

© Замуруєва О. В., Махновець Г. В., Парасюк О.В., 2016

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
вул. Потапова, 9, Луцьк, 43000, Україна**ВПЛИВ КОМПОНЕНТНОГО СКЛАДУ
НА ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ПАРАМЕТРИ КРИСТАЛІВ $Ag_2In_2Si(Ge)S(Se)_6$**

Досліджено оптичні й електричні властивості сполук $Ag_2In_2Si(Ge)S(Se)_6$. Показано, що кристали проявляють властивості неупорядкованих систем, зумовлені структурними особливостями сполук. За спектральним розподілом коефіцієнта поглинання оцінено ширину забороненої зони. Досліджено температурну залежність питомої темної електропровідності кристалів. Установлено механізм провідності в діапазоні температур 200 – 300 К.

Ключові слова: коефіцієнт поглинання, ширина забороненої зони, питома темнова електропровідність, халькогеніди індію та срібла.

Кристали $AgInSe_2$, $AgInTe_2$ належать до великого класу сполук з структурою халькопїриту $A^I B^III C_2^{VI}$, які мають технологічно привабливі властивості для створення різного роду оптоелектронних приладів. Ряд кристалів із цієї групи, такі як $AgGaS_2$, $AgGaSe_2$, $CuInSe_2$, $CuInS_2$ комерційно доступними і знайшли застосування у виробництві приладів нелінійної оптики і сонячних елементів. Восанній час практичний інтерес мають і інші сполуки цієї групи, в тому числі і $AgInSe_2$ та $AgInTe_2$, які є електронно-хімічними аналогами бінарних сполук $A^{II} B^{VI}$ [1]. Оптичні спектри вирощених в вигляді тонких плівок $AgInSe_2$ та $AgInTe_2$ вивчалися у [2]. Згідно з цими даними кристали $AgInSe_2$ і $AgInTe_2$ є прямозонними, а ширина забороненої зони становить 1.21 та 1.16 eV відповідно, що робить їх перспективними матеріалами для перетворювачів сонячної енергії. Результати досліджень фотопровідності $AgInSe_2$ [3, 4] показали наявність хороших фотодіодних характеристик. У [5] були отримані оптичні функції та спектри фотолюмінесценції $AgInSe_2$, а також розрахована методом емпіричного псевдопотенціалу його зонна структура. Наявність у них двопробнезаложення й ізотропної точки дозволяє використовувати їх як фільтри [6], а також для подвоєння частоти CO_2 лазерів [7].

Хоча властивості сполук $AgGaSe_2$ та $AgInSe_2$ вивчені достатньо добре, в той же час інформація про тверді розчини на їх основі досить обмежена [8-13]. Тому метою роботи є дослідження сполук $Ag_2In_2Si(Ge)S(Se)_6$, які утворюються в системах $AgInSe_2$ – $Si(Ge)S(Se)_2$.

Методика і техніка експерименту

Вимірювання спектрів поглинання світла проводилося на стандартній заводській установці з використанням монохроматора МДР-206. Фотоприймачами слугували кремнієві або PbS сенсори. Обробка сигналу здійснювалась на комп'ютері за допомогою спеціальної програми „Монохроматор”. Для оптичних вимірювань використовувалися тонкі зразки товщиною $d \approx 0,08-0,10$ мм з плоскопаралельними поверхнями оптичної якості. Електричні вимірювання проводилися на зразках з відполірованими поверхнями у формі паралелепіпедів з розмірами $(1 \times 2 \times 5) \text{ мм}^3$. Омичними контактами слугували контакти з галій-індієвої евтектики, нанесені методом втирання на контактну поверхню зразків.

**Експериментальні результати
та їх обговорення**

По зареєстрованих спектрах пропускання за формулою, яка враховує багатократне внутрішнє відбивання в плоскопаралельному зразку, розраховували коефіцієнт поглинання [14].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\left[\frac{(1-R)^2}{2T} \right]^2 + R^2} \right\},$$

де α – коефіцієнт поглинання, d – товщина зразка, T – пропускання, R – коефіцієнт відбивання.

Відомо, що тетрарні сполуки є матеріалами з прямими міжзонними переходами, тому ширину забороненої зони (E_g) для них оцінювали екстраполяцією прямолінійної ділянки залежності $(\alpha)^2$ від енергії фотона до перетину з віссю абсцис. Указані залежності представлені на рис.1.

