- 14. High thermoelectric performance in tellurium free *p*-type AgSbSe₂ / Satya N. Guin, Arindom Chatterjee, Devendra Singh Negi [et al.] // Energy & Environmental Science 2013. –No. 9. P. 2603–2608.
- Influence of doping on structural and thermoelectric properties of AgSbSe₂ / K. Wojciechowski, M. Schmidt, J. Tobola [et al.] // J. of Electron. Mater. – 2010. – Vol. 39, No. 9. – P. 2053–2058.
- Crystal structure, electronic and transport properties of AgSbSe₂ and AgSbTe₂ / K. Wojciechowski, J. Tobola, M. Schmidt, R. Zybal // J. of Phys. Chem. Solids. – 2008. – Vol. 69, № 11. – P. 2748–2755.

Федосов Сергей, Божко Неонила, Новосад Алексей, Змий Ольга, Остапюк Тарас, Торчинюк Павел, Олексеюк Иван, Иллюшко Наталия. Взаимодействие компонентов AgSbSe₂ и PbSe, термоэлектрические свойства твердых растворов на их основе. Построено политермическое сечение AgSbSe₂–PbSe, которое является квазибинарной системой с перитектическим типом взаимодействия между компонентами. Установлены два ряда твердых растворов: твердые растворы на основе AgSbSe₂ достигают 53 мол. % PbSe и твердые растворы на основе PbSe достигают 8 мол.% AgSbSe₂. С обоих типов твердых растворов выращены монокристаллы восьми составов, для которых исследованы термоэлектрические и некоторые электрические свойства. Установлено, что кристаллы AgSbSe₂–PbSe принадлежат к полупроводникам *p*-типа проводимости. Показано, что увеличение содержания PbSe в монокристаллах на основе AgSbSe₂ приводит к росту коэффициента термоэдс и уменьшению удельной электропроводимости. Проанализирована зависимость термоэлектрической мощности от состава твердого раствора. Рассчитана термоэлектрическая добротность (*ZT*) для AgSbSe₂ составила 2,2·10⁻². При рассчетах коэффициент теплопроводимости принимался равным $\chi_{tot} \approx 0,6·10^{-2}$ Bt/(K·см).

Ключевые слова: монокристаллы, политермическое сечение, коэффициент Зеебека, электропроводимость, термоэлектрическая мощность.

Fedosov Sergiy, Bozhko Neonila, Novosad Oleksiy, Zmiy Olga, Ostapjuk Taras, Olekseyuk Ivan, Torchynyuk Pavlo, Illyushko Natalya. Interaction of Components AgSbSe₂ and PbSe, Thermoelectric Properties of Solid Solutions Based on Them. A polytermic section AgSbSe₂–PbSe, which is a quasi-binary system with peritectic type of interaction between the components is built. Two rows of solid solutions: based on AgSbSe₂ that reach 53 mol. % PbSe and solid solutions based on PbSe that reach 8 mol.% AgSbSe₂ have been established to exist. Single crystals of eight syllables from both types of solid solutions have been grown and their thermoelectric and some electrical properties investigated. It is found, that the crystals AgSbSe₂–PbSe belong to semiconductors of *p*-type conductivity. It is shown, that an increase of PbSe content in single crystals based on AgSbSe₂ would cause an increase of thermoelectric coefficient and decrease of electrical conductivity. A dependence of the thermoelectric power on the solid solution composition has been analyzed. An estimated thermoelectric merit (*ZT*) for AgSbSe₂ was 2,2·10⁻², wherein thermal conductivity is assumed to be $\chi_{tot} \approx 0,6\cdot10^{-2}$ W/(K·cm).

Key words: crystals, polythermic section, Seebeck coefficient, electrical conductivity, thermoelectric power.

Стаття надійшла до редколегії 03.12.2014 р.

