

**І. В. Кітик** – доктор фізико-математичних наук, професор Ченстоховської політехніки (Польща);

**Г. Л. Мирончук** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики твердого тіла та інформаційно-вимірювальних технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**Г. С. Давидюк** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики твердого тіла та інформаційно-вимірювальних технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**О. В. Якимчук** – аспірант кафедри фізики твердого тіла та інформаційно-вимірювальних технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**О. В. Парасюк** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**М. Хмель** – магістр-інженер, начальник НШП (м. Ченстохова, Польща)

### Вплив легуючих атомів хімічних елементів I, III і IV груп на деякі фізичні властивості монокристалів тетрарної сполуки $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$

*Роботу виконано на кафедрі фізики твердого тіла та інформаційно-вимірювальних технологій ВНУ ім. Лесі Українки і на кафедрі фізики Ченстоховської політехніки (Польща)*

Досліджено електричні, оптичні та фотоелектричні властивості монокристалів тетрарної фази  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ , легованої атомами Cu, In, Si, Sn. Ця сполука – високоомний ( $\sim 10^{-7}-10^{-10} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , при  $T \approx 300\text{K}$ ) широкозонний напівпровідник ( $E_g \approx 2,4 \text{ eV}$ ) р-типу провідності з електричними, оптичними і фотоелектричними параметрами, які залежать від природи і концентрації легуючих домішок. Показано, що легування зразка  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$  з 5–10% концентрацією домішок веде до просвітлення кристала в області вікна пропускання світла ( $h\nu < 1,8 \text{ eV}$ ). На основі запропонованої фізичної моделі, з врахуванням особливостей неупорядкованих систем, проведено інтерпретацію одержаних експериментальних результатів.

**Ключові слова:** леговані тетрарні сполуки, дефекти, електричні, оптичні і фотоелектричні властивості.

**Китык И. В., Мирончук Г. Л., Давидюк Г. С., Якимчук Е. В., Парасюк О. В., Хмель М.** Влияние легирующих атомов химических элементов I, III, и IV групп на некоторые физические свойства монокристаллов тетрарного соединения  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ . Исследовались электрические, оптические и фотоэлектрические свойства монокристаллов тетрарной фазы  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ , легированной атомами Cu, In, Si, Sn. Это соединение – высокоомный ( $\sim 10^{-7}-10^{-10} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , при  $T \approx 300 \text{ K}$ ) широкозонный полупроводник ( $E_g \approx 2,4 \text{ eV}$ ) р-типа проводимости с электрическими, оптическими и фотоэлектрическими параметрами, которые зависят от природы и концентрации легирующей примеси. Показано, что легирование образца  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$  с 5–10 % концентрацией примесей ведет к просветлению кристалла в области окна прозрачности ( $h\nu < 1,8 \text{ eV}$ ). На основании предложенной физической модели с учетом особенностей неупорядоченных систем проведена интерпретация полученных экспериментальных результатов.

**Ключевые слова:** легированные тетрарные соединения, дефекты, электрические, оптические и фотоэлектрические свойства.

**Kityk I. V., Myronchuk G. L., Davidyuk G. Ye., Yakimchuk O. V., Parasyuk O. V., Chmiel M.** The Influence of Doping with Groups I, III, IV Elements on Some Physical Properties of Quaternary Compound  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$  Single Crystals. The electric, optical and photoelectric properties of quaternary phase  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$  single crystals, doped with Cu, In, Si, Sn atoms have been investigated. It has been shown, that the compound is a high resistant ( $\sim 10^{-7}-10^{-10} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  at  $T \approx 300 \text{ K}$ ) wide-band semiconductor ( $E_g \approx 2,4 \text{ eV}$ ) that has p-type conductivity and its electric, optical and photoelectric parameters depend on the nature and concentration of the dopant. It is shown that doping of  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$  with impurity concentration 5–10% leads to the enlightenment of the crystal in the

transparency window ( $h\nu < 1,8$  eV). On the base of the proposed physical model with provision for the features of disordered systems the interpretation of experimental results has been carried out.

**Key words:** quaternary doped compounds, defects, electric, optical and photoelectric properties.

**Постановка наукової проблеми та її значення.** Розвиток сучасної електроніки вимагає створення нових дешевших, анізотропних, кристалічних, фоточутливих сполук з регульованими параметрами, з широкими вікнами пропускання світла, які можуть бути перспективними матеріалами оптоелектроніки, нелінійної оптики та ін. Як показали проведені за останнє десятиріччя наукові дослідження, до таких матеріалів належать багатокомпонентні сполуки. Зважаючи на певні фізичні властивості особливо перспективними можуть виявитися халькогенідні фази, для яких аналогами є бінарні халькогеніди групи  $A^{II}B^{VI}$ .