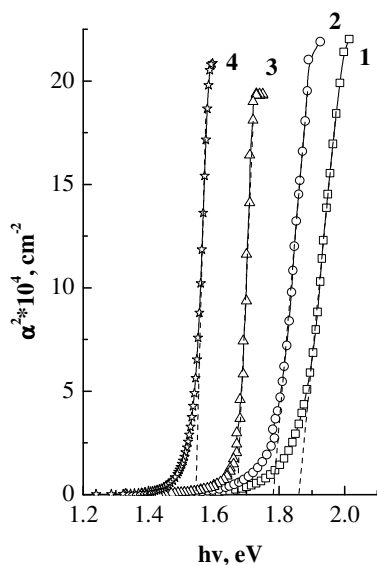


Рис. 1. Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання при $T=300\text{K}$: 1. $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$; 2. $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$; 3. $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$; 4. $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$

Отримані значення E_g для $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$, $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$, $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$, $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ складають 1.88, 1.81, 1.67, 1.54 eV відповідно, що добре узгоджується з даними [15, 16].

Близькість значень E_g для сульфідів та селенідів двох типів свідчить, що основну роль у визначенні ширини забороненої зони тетраарних халькогенідів відіграє природа атомів халькогену (S, Se) і катіони Ag та In, концентрація яких у сполуках більша, в порівнянні з концентрацією атомів Si або Ge.

Відмітність у значенні ширини забороненої зони може бути викликана різним ступенем кулонівської взаємодії, а також збільшенням міжатомної відстані в кристалах $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}(\text{Se})_6$, що призводить до зменшення ширини забороненої зони [17,18]. Отже, зміна в довжині зв'язку сильно впливає на оптичні властивості кристалів.

Нижче області сильного поглинання іде експоненціальна залежність α від $h\nu$ (рис.2), що свідчить про виконання правила Урбаха [19].

Визначений з цього правила параметр Δ ($\Delta = d(h\nu)/d(\ln \alpha)$), який характеризує нахил краю і несе інформацію про середньоквадратичне відхилення міжатомних відстаней [20], становить $\sim 0,12 - 0,15$ eV. Виконання правила Урбаха і велике значення Δ свідчить, що кристали $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}(\text{Se})_6$ і $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}(\text{Se})_6$ належать до дефектних напівпровідників, які зі своєю електронною структурою наближаються до неупорядкованих

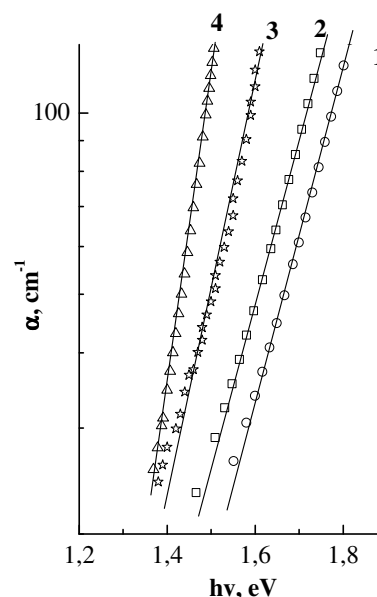


Рис. 2. Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання $f(h\nu)=\ln(\alpha)$ при $T=300\text{K}$: 1. $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$; 2. $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$; 3. $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$; 4. $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$

систем. Та оскільки речовини є складними фазами, вони багаті структурними дефектами як домішкового, так і технологічного походження, які утворюють енергетичні рівні в забороненій зоні напівпровідника. Тому можна сподіватися, що спектр електронних станів у досліджуваних кристалах подібний до таких, як у сильнодефектних неупорядкованих або аморфних напівпровідниках.

Кристали $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}(\text{Se})_6$ й $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}(\text{Se})_6$ – високоомні напівпровідники зі значенням питомої електропровідності $\sigma \sim 10^{-8} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ (за $T = 300 \text{ K}$). Малі значення коефіцієнта термо-е.р.с. ($\alpha \sim 10$ мкВ/К) і σ засвідчують глибоке положення рівня Фермі в забороненій зоні з близькими внесками електронного і діркового складників електропровідностей у значення коефіцієнта термо-е.р.с.

Зазначимо, що багатокомпонентні сполуки мають значну концентрацію технологічних структурних дефектів, якими є міжвузлові атоми, аніонні вакансії та їх комплекси. Частина цих дефектів є донорами, які компенсують акцептори, забезпечуючи низькі значення електропровідності й коефіцієнта термо-е.р.с.

Оскільки для більшості напівпровідникових матеріалів $\mu_p < \mu_n$, то невелике додатне значення коефіцієнта термо-е.р.с, що засвідчує про p -тип провідності зумовлене, оче-

видно, деякою перевагою концентрації дірок над концентрацією електронів [20].

Для визначення механізму електропровідності дослідженні температурні залежності питомої темної електропровідності ($\sigma(T)$) на постійному струмі (рис. 3).

