазвичай в  $10^2 - 10^4$  раз менша  $s_0$ .

3. Якщо густина станів на рівні Фермі скінченна, то в провідність будуть вносити вклад носії заряду з енергією поблизу  $E_F$ . В такому випадку провідність пов'язана з носіями, які здійснюють перескоки між локалізованими станами поблизу рівня Фермі. Цей процес аналогічний стрибковій провідності по домішках в сильно легованих компенсованих напівпровідниках. Цей вклад в провідність можна записати наступним чином:

$$s = s_2 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

де  $s_2 \ll s_1$ ,  $\Delta E$  – енергія активації стрибка, величина якої порядку половини ширини зони локалізованих станів.

В області локалізованих станів електрон з заданою енергією не може віддалитись достатньо далеко від свого центра локалізації. В цій області стаціонарне перенесення заряду може відбуватись лише шляхом перестрибування носіїв заряду між станами з різними енергіями.

Очевидно, що в стрибковій провідності приймають участь лише електрони з енергіями в

інтервалі порядку  $kT$  біля рівня Фермі. Число таких електронів:  $n = N(E_F)kT$ , де  $N(E_F)$  – густина станів поблизу рівня Фермі. Ймовірність перестрибування електрона з одного локалізованого стану в інший з більшою енергією пропорційна фактору Больцмана  $\exp(-\frac{\Delta E}{kT})$ , де  $\Delta E$  – різниця енергій в обох станах, і залежать від перекриття хвильових функцій.

Середня енергія активації перескоків  $\Delta E$  тим менша, чим вища густина станів. При сильній локалізації електрон перестрибує лише на найближчий локалізований стан. Таким чином:

$$\Delta E = \frac{1}{R^3 N(E_F)}. \text{ Залежність } \ln(s) \text{ від } 1/T \text{ буде}$$

прямою лінією тільки при умові, якщо перескоки відбуваються між найближчими сусідами в дефектній зоні локалізованих станів біля положення рівня Фермі.

4. При температурах, коли  $kT$  менше ширини зони локалізованих дефектних станів, стрибків між найближчими сусідами не відбувається. В цій області  $\Delta E$  не є стала. Електрони з великою ймовірністю можуть перестрибувати на більш віддалені стани, різниця енергій між якими може бути менша, ніж для найближчих сусідів. Тоді можна очікувати, що має місце стрибова провідність зі змінною довжиною стрибка, яка визначається законом Мотта [22]:

$$s = s_3 \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^4\right)$$

Температура переходу з одного механізму провідності на інший тим вища, чим більша густина дефектних станів в напівпровіднику. Наприклад, аморфний кремній має високу густину дефектних станів ( $\sim 10^{19} - 10^{20} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-3}$ ), тому від самих низьких температур і до кімнатної, залежність провідності підпорядковується закону Мотта. Тобто, домінує стрибоковий механізм перенесення заряду по станах поблизу рівня Фермі.

Для визначення механізму провідності кристалів  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$  і  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  експериментальні результати (рис. 1) були проаналізовані в припущенні переваження одного механізму в заданому температурному інтервалі.

Як видно з рис. 2 для обох кристалів експериментальні точки температурної залежності темної електропровідності в області температур 200 – 300 К добре спрямляються в координатах Арреніуса ( $\ln(s) - 1000/T$ ). Ця ділянка описується залежністю, що є характерною для багатьох неупорядкованих систем [21]:

$$s = s_0 \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right), \quad (2)$$

де  $E_A$  – термічна енергія активації провідності.

Визначена  $E_A$  в діапазоні температур 200 –

300 К становить 0,59 еВ та 0,48 еВ для  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$  і  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  відповідно. На нашу думку зміна енергії активації пов'язана зі зміною ширини забороненої зони, що добре узгоджується з оптичними дослідженнями [18].

Як було сказано вище про механізм провідності можна судити по значенню  $s_0$  отриманому екстраполяцією прямої  $\ln s - 1000/T$  при  $T \rightarrow \infty$ . Для досліджуваних зразків  $\sigma_0$  становила  $\sim 1 - 10 \text{ Ом}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , що свідчить, згідно теорії Мотта про термоіонізацію дірок із рівнів зони локалізованих дефектних станів біля рівня Фермі, закріпленого цією зоною в локалізовані стани, які розміщені в «хвостах» зон.