УДК 621.315.592

Вайдотас Кажукаускас Олексій Новосад Володимир Божко Олег Парасюк Неоніла Божко Вілюс Вертеліс Ганна Махновець Аугустас Некрошюс

Механізми проходження струму в монокристалах CuInX₂–ZnIn₂X₄ (X–S, Se) за низьких температур

Досліджена низькотемпературна електропровідність монокристалів CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ та CuInS₂–ZnIn₂S₄ n-типу провідності. Установлено, що при пониженні температури до ~120–27 К домінувальним стає стрибковий механізм провідності зі змінною довжиною стрибка по локалізованих станах, розміщених у вузькій смузі

[©]Кажукаускас В., Новосад О., Божко В., Парасюк О., Божко Н., Вертеліс В., Махновець Г., Некроиюс А., 2014

енергій поблизу рівня Фермі. На основі експериментальних результатів визначено деякі параметри стрибкового каналу провідності й ефективну густину станів поблизу рівня Фермі в твердих розчинах CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ та CuInS₂–ZnIn₂S₄.

Ключові слова: тверді розчини, дефекти, стрибкова провідність, ефективна густина станів.

Постановка наукової проблеми та її значення. Важливе місце серед багатокомпонентних напівпровідників займають халькогенідні матеріали з алмазоподібною кристалічною структурою. До них належать тернарні $A^{I}C^{II}X_{2}$ сполуки, похідні від сполук типу $B^{II}X$ (X–S, Se, Te). Інтерес дослідників до цього класу напівпровідників пов'язана з можливістю їх практичного використання в оптоелектроніці як фоточутливих матеріалів [4; 8; 18; 20; 23; 30]. Сьогодні інтенсивно вивчають також тонкоплівкові структури на основі $A^{I}C^{III}X_{2}$ та їх твердих розчинів. Також варто відзначити, що використання твердих розчинів на основі цих і подібних матеріалів – один із методів розширення та покращення функціональних можливостей приладів напівпровідникової електроніки та оптоелектроніки. Оскільки використання саме твердих розчинів здебільшого призводить до виникнення структурних дефектів, які впливають і на фізичні властивості матеріалу, і, відповідно, на параметри приладів, у яких ці матеріали використовуються.

Численні експериментальні результати показали, що фізичні властивості CuInS(Se)₂ визначаються значною мірою саме точковими дефектами кристалічної решітки [2; 9; 11; 17; 27; 29]. У зв'язку із цим актуальним є завдання дослідження впливу точкових дефектів кристалічної решітки на їх фундаментальні фізичні властивості. У статті представлено результати дослідження низькотемпературної залежності електропровідності твердих розчинів CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ та CuInS₂–ZnIn₂S₄.

Мета – дослідити особливості низькотемпературної електропровідності твердих розчинів CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ та CuInS₂–ZnIn₂S₄; дати фізичну інтерпретацію отриманим результатам. Завдання – на основі відомих фізичних моделей проаналізувати експериментальні результати та встановити механізми електропровідності в досліджуваних сполуках; розрахувати основні параметри механізмів струмоперенесення у монокристалах; проаналізувати вплив вакансійної катіоннодефектності в структурі халькопіриту твердих розчинів CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ та CuInS₂–ZnIn₂S₄ на їх електричні властивості за низьких температур.

Методика й техніка експерименту. Досліджували температурні залежності електропровідності монокристалів твердих розчинів CuInSe₂–ZnIn₂Se₄, CuInS₂–ZnIn₂S₄. Для вирощування кристалів твердих розчинів використовували горизонтальний варіант методу Бріджмена–Стокбаргера. Методика вирощування, результати досліджень атомного складу та кристалічної структури CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ і CuInS₂–ZnIn₂S₄ представлені в роботах [15; 25].

Кристали твердих розчинів на основі CuInSe₂ відповідали компонентному складові 5, 10, 15 і 20 мол. % ZnIn₂Se₄, а на основі CuInS₂ – 4, 8, 12 мол. % ZnIn₂S₄. Зразки з умістом 16 мол. % ZnIn₂S₄ виявились двофазними.