У роботі досліджено оптичні, електричні і фотоелектричні властивості саме таких тетраарних, спеціально не легованих і вперше легованих нами атомами Cu, In, Si, Sn монокристалів халькогенідних сполук  $AgGaGe_3Se_8$ .

**Мета** наукової розвідки – дослідити електричні, оптичні і фотоелектричні властивості в температурному інтервалі 100–300 К тетраарного спеціально не легованого і легованого атомами домішок II, III, IV груп селеніда  $AgGaGe_3Se_8$ .

**Завдання** – на основі експериментальних результатів проаналізувати вплив атомів легуючої домішки Cu, In, Si і Sn на електричні, оптичні і фотоелектричні властивості кристалів  $AgGaGe_3Se_8$ .

**Матеріали і методи дослідження.** Монокристали тетраарної сполуки  $AgGaGe_3Se_8$  були одержані в технологічних лабораторіях хімічного факультету ВНУ імені Лесі Українки. Легування зразків здійснювалося в процесі вирощування. Контроль якості одержаних монокристалів здійснювався на основі рентгеноструктурного аналізу.

Експериментальні вимірювання параметрів зразків проводилися за добре апробованими стандартними методиками з використанням комп'ютерних програм аналізу результатів експерименту в режимі автоматичного виведення їх на записуючий пристрій.

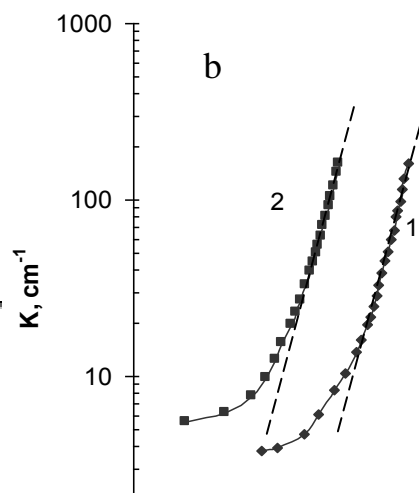
Роль оптичного приладу виконував монохроматор МДР-208. Датчиками оптичного сигналу слугували фотоприймачі на основі кремнію або PbS (залежно від спектральної області досліджуваного сигналу). Реєстрація електричних сигналів здійснювалась електрометром Keithley-6514. Температурні вимірювання проводились в азотному кріостаті з використанням терморегулятора з точністю до  $\pm 0,1$  К.

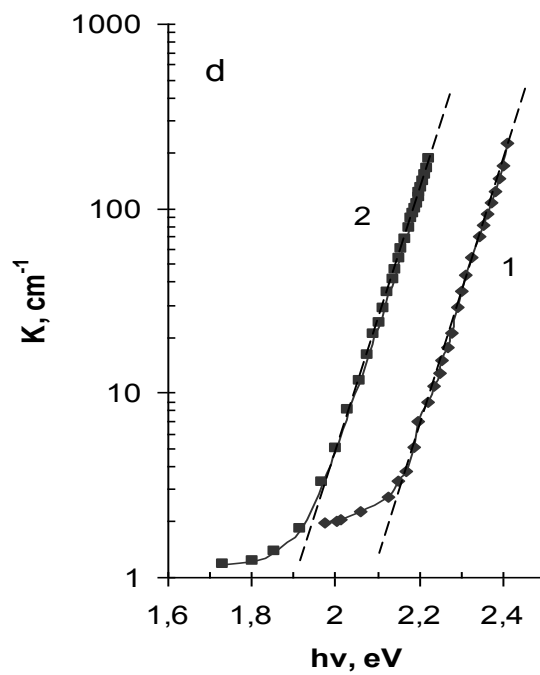
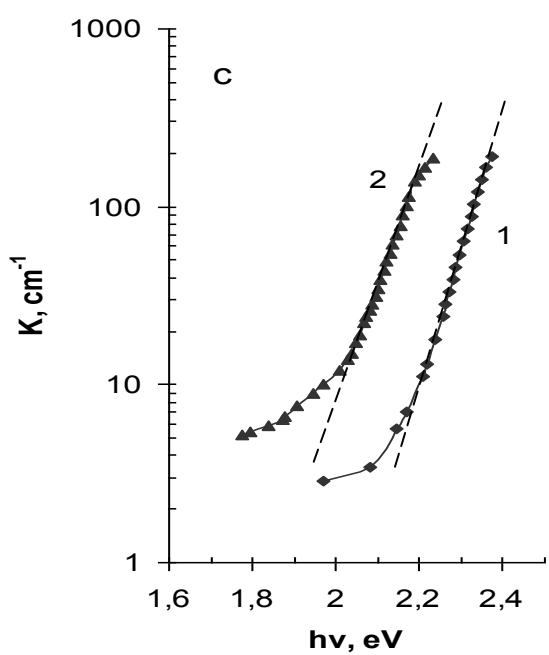
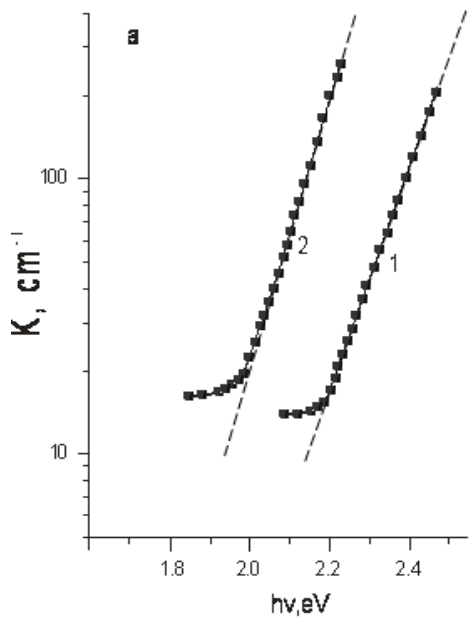
Дослідження спектрів поглинання світла в області власних оптичних переходів (на краю власного поглинання КП) здійснювалось на тонких зразках  $\sim 0,08$ – $0,10$  мм з плоскопаралельними поверхнями оптичної якості.