Роль дефектних станів, які закріплюють в значному температурному інтервалі  $E_F$  можуть виконувати вакансії кристалічної ґратки [23]. В бінарних халькогенідах  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}$  – аналогах досліджуваних сполук енергетичні стани (рівні) біля середини забороненої зони створюють катіонні вакансії, які є акцепторами [24], зокрема  $V_{\text{Cd}}$  в  $\text{CdS}$  і  $\text{CdSe}$ . Тому можна припустити, що зона локалізованих станів утворена стехіометричними вакансіями срібла ( $V_{\text{Ag}}$ ). Будучи акцепторами вони, очевидно обумовлюють  $p$ -тип провідності досліджуваних сполук.

При зниженні температури відбувається «виморожування» глибоких дефектних станів у забороненій зоні. При цьому основний вклад в провідність вносять мілкі акцепторні рівні, іонізовані у температурному інтервалі 100 – 200 К.

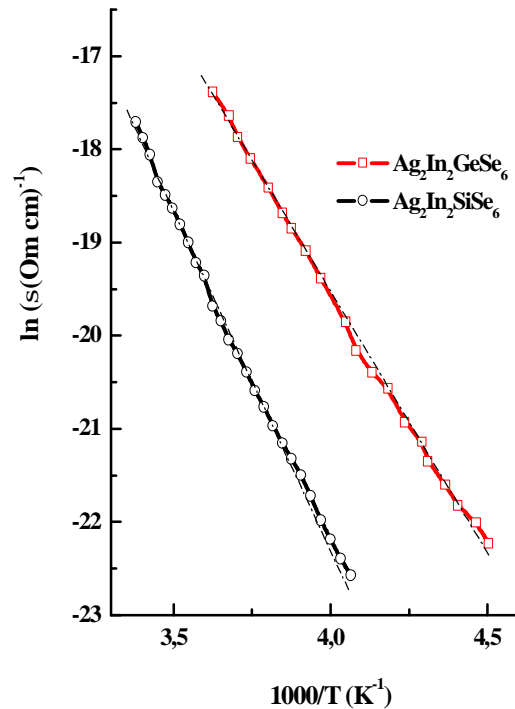


Fig. 2. Temperature dependence of specific electrical conductivity of single crystals  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$  and  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  (a) in the Arrhenius coordinates.

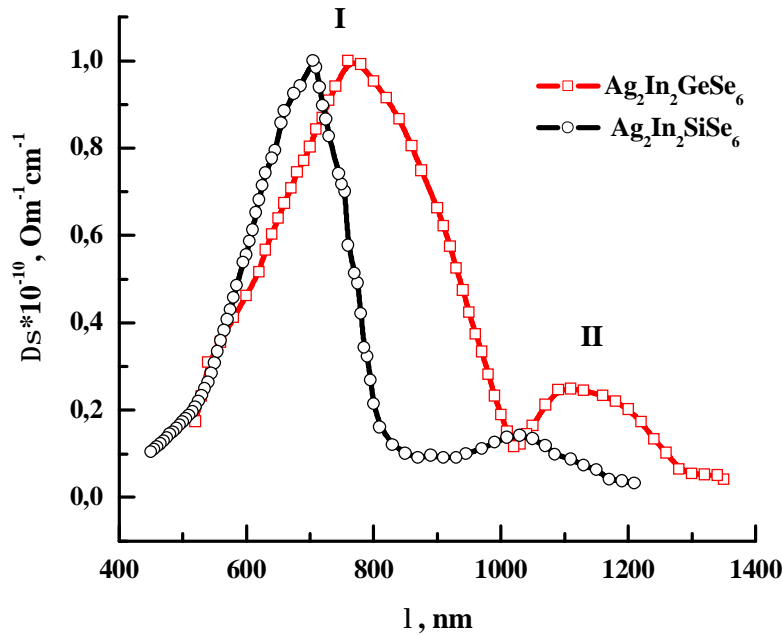


Fig. 3. The spectral distribution of photoconductivity  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$  and  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  crystals at  $T = 77$  K.