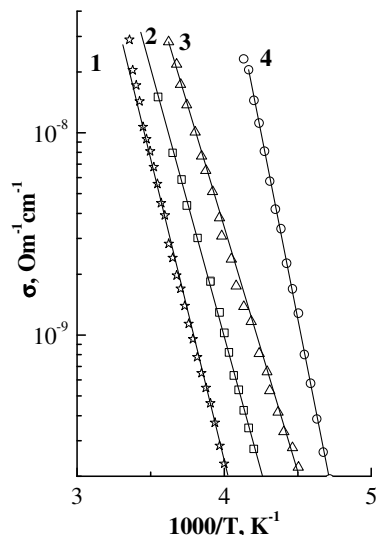


Рис. 3. Температурна залежність питомої темної електропровідності кристалів:
1. $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$; 2. $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$; 3. $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$;
4. $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$

В області низьких температур ($T < 200$ К) σ досліджуваних зразків мало залежить від температури, набуваючи значення $\sim 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Низькотемпературна провідність зразків, згідно з критерієм Мотта, зумовлена носіями, які здійснюють стрибки між локалізованими дефектними станами біля рівня Фермі, закріпленого в зоні локалізованих дефектних станів [20].

Роль дефектних станів, які закріплюють у значному температурному інтервалі E_F , можуть виконувати вакансії кристалічної ґратки. У бінарних халькогенідах $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}$ – аналогах тетрарних сполук – енергетичні стани (рівні) біля середини забороненої зони створюють катіонні вакансії, які є акцепторами [20], зокрема V_{Cd} у CdS і CdSe . Тому можна припустити, що зона локалізованих станів утворена стехіометричними вакансіями срібла (V_{Ag}). Будучи акцепторами, вони, очевидно, зумовлюють p -тип провідності досліджуваних сполук.

В області високих температур ($T \geq 220$ К) залежність $\sigma(T)$ набуває активаційного характеру, при цьому $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_A/kT)$. Визначена з цієї залежності енергія активації

темної електропровідності (E_A) виявилася такою, що дорівнює: 0,68 еВ (для $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$); 0,56 еВ (для $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$); 0,59 еВ (для $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$); 0,50 (для $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$). На нашу думку, зміна енергії активації пов'язана зі зміною ширини забороненої зони, що добре узгоджується з оптичними дослідженнями.

Про механізм провідності можна судити за значенням передекспоненційного множника (σ_0), який отриманий екстраполяцією прямої $\ln \sigma - 1000/T$ при $T \rightarrow \infty$. Для досліджуваних зразків σ_0 становила $\sim 10^{-2} - 10^1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, що є характерним для неупорядкованих напівпровідників [15,16] у яких електропровідність зумовлена збудженням носіїв із енергетичних станів біля рівня Фермі в забороненій зоні в локалізовані стани біля країв дозволених зон.

Висновки

На основі аналізу результатів дослідження спектрального розподілу коефіцієнта поглинання кристалів $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{Si}(\text{Ge})\text{S}(\text{Se})_6$, які утворюються в системах $\text{AgInSe}_2 - \text{Si}(\text{Ge})\text{S}(\text{Se})_2$, оцінена ширина забороненої зони. Дослідження оптичних властивостей селенідних сполук у порівнянні з сульфідами показує, що при заміні $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ зменшується ширина забороненої зони. У кристалах $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{Si}(\text{Ge})\text{S}(\text{Se})_6$ в інтервалі температур $220 < T < 300$ К провідність по дозволених зоні зумовлена збудженням носіїв із енергетичних станів біля рівня Фермі в забороненій зоні в локалізовані стани біля країв дозволених зон. Визначена енергія активації темної електропровідності.

Список літератури

1. Горюнова Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники / Горюнова Н. А. – М. : Сов. радио, 1968. – 268 с
2. Korashy A.El. Optical Absorption Studies on AgInSe_2 and AgInTe_2 / Korashy A.El., Abdel-Rahim M.A., Zahed H. El // Thin Solid Films. – p. 207 - 212.- V. 338 - 1999.
3. Santhosh Kumar M.C. Formation and properties of silver indium selenide thin films by coevaporation / Santhosh Kumar M.C., Pradeep B. // 2004. – V. 72. – P. 369 – 378.
4. Synthesis and characterization of AgInSe_2 for application in thin film solar cells. / Mustafa H., Hanter D., Pradhan A.K. [et al.] // Thin Solid Films. – 2007. – V. 515. – 7001-7004.
5. Ozaki S. Optical Properties and Electronic Band Structure of AgInSe_2 / S. Ozaki,