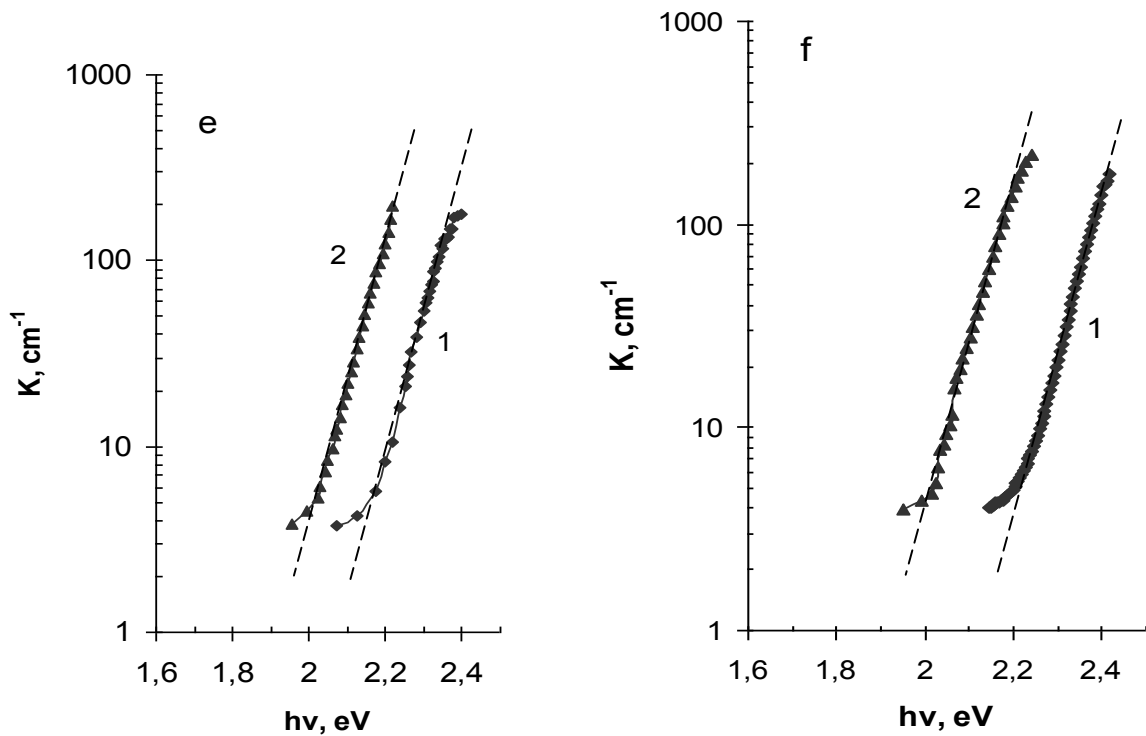
Електричні контакти до зразка наносились методом втирання в свіжо оброблену поверхню галій-індієвої евтектики.