Для досліджень використовували зразки у формі правильних паралелепіпедів, вирізаних із середньої частини злитків, отриманих при вирощуванні твердих розчинів. Обробку поверхонь здійснювали через шліфування й полірування алмазними пастами різної зернистості. Середні розміри зразків становили ~6×2×1 мм³. Для забезпечення омічності електричних контактів для кристалів CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ використовували струмопровідний лак (контактол). Для CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ придатними виявились контакти, отримані вплавлянням чистого індію. Дослідження температурної залежності електропровідності проводилось у діапазоні температур $T \approx 27$ –300 К. Нагрівались та охолоджувались зразки зі швидкістю 5 К/Хв. До зразків прикладалася постійна напруга 50 В. Сила стуму вимірювалась електрометром Keithley 6430 Sub-Femtoamp SourceMeter.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Результати досліджень деяких електричних і фотоелектричних властивостей кристалів CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ та CuInS₂–ZnIn₂S₄ представлені в [7; 14; 15; 24; 25]. У цій статті увага приділяється особливостям механізмів струмоперенесення в кристалах твердих розчинів CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ та CuInS₂–ZnIn₂Se₄ та CuInS₂–ZnIn₂Se₄

Результати досліджень температурної залежності електропровідності селеновмісних монокристалів представлені на рис. 1. Згідно з [6; 13], властивості кристалів із умістом 5 і 10 мол. % ZnIn₂Se₄ виявилися близькими до властивостей вироджених напівпровідників. Так, наприклад, Холлівска концентрація і рухливість електронів у монокристалах з умістом 5 мол. % ZnIn₂Se₄ за T = 300 К становили $n \approx 10^{17}$ см⁻³ та $\mu \approx 60$ см²/В·с. Відповідно, їх електропровідність із температурою змінювалася слабо, порівняно зі зразками, що містять 15 і 20 мол. % ZnIn₂Se₄ (рис. 1). Аналогічні результати спостерігались і в монокристалах із умістом 10 мол. % ZnIn₂Se₄.



Рис. 1. Температурні залежності електропровідності в координатах Мотта монокристалів CuInSe₂–ZnIn₂Se₄

З рис. 1 видно, що в кристалах CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ температурні залежності електропровідності за $T \approx 27-120$ К добре описуються прямою лінією в координатах Мотта. У такому разі, згідно з [10; 19], провідність кристалів зумовлена стрибковим механізмом зі змінною довжиною стрибків. Стрибки електронів здійснюються по локалізованих станах, які містяться у вузькій смузі енергій поблизу рівня Фермі (E_F). Про стрибковий механізм провідності в сполуках CuInSe₂ йдеться в [5; 13; 21]. Температурна залежність електропровідності в такому разі описується формулою:

$$\sigma = \frac{\sigma_0'}{\sqrt{T}} \cdot \exp\left(-\left(T_0/T\right)^{\frac{1}{4}}\right) \tag{1}$$

У формулі (1) характеристична температура T_0 і множник σ_0 , згідно з [19], визначаються як:

$$T_0 = \frac{\lambda \alpha^3}{k_B N_F},\tag{2}$$

$$\sigma_0' = 3e^2 v_{ph} \left(\frac{N_F}{8\pi k_B \alpha}\right)^{1/2},\tag{3}$$

де λ – безрозмірний коефіцієнт, здебільшого $\lambda \approx 16$ [19]; $k_{\rm B}$ – постійна Больцмана; $N_{\rm F}$ – густина станів поблизу $E_{\rm F}$; α – стала хвильової функції ($\psi \sim exp(-\alpha/r)$) локалізованого поблизу $E_{\rm F}$ електрона; e – заряд електрона; v_{ph} – частота Дебая.

По нахилу прямолінійних ділянок температурної залежності електропровідності в координатах Мотта $(ln(\sigma \cdot T^{0.5}) - T^{0.25})$ визначали характеристичну температуру T_0 . Для зразків CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ з 20 і 15 мол. % ZnIn₂Se₄ отримані значення становили $T_0 \approx 1,4 \cdot 10^7$ К та $T_0 \approx 5,4 \cdot 10^5$ К, що властиво деяким напівпровідниковим сполукам [10]. Одна з умов реалізації Моттівскої моделі провідності в напівпровідниках – виконання співвідношення $T_0/T >> 1$ [16; 19]. Розраховані значення T_0/T за T = 70 К представлені в табл. 1. Для монокристалів із 5 та 10 мол. % ZnIn₂Se₄ спостерігалося значне зменшення параметра T_0 і співвідношення T_0/T наближалося до 1. Тому модель стрибкової провідності для цих сплавів ставала менш обґрунтованою.