- S. Adachi // Phys. Status Solidi A. – 2006. – Vol. 203, № 11. – P. 2919–2923.
6. Khyzhun O. Y. Electronic Structure of Tungsten and Molybdenum Germanides Synthesized at High Pressures / O. Y. Khyzhun, Y. V. Zauychny, E. A. Zhurakovsky // J. Alloys Compds. – 1996. – Vol. 244, № 1–2. – P. 107–112.
 7. Удвоєння частоти CO₂-лазерів в новому нелінійному кристалі Ag_{1-x}Ga_xIn_{1-x}Se₂ / Андреев Ю.М., Батурич І.В., Гейко П.П., Гусамов А.І. // Квант. Електрон. – 1999. – Т. 29. – № 1. – С. 66–70.
 8. Complex Chalcogenides in A^I-B^{III}-C^{VI} Systems / V. B. Lazarev, Z. Z. Kish, E. Yu. Peresh, E. E. Semrad. – Moscow: Metallurgiya, 1993. – p. 240.
 9. Electronic Structure of Quaternary Chalcogenide Ag₂In₂Ge(Si)S₆ Single Crystals and the Influence of Replacing Ge by Si: Experimental X-Ray Photoelectron Spectroscopy and X-Ray Diffraction Studies and Theoretical Calculations / A. H. Reshak [et al.] // Sci. Adv. Mater. – 2013. – Vol. 5, № 4. – P. 316–327.
 10. Hahn S. R. Anomalous Composition and Temperature Dependence of the Energy Gap of AgGa_{1-x}In_xSe₂ Mixed Crystals / S. R. Hahn, W. T. Kim // Phys. Rev. B. – 1983. – Vol. 27, № 8. – P. 5129–5131.
 11. X-ray Photoelectron Spectrum, X-ray Diffraction Data, and Electronic Structure of Chalcogenide Quaternary Sulfide Ag₂In₂GeS₆: Experiment and Theory / A. H. Reshak [et al.] // J. Mater. Sci. – 2013. – Vol. 48, № 3. – P. 1342–1350.
 12. Crystal Growth and properties of AgGaTe₂ / P. G. Schunemann [et al.] // J. Cryst. Growth. – 2000. – V. 211. – P. 242–246.
 13. Olekseyuk I. D. X-ray powder diffraction refinement of Ag₂In₂SiSe₆ structure and phase diagram of the AgInSe₂–SiSe₂ system / Olekseyuk I. D., Sachanyuk V. P., Parasyuk O. V. // J. Alloys Compds.– 2006.– Vol. 414.– P. 73–77.
 14. Уханов Ю. И. Оптические свойства полупроводников / Уханов Ю. И. – М.: Наука, 1977. – 366 с.
 15. Optical and Photoconductivity Spectra of Novel Ag₂In₂SiS₆ and Ag₂In₂GeS₆ Chalcogenide Crystals / M. Chmiel, M. Piasecki, G. Myronchuk [et al.] // Spectrochim. Acta, Part A. – 2012. – Vol. 91. – P. 48–50.
 16. Manifestation of Intrinsic Defects in the Band Structures of Quaternary Chalcogenide Ag₂In₂SiSe₆ and Ag₂In₂GeSe₆ Crystals / M. Makowska-Janusik [et al.] // Cryst. Eng. Commun. – 2014. – Vol. 16, № 40. – P. 9534–9544.
 17. Urbach F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids/ F. Urbach // Phys. Rev. – 1953. – Vol. 92, No. 2. – P. 1324.
 18. Клява Я. Г. Правило Урбаха и континуальная неупорядоченность в некристаллических твердых телах / Я. Г. Клява // Физика твердого тела. – 1985. – Т. 27, № 5. – С. 1350–1353.
 19. Стилбанс Л. С. Физика полупроводников. – М.: Сов. радио, 1967. – 452 с.
 20. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах. 2-е изд., перераб. и доп / Н. Мотт, Э. Дэвис // 1982. – М.: Мир., – 368 с.

Summary

Zamurueva O. V., Makhnovets G.V., Parasyuk O. V.

INFLUENCE OF THE COMPONENT COMPOSITION ON OPTICAL AND ELECTRIC PARAMETERS OF Ag₂In₂Si(Ge)S(Se)₆ CRYSTALS

Optical and electric properties of the Ag₂In₂Si(Ge)S(Se)₆ compounds were investigated. It was shown that crystals show the properties of disordered systems caused by the structural features of the compounds. Bandgap energy was estimated from the spectral distribution of the absorption coefficient. Temperature dependence of specific dark conductivity of the crystals was investigated. Conductivity mechanism the temperature range 200–300 K was determined.

Key words: absorption coefficient, bandgap energy, specific dark electrical conductivity, indium-silver chalcogenides.