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** Всі зразки, незалежно від природи легуючих домішок, виявилися високоомними матеріалами з темновим значенням питомої електропровідності  $\sigma_t = 10^{-7} - 10^{-10}$  Ом $^{-1}$ см $^{-1}$  при  $T = 300$  К. Мале значення  $\sigma_t$  і коефіцієнта термо-е.р.с.  $\alpha = 40$ – $80$   $\mu$ V/K свідчать, що монокристали і нелегованої, і легованої сполуки  $AgGaGe_3Se_8$  близькі до компенсованих напівпровідників, які згідно знаку  $\alpha$  є матеріалами р-типу провідності. Очевидно, тетраарні селеніди належать до неупорядкованих напівпровідників із структурними технологічними дефектами і донорної, і акцепторної природи, що підтверджено спектрами коефіцієнта поглинання світла ( $K(\nu)$ ) в області власних оптичних переходів (рис. 1. а, b, с, d, e, f).

a







**Рис. 1.** Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання світла в області КП у нелегованих (а) і легованих домішками різних хімічних елементів (b, c, d, e, f) монокристалах  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$  при  $T \approx 100 \text{ K}$  (1) і  $T \approx 300 \text{ K}$  (2): b – Cu (5 %); c – Cu (10 %); d – In (5 %); e – Si (5 %); f – Sn (5 %)

Як видно із рисунка, край поглинання світла в усіх досліджуваних кристалах добре описується експоненційною залежністю, яку часто називають правилом Урбаха [7, 2], що свідчить про участь хвостів щільності станів, обумовлених дефектністю матеріалу, у формуванні власних оптичних переходів:

$$K \nu \sim \exp\left(-\frac{E_g - h\nu}{\Delta_0}\right), \quad (1)$$

де  $E_g$  – параметр, близький до ширини забороненої зони сполуки,  $\Delta_0$  – стала, яка визначає розмиття КП і залежить від дефектності кристала.

Вимірювання  $K \nu$  в температурному інтервалі 100–300 K свідчить про зміщення краю поглинання в область менших енергій при зростанні T (рис. 1 криві 1 і 2), що, очевидно, обумовлено зменшенням з підвищенням температури оптичної ширини забороненої зони ( $E_{g0}$ ) сполуки. Незначна зміна нахилу кривої  $K \nu$  в області КП при зростанні температури зразка засвідчує про незначну зміну  $\Delta_0$ , ( $\sim 0,01 \text{ eV}$ ) при переході з області низьких в область високих температур. Це може бути обумовлено статичним характером  $\Delta_0$ , пов'язаним зі структурними дефектами, які домінують і при високих, і при низьких температурах над дефектністю, пов'язаною з тепловими коливаннями атомів кристалічної ґратки.

Оцінена за енергією квантів  $h\nu$  (для  $K = 200 \text{ cm}^{-1}$ ) в області КП ширина оптичної забороненої зони і експериментально визначені значення  $\Delta_0$  нелегованого і легованих монокристалів  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$  представлено в таблиці 1.

Деякі електричні та оптичні параметри нелегованого і легованих монокристалів  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$

Тип зразка	$E_{g0}, \text{eV}$		$\Delta_0, \text{eV}$ при $T \approx 100 \text{ K}$	$n_t, \text{cm}^{-3}$	$E_A, \text{eV}$
	100 K	300 K			
$\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$	2,45	2,22	~0,09	~ $10^{18}$	~0,66
$\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:5\% \text{Cu}$	2,43	2,20	~0,06	~ $3,5 \cdot 10^{17}$	~0,61
$\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:10\% \text{Cu}$	2,40	2,21	~0,05	~ $3,0 \cdot 10^{17}$	~0,43
$\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:5\% \text{In}$	2,43	2,20	~0,05	~ $3,5 \cdot 10^{17}$	~0,26
$\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:5\% \text{Si}$	2,40	2,19	~0,05	~ $3,4 \cdot 10^{17}$	~0,42
$\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:5\% \text{Sn}$	2,40	2,18	~0,05	~ $3,2 \cdot 10^{17}$	~0,42

Велике значення  $\Delta_0$  для тетрарних сполук, порівняно з таким для більш досконалої бінарної сполуки  $\text{CdSe}$  ( $\Delta_0 \approx 0,03 \text{ eV}$ ), яка є аналогом тетрарних селенідів [1], свідчить про значну дефектність нелегованого і легованих монокристалів  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$  (табл. 1). Слабка чутливість параметрів сполуки  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$  ( $E_{g0}$ ,  $\Delta_0$ ,  $n_t$ ) до великої концентрації легуючих домішок (табл. 1) є характерною ознакою неупорядкованих систем [3].