Слід відмітити, багатоконцентні сполуки мають значну концентрацію технологічних структурних дефектів, якими є міжвузлові атоми, аніонні вакансії ( $V_{\text{Se}}$ ) і їх комплекси. Частина цих дефектів є донорами, що компенсують акцептори забезпечуючи низькі значення електропровідності і коефіцієнта термо.-е.р.с.

Структурні дефекти в напівпровідниках відіграють роль центрів рекомбінації, частина яких може бути центрами швидкої безвипромінювальної рекомбінації або бути відповідальними за ОЖЕ-процес. Ймовірно, саме цим пояснюється незначна фоточутливість кристалів  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$  і  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ .

На рис. 3. представлений спектральний розподіл фотопровідності досліджуваних сполук при  $T=77\text{K}$ .

Із підвищенням температури спостерігається температурне гашення фоточутливості, яке найбільш імовірно пов'язане із збільшенням ефективності рекомбінаційного потоку через дефектні центри, які відіграють роль швидких центрів рекомбінації, що зумовлює відсутність фотопровідності в області високих температур.

Як слідує із рисунка, характерною особливістю кривих  $\Delta s(I)$  є наявність двох максимумів I і II фотопровідності. При цьому максимум I лежить в області смуги власного поглинання і відповідає енергії  $\sim 1,75$  eV та  $1,62$  eV ( $T=77$  K) для  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$  і  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  відповідно. Цей максимум добре співпадає із шириною забороненої зони  $E_g$ , оціненою за спектрами поглинання [18]. Тому можна стверджувати, що пік I обумовлений власною фотопровідністю досліджуваних сполук.

Енергетичне положення домішкового рівня відносно дна зони провідності становить становить  $1,20$  та  $1,12$  eV. Визначена за положенням максимуму

домішкової фотопровідності енергія іонізації акцепторного центру становить

$$\Delta E = E_V - (0,55 \pm 0,02) \text{ eV} \quad \text{та}$$

$$\Delta E = E_V - (0,50 \pm 0,02) \text{ eV} \quad \text{що узгоджується з}$$

енергетичним положенням донора визначеним із залежності  $s(T)$  ( $E_A = E_V - (0,57 \pm 0,02) \text{ eV}$  та

$$(E_A = E_V - (0,49 \pm 0,02) \text{ eV}). \quad \text{Тому можна}$$

припустити, що високотемпературна електропровідність і домішкова фотопровідність  $p$ - $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$  і  $p$ - $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  зв'язані з одними і тими ж дефектними центрами, а саме акцепторами зони локалізованих станів, яка утворюється в неупорядкованих напівпровідниках.

Таким чином, із отриманих експериментальних результатів слідує, що в монокристалах  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$  та  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  при зниженні температури від  $300$  до  $200\text{K}$  провідність по дозволений зоні здійснюється термозбудженими домішковими носіями заряду з енергією активації  $\sim 0,59$  eV та  $0,48$  eV відповідно. Показано, що досліджувані матеріали мають  $p$ -тип провідності та є фоточутливими напівпровідниками. Для спектрів фотопровідності характерним є наявність двох максимумів, які відповідають власній та домішковій фотопровідності. За положенням максимуму домішкової фотопровідності оцінено енергію іонізації акцепторного центру для  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$  –  $0,55$  eV та для  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  –  $0,50$  eV, що узгоджується з енергетичним положенням донора визначеним із залежності  $s(T)$ .

**Замуруєва О.В.** – молодший науковий співробітник кафедри експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій;

**Мирончук Г.Л.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри експериментальної фізики та інформаційно-вимірjувальних технологій;

**Хвищун М.В.** - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики і електротехніки;  
**Парасюк О.В.** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.