Таблиия 1

Твердий розчин	CuInSe ₂ -ZnIn ₂ Se ₄				CuInS ₂ -ZnIn ₂ S ₄		
Склад	5 мол. % ZnIn ₂ Se ₄	10 мол. % ZnIn ₂ Se ₄	15 мол. % ZnIn ₂ Se ₄	20 мол. % ZnIn ₂ Se ₄	4 мол. % ZnIn ₂ S ₄	8 мол. % ZnIn ₂ S ₄	12 мол. % ZnIn ₂ S4
Т ₀ , К	1.10^{3}	$2,3.10^3$	5,4·10 ⁵	$1,4.10^{7}$	6,3·10 ⁵	$7,7.10^{6}$	9,5·10 ⁶
σ'_{0} , $OM^{-1} \cdot CM^{-1} \cdot K^{1/2}$	10^{2}	3.10^{2}	4.10^{3}	2.10^{6}	10	30	0,5
<i>T₀/T(70</i> К)	14	33	$7,7.10^3$	2.10^{5}	9.10^{3}	$1,1.10^{5}$	$1,4.10^{5}$
ү, нм	2	2	2	2	2	2	2
$N_{\rm F}$, eB ⁻¹ ·см ⁻³	$2,3\cdot 10^{22}$	1.10^{22}	$4,3.10^{19}$	$1,7.10^{18}$	$3,7.10^{19}$	3.10^{18}	$2,4.10^{18}$
<i>є</i> , меВ	3	4	15	33	15	28	30
<i>R</i> , нм	1,5	1,8	7	16	8	14	16

Параметри стрибкової провідності у твердих розчинах CuInX₂-ZnIn₂X₄ (X–S, Se)

Проведені авторами роботи [21] розрахунки показали, що радіус локалізації електрона в монокристалах CuInSe₂ поблизу $E_{\rm F}$ становить $\gamma \approx 2$ нм. У загальному випадку γ , згідно [12], змінюється в межах 0,3–30 нм. Уважаючи, що $\gamma \approx 2$ нм, та враховуючи, що $\gamma = 1/\alpha$, відповідно до рівняння (2), можна визначити $N_{\rm F}$ для твердих розчинів CuInSe₂–ZnIn₂Se₄. Отримані таким методом значення $N_{\rm F}$ представлені в табл. 1.

Для визначення середньої термічної енергії активації стрибка використовували формулу [19]:

$$\varepsilon = \frac{3}{4\pi R^3 N_F},\tag{4}$$

де *R* – середня довжина стрибка при Моттівській провідності, яка, згідно з [19], визначається формулою:

$$R = \left(\frac{9}{8\pi\alpha kTN_F}\right)^{\frac{1}{4}}.$$
(5)

Отримані таким чином значення R (табл. 1) можна узгодити з даними роботи [5]. Представлені в табл. 1 значення R і ε розраховувалися за умови, що T = 70 К. У [21] йдеться про енергію активації стрибка в CuInSe₂ \approx 0,03 eB, що виявилося близьким до наших результатів.

Ураховуючи, що у випадку стрибкової провідності зі змінною довжиною стрибка повинні виконуватися співвідношення $\varepsilon >> kT$ та $\alpha R >> 1$, можна підтвердити раніше зроблені висновки про необґрунтованість цього механізму провідності в кристалах CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ з умістом 5 та 10 мол. % ZnIn₂Se₄.

Заміна атомів аніонної підгратки Se на S обумовлює зменшення (приблизно в 10⁴ разів) питомої електропровідності твердих розчинів. Результати досліджень температурної залежності електропровідності монокристалів CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ представлені на вставці до рис. 2. Для всіх зразків системи CuInS₂–ZnIn₂S₄ температурна залежність електропровідності виявилася складною неекспоненційною функцією, що може свідчити про конкурування декількох механізмів електропровідності.