- [1] V.E. Lashkarev, A.V. Ljubchenko, M.K. Shejnkman, *Neravnovesnye processy v fotoprovodnikah* (Naukova dumka, Kiev, 1981).
- [2] J.L. Shay, J.H. Wernick, *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications* (Pergamon Press, N.Y., 1975).
- [3] Y. Ueno, Y. Kojima, T. Sugiura, H. Minoura, *Thin Solid Films* 189(1), 91(1990).
- [4] L. S. Lerner, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 27(1), 1(1966).
- [5] V.V. Halyan, V.V. Strelchuk, V.O. Yukhumchuk, A.H. Kevshyn, G.Ye. Davydyuk, M.V. Shevchuk, S.V. Voronyuk, *Physica B* 411, 35 (2013).
- [6] K.V. Koughia, I.S. Shlimak, ed. by H. Fritzsche, *World Scientific Publishing Company* 3, 213(1990).
- [7] J. W.Lekse, A. M.Pischera, J. A. Aitken, *Materials research bulletin* 42(3), 395(2007).
- [8] H. Mustafa, D. Hunter, A. K. Pradhan, U. N. Roy, Y. Cui, and A. Burger, *Thin Solid Films*. 515(17), 7001(2007).
- [9] H.P.D. Langon, *Phys. Rev.* 130, 134 (1963).
- [10] P.G. Schunemann, S.D. Setzler, T.M. Pollak, M.C. Ohmer, J.T. Goldstein, and D.E. Zelmon, *J. Cryst. Growth* 211, 242(2000).
- [11] I.D. Olekseyuk, V.P. Sachanyuk, O.V.Parasyuk, *J. Alloys Compds.* 414, 73(2006).
- [12] S. Ozaki, S. Adachi, *Phys. Status Solidi A* 203, 2919 (2006).
- [13] A.El.Korashy, M.A.Abdel-Rahim, H.El. Zahed, *Thin Solid Films* 338, 207 (1999).
- [14] N. Yamamoto, H. Takahera, H. Horinaka, T. Miyauchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 25, 1397 (1986).
- [15] Yu.Andreev, P.Geiko, V. Voevodin, Gusamov, A. *Jpn. J. Appl. Phys.* 39s, 94 (2000).
- [16] N.A. Gorjunova, *Slozhnyealmazopodobnye poluprovodniki* (Sovetskoe radio, Moskva, 1968).
- [17] O.Y. Khyzhun, G.L. Myronchuk, O.V. Zamurueva, O.V. Parasyuk, *Optical Materials* 38 10(2014).
- [18] M. Makowska-Janusik, I.V. Kityk, G. Myronchuk, O. Zamuraeva, O.V. Parasyuk, *Cryst Eng Comm*, 16, 9534 (2014).
- [19] O.V. Zamurueva, G.L. Mironchuk, O.V. Parasyuk, G.P. Shavarova, *Nauk. visn. Chidnoevrop. nac. un-tu im. Lesi Ukraïнки. Fiz. nauki.* 15, 10(2014).
- [20] L.S. Stil'bans, *Fizika poluprovodnikov*(Sovetskoe Radio, 1967).
- [21] G.Є. Davidjuk, G.L. Mironchuk, O.V. Parasyuk, M.V. Shevchuk, O.V. Jakimchuk, S.P. Danil'chuk, *Naukovij visnik VNU imeni Lesi Ukraïнки. Fizichni nauki* 16, 2(2011).
- [22] N. Mott, Je. Djevis, *Jelektronnye processy v nekristallicheskih veshhestvah.*
- [23] Ja.G. Kljava, *FTT*27(5), 1350 (1985).
- [24] Ju.M. Andreev, I.V. Baturin, P.P. Gejko, A.I. Gusamov, *Kvant. Jelektron* 29(1), 66(1999).

O.V. Zamurueva, G.L. Myronchuk, M.V. Khvyshchun, O.V. Parasyuk

## Electric and photoelectric properties of solid solutions $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{Si}(\text{Ge})\text{Se}_6$

Temperature dependences of specific dark conductivity and spectral distributions of photoconductivity have been studied. It has been established that the  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$  and  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  single crystals are high-resistance semiconductors with *p*-type conductivity. The interpretation of experimental results conducted under the Mott model for disordered systems. Thus, from the experimental results follows that the solid solution  $\text{AgInSe}_2$  -  $\text{Si}(\text{Ge})\text{Se}_2$  when the temperature drops from 300 to 200 K, the conductivity in the area carried thermally excited permitted carriers impurity activation energy of  $\sim 0.59\text{eV}$  and  $0.48\text{eV}$  for  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$  and  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  respectively.

**Keywords:** conductivity, Fermi level, activation energy, an amorphous semiconductor, photoconductivity.