При збільшенні вмісту другої компоненти питома електропровідність кристалів CuInS₂–ZnIn₂S₄, так само, як і в CuInSe₂–ZnIn₂Se₄, зменшується. Частково це може зумовлюватися збільшенням концентрації катіонних вакансій, які в халькогенідних напівпровідниках виконують роль акцепторів, що компенсують мілкі донори. Згідно з [7; 14; 15; 24; 25], особливістю утворення твердих розчинів CuInS₂–ZnIn₂S₄ та CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ є заміщення двох атомів Cu одним атомом Zn ($2Cu \leftrightarrow Zn+$) у їх кристалографічній позиції 4*a*, що й зумовлює зростання вакансійної катіоннодефектності в структурі халькопіриту зі збільшенням умісту ZnIn₂S₄.

Проте в монокристалах CuInS₂–ZnIn₂S₄ за низьких температур (~27–80 К) температурна залежність електропровідності виявилася близькою до експоненціальної після збудження кристалів квантами світла з домішкової області. Для прикладу: на рис. 2 представлено результати досліджень термостимульованих струмів (ТСП) у сполуках CuInS₂–ZnIn₂S₄ з умістом 12 мол. % ZnIn₂S₄. Спектр ТСП отримали як різницю між струмом після засвітки кристалів і темновим струмом. Збуджувалися зразки квантами світла, що відповідають енергетичному положенню максимуму індукованої фотопровідності. Для твердих розчинів CuInS₂–ZnIn₂S₄ з 12 мол. % ZnIn₂S₄ максимум індукованої фотопровідності відповідав енергії квантів світла $hv \approx 1,35$ еВ [14; 15]. По нахилу прямолінійних ділянок спектрів ТСП (рис. 2, крива TSC-DC) у напівлогарифмічному масштабі визначалася температурна

енергія активації (на рис. 2 вказана стрілкою). Детально спектри ТСП і фізична модель, на основі якої проводилась їх інтерпретація, представлені в [14; 15].



Рис. 2. Термостимульована провідність у монокристалах CuInS₂–ZnIn₂S₄ з 12 мол. % ZnIn₂S₄: DC – темновий струм; TSC – струм після засвітки зразка; TSC-DC – термостимульований струм. На вставці – температурна залежність електропровідності твердих розчинів CuInS₂–ZnIn₂S₄ із різним вмістом ZnIn₂S₄, мол.%: 1 – 4; 2 – 8; 3 – 12. Дані взяті з роботи [15]

Докладніший аналіз показав, що в інтервалі температур від 27 до 80 К у кристалах CuInS₂– ZnIn₂S₄ так само, як і в CuInSe₂–ZnIn₂Se₄, відповідальним за особливості температурної залежності темнової електропровідності може бути стрибковий механізм провідності (рис. 3). Деякі параметри стрибкової провідності в кристалах CuInS₂–ZnIn₂S₄ представлені в табл. 1. У [26] повідомлялося про $\gamma = 1$ нм для кристалів CuInS₂. Під час розрахунків аналогічно, як і в сполуках CuInSe₂–ZnIn₂Se₄, покладали, що $\gamma = 2$ нм. В [6] енергія активації стрибкової провідності для CuInS₂ за T = 100 К становила ≈ 27 меВ, що узгоджується з нашими даними.



Рис. 3. Температурні залежності електропровідності в координатах Мотта монокристалів CuInS₂–ZnIn₂S₄

Про дефектні центри, відповідальні за формування зони локалізованих станів, по яких реалізусться стрибковий механізм провідності, можна лише припустити, що вони утворюються V_{Cu} . На користь цього припущення свідчить сильна залежність отриманих значень N_F від складу твердого розчину й, відповідно, від концентрації V_{Cu} . Енергетичне положення зони локалізованих станів визначає положення E_F за низьких температур у досліджуваних сполуках T < 120 К. Згідно з [5], у сполуках CuInSe₂ V_{Cu} створюють акцепторні рівні, розміщені на 0,7 еВ вище валентної зони. Глибина залягання акцепторних центрів, створених V_{Cu} у сполуках CuInS₂, за різними даними [1; 3; 22; 28], становить ~0,1–0,2 еВ. Також на користь цього припущення можна використовувати факт збільшення характеристичної температури T_0 зі зростанням концентрації V_{Cu} в кристалах, оскільки параметр T_0 залежить від величини розупорядкування в кристалі [19].

Висновки та перспективи подальшого дослідження. Отже, зміна співвідношення атомів міді і цинку в твердих розчинах CuInS₂–ZnIn₂S₄ та CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ дає змогу ефективно контролювати їх електричні властивості. В усіх монокристалах, крім твердих розчинів CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ з невеликим вмістом ZnIn₂Se₄ (~5–10 мол. %), за низьких температур (~27–110 K) електропровідність реалізусться стрибковим механізмом електронів із змінною довжиною стрибка по локалізованих станах у вузькій смузі енергій біля рівня Фермі.

Залежність T_0 і, відповідно, N_F від складу твердого розчину свідчить на користь припущення, що дефектами, відповідальними за формування зони локалізованих станів, є V_{Cu} . Розраховані за T = 70 К значення довжини стрибків електронів, залежно від складу твердого розчину, змінювалися в межах від 7 до 16 нм. Термічна енергія активації стрибків становила ~0,015–0,033 еВ.

Робота виконана за підтримки Державного агентства з питань науки, інновацій та інформатизації України (Договір № M/106-2014) та Литовською радою з науки, заявка TAP-LU – 13 – 021.

Джерела та література

- Analysis of photoluminescence spectra on CuInS₂ crystals / M. Iwai, T. Onishi, K. Abe [et al.] // Int. Conf. Physics-2005, Baku, 7–9 June. – Baku, 2005. – P. 804–807.
- Anion vacancies in CuInSe₂ / S. Niki, R. Suzuki, S. Ishibashi [et al.] // Thin Sol. Films. 2001. Vol. 387, № 1–2. – P. 129–134.
- 3. Binsma J. J. M. Luminescence of CuInS₂: I. The broad band emission and its dependence / J. J. M. Binsma, L. J. Giling, J. Bloem // J. Lumin. 1982. Vol. 27, № 1. P. 35–53.
- CuInS₂ based thin film solar cell with 10,2 % efficiency / R. Scheer, T. Walter, H. W. Schock [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 1993. – Vol. 63, № 24. – P. 3294–3296.
- Effect of deviations from stoichiometry on electrical conductivity and photoconductivity of CuInSe₂ crystals / M. A. Abdullaev, Dz. Kh. Magomedova, R. M. Gadzhieva [et al.] // Semiconductors. – 2001. – Vol. 35, № 8. – P. 870–872.
- 6. Electrical and optical characterisation of CuInS₂ crystals and polycrystalline co evaporated thin films / A. Amara, W. Rezaiki, A. Ferdi [et al.] // Sol. Energy Mat. Sol. Cells. 2007. Vol. 91, № 20. P. 1916–1921.
- Electrical and optical properties of solid solutions Cu_{1-x}Zn_xInSe₂ (x = 0,05–0,2) / V. V. Bozhko, G. Ye. Davyduyk, O. V. Parasyuk [et al.] // Ukr. J. Phys. 2010. Vol. 55, № 3. P. 312–316.
- Electrical properties of sprayed CuInS₂ films for solar cells / A. Mere, O. Kijatkina, H. Rebane [et al.] // J. Phys. Chem. of Solids. – 2003. – Vol. 64, № 9–10. – P. 2025–2029.
- Electron properties of n- and p-CuInSe₂ / P. M. Gorley, V. V. Khomyak, Yu. V. Vorobiev [et al.] // Sol. Energy. – 2008. – Vol. 82, № 2. – P. 100–105.
- Electron theory of disordered semiconductors / [V. L. Bonch-Bruevich, I. P. Zvyagin, R. Kapper at al.]. Moscow : Nauka, 1981. – 384 p.
- Garuthara R. Characterization of CuInS₂ thin films prepared by electrodeposition and sulfurization with photoluminescence spectroscopy / Rohana Garuthara, Ruwan Wijesundara, Withana Siripala // Solar Energy Mater & Solar Cells. – 2003. – Vol. 29, № 3. – P. 331–338.
- Godet C. Variable range hopping revisited: the case of an exponential distribution of localized states / C. Godet // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2002. – Vol. 299–302, Part 1. – P. 333–338.
- Guillén C. Investigations of the electrical properties of electrodeposited CuInSe₂ thin films / C. Guillén, J. Herrero // J. Appl. Phys. – 1992. – Vol. 71, № 11. – P. 5479–5483.
- 14. Influence of cation-vacancy defects on the properties of CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ solid solutions / V. V. Bozhko, O. V. Novosad, O. V. Parasyuk [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. 2015. Vol. 618. P. 715–717.
- 15. Influence of cation-vacancy imperfection on the electrical and photoelectric properties of the Cu_{1-x}Zn_xInS₂ alloy / V. V. Bozhko, A. V. Novosad, G. E. Davidyuk [et al.] // Semiconductors. 2014. Vol. 48, № 3. P. 286–291.
- 16. Kosyak V. Temperature dependent conductivity of polycrystalline Cu₂ZnSnS₄ thin films / V. Kosyak, M. A. Karmarkar, M. A. Scarpulla // Appl. Phys. Lett. 2012. Vol. 100, № 26. P. 263903–264100.

- 17. Lablou N. Donor-acceptor pair transitions in CuInS₂ / N. Lablou, G. Massé // J. Appl. Phys. 1981. Vol. 52, № 2. – P. 978–982.
- 18. Lee D. ZnO-based nanostructuring strategy using an optimized solution process in CuInS₂ superstrate photovoltaics / Dongwook Lee, Kijung Yong // J. Phys. Chem. C. – 2014. – Vol. 118, № 15. – P. 7788–7800.
- Mott N. F. Electronic processes in non-crystalline materials / N. F. Mott, E. A. Davis. Oxford : Clarendon Press, 1971. – 437 p.
- 20. Preparation of Cu(In,Ga)Se₂ polycrystalline thin films by two-stage selenization processes using Se–Ar gas / V. Alberts, J. H. Schon, M. J. Witcomb [et al.] // J. Phys. D. 1998. Vol. 31, № 20. P. 2869–2866.
- 21. Properties of CuInSe₂ films obtained by methods of selenization and quasi-equilibrium deposition / T. M. Gadzhiev, A. A. Babaev, R. M. Gadzhieva [et al.] // Inorganic Materials. 2008. Vol. 44, № 12. P. 1295–1299.
- 22. Properties of the CuInS₂ surface and the effect of organic layers // A. B. Verbitskiĭ, Ya. I. Vertsimakha, P. N. Lutsyk [et al.] / Semiconductors. 2006. Vol. 40, № 2. P. 197–201.
- 23. Schock H. W. Solar cells based on CuInSe₂ and related compounds: recent progress in Europe / H. W. Schock // Sol. Energy Mater. and Sol. Cells. 1994. Vol. 34, № 1–4. P. 19–26.
- 24. Solid-state solutions of copper indium disulfide and zinc indium tetrasulfide: Growth, crystallography and opto-electronic properties / V. V. Bozhko, A. V. Novosad, G. E. Davidyuk [at al.] // Materials Science in Semiconductor Processing. 2014. Vol. 24. P. 231–236.
- 25. Specific features of the low-temperature conductivity and photoconductivity of CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ Alloys / V. V. Bozhko, A. V. Novosad, O. V. Parasyuk [et al.] // Semiconductors. 2014. Vol. 48, № 6. P. 747–752.
- 26. Structural and electrical properties of spray deposited thin films of CuInS₂ nanocrystals / M. A. Majeed Khan, Sushil Kumar, Maqusood Ahamed, Mohamad S. AlSalhi // Mat. Lett. 2012. Vol. 68. P. 497–500.
- 27. Ueng H. Y. Defect identification in undoped and phosphorus-doped CuInS₂ based on deviations from ideal chemical formula / H. Y. Ueng, H. L. Hwang // J. Appl. Phys. 1987. Vol. 62, № 2. P. 434–438.
- 28. Ueng H. Y. The defect structure of CuInS₂. Part II: Thermal annealing defects // H. Y. Ueng, H. L. Hwang // J. Phys. Chem. Solids. 1990. Vol. 51, № 1. P. 1–10.
- 29. Verheijen A. W. The region of existence of CuInS₂ /A. W. Verheijen, L. J. Giling, J. Bloem // Mater. Res. Bull. 1979. Vol. 14, № 32. P. 237–240.
- 30. ZnO/CdS/CuInSe₂ thin-film solar cells with improved performance / L. Stolt, J. Hodstrom, J. Kessler [et al.] // Appl. Phys. Lett. 1993. Vol. 62, № 6. P. 597–600.

Кажукаускас Вайдотас, Новосад Алексей, Божко Владимир, Парасюк Олег, Божко Неонила, Вертелис Вилюс, Махновец Анна, Некрошюс Аугустас. Механизмы протекания тока в монокристаллах CuInX₂–ZnIn₂X₄ (X–S, Se) при низких температурах. В статье исследовались механизмы протекания тока в твердых растворах CuInX₂–ZnIn₂X₄ (X–S, Se). Слабая температурная зависимость электропроводимости и большая концентрация электронов в монокристаллах CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ с небольшим содержанием (5–10 мол. %) ZnIn₂Se₄ свидетельствуют об их состоянии, близком к вырожденному. Температурная зависимость электропроводимости в интервале температур 27–120 К монокристаллов CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ и в интервале температур 27–80 К монокристаллов CuInS₂–ZnIn₂S₄ хорошо спрямляются в координатах Мотта. Это свидетельствует о переносе заряда путем прыжковой проводимости электронов с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми. Из анализа экспериментальных данных, для кристаллов CuInSe₂–ZnIn₂S₄ кодержащих 10 и 15 мол. % ZnIn₂Se₄ и для кристаллов CuInS₂–ZnIn₂S₄ содержащих 4, 8 и 12 мол. % ZnIn₂S₄ мы оценили эффективную плотность состояний, длину прыжков и энергию термической активации прыжков.

Ключевые слова: твердые растворы, дефекты, прыжковая проводимость, эффективная плотность состояний.

Kazukauskas Vaidotas, Novosad Oleksiy, Bozhko Volodymyr, Parasyuk Oleg, Bozhko Neonila, Vertelis Vilius, Makhnovets Ganna, Nekrosius Agustas. The Passing Current Mechanisms at Low Temperatures of CuInX₂–ZnIn₂X₄ (X–S, Se) Single Crystals. The passing current mechanisms in CuInX₂–ZnIn₂X₄ (X–S, Se) solid solutions has been studied. The slight temperature dependence of the electrical conductivity and high electron concentration of CuInS₂–ZnIn₂Se₄ single crystals containing a low (5–10 mol. %) fraction of ZnIn₂Se₄ are indicators of nearly degenerate state of the crystals. The temperature dependency of the electrical conductivity in the temperature range 27–120 K for the CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ single crystals and in the temperature range 27–80 K for the CuInS₂–ZnIn₂Se₄ single crystals and in the temperature range transport occurs through the mechanism of the variable-range hopping of electrons between localized states lying within a narrow energy band near the Fermi level. From the analysis of the experimental data for CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ solid solutions containing 10 and 15 mol. % of ZnIn₂Se₄ and for CuInS₂–ZnIn₂S₄ solid solutions containing 4, 8 and 12 mol. % of ZnIn₂S₄, we have estimated the effective density of states, the length and thermal activation energy of hopping.

Key words: solid solutions, defects, hopping conduction, effective density of states.

Стаття надійшла до редколегії 16.12.2014 р.