Використовуючи теоретичну формулу (2) для неупорядкованих систем, представлену в роботі [1], і виходячи з експериментально визначеного  $\Delta_0$ , було розраховано концентрацію заряджених дефектних центрів ( $n_t$ ) в досліджуваних сполуках, відповідальних за розмиття КП.

$$\Delta_0 = 2.2 \left( \frac{a_B^3}{\epsilon} \right)^{2/5} E_B, \quad (2)$$

де  $a_B = \frac{\epsilon \hbar^2}{m_e}$  – борівський радіус електрона,  $E_B = \frac{m_c e^4}{2 \epsilon^2 \hbar^2}$  – борівська енергія. При обчисленні

значення  $n_t$  вважалось, що  $\Delta_0$  обумовлено флуктуацією концентрації однозарядних точкових дефектів, які створюють випадкове електричне поле, що модулює краї дозволених зон. Вважалось, що  $\epsilon$  і ефективна маса електрона такі ж, як в монокристалах  $\text{CdSe}$ . Одержані нами значення  $n_t$  для нелегованої і легованих сполук  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$  представлені в таблиці 1.

Як видно із таблиці 1, найбільш дефектним, згідно значень  $\Delta_0$  і  $n_t$  виявився нелегований кристал. Легування сполуки  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$  домішками деяких хімічних елементів I, III, IV груп таблиці Менделєєва веде до зменшення параметрів  $\Delta_0$  і  $n_t$ , які, незалежно від природи легуючих атомів, лежать в інтервалі величин  $\sim 0,05\text{--}0,06 \text{ eV}$  і  $3,0 \cdot 10^{17}\text{--}3,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  відповідно. Це свідчить про деяке покращення структури легованих кристалів і пояснюється, на нашу думку, переміщенням атомів домішок при вирощуванні зразків до стоків, роль яких виконують структурні дефекти сполуки, і заліковуванням їх. Особливо це стосується атомів Cu (з найменшим, порівняно із атомами інших легуючих домішок іонним радіусом), які є найбільш рухливими в халькогенідних напівпровідниках [6]. При збільшенні концентрації Cu від 5 % до 10 % спостерігається деяке зменшення  $\Delta_0$  при  $T = 100 \text{ K}$  (табл. 1) обумовлене, очевидно, збільшенням екранування електричних і пружних механічних полів навколо крупних структурних дефектів хмаринкою атомів Cu. Експериментально було встановлено незначне зростання  $\Delta_0$  на  $\sim 0,01 \text{ eV}$  при підвищенні температури зразка від 100 до 300 K в легованих Cu(10%) кристалах. На нашу думку, це пов'язано зі зростанням концентрації заряджених дефектів внаслідок термоіонізації частини дефектних центрів, які були нейтральні при низькій температурі, що підтверджується збільшенням з підвищенням температури питомої електропровідності кристалів (рис. 2).

Важливим експериментальним результатом, який підвищує перспективу використання низькосиметричної сполуки  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$  в нелінійній оптиці, є зменшення в легованих зразках коефіцієнта поглинання світла в  $\sim 4\text{--}12$  раз (у різних кристалах і при різних температурах) в області вікон пропускання  $h\nu \leq 1,8 \text{ eV}$  (рис. 1. a, b, c, d, e, f). Найбільше такий ефект спостерігається в легованих Cu і In зразках (рис. 1 c, d). Це можна пояснити, на нашу думку, взаємодією атомів Cu і In з вакансіями срібла ( $V_{Ag}$ ) і вакансіями галію ( $V_{Ga}$ ) з утворенням ізовалентних домішок заміщення  $\text{Cu}_{Ag}$  і  $\text{In}_{Ga}$ , що зменшує концентрацію вакансій металу та їх скупчень в сполуці  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ .

Цьому сприяє близькість іонних радіусів  $Cu^+$  (0,098 nm) до  $Ag^+$  (0,113 nm) і  $In^{3+}$  (0,090 nm) до  $Ga^{3+}$  (0,062 nm) [2].

Зменшення концентрації  $V_{Ag}$  або  $V_{Ga}$  послаблює поглинання світла на дефектах, які їх включають. Частина атомів легуючих домішок екранує електричні і механічні поля напруг скупчень структурних дефектів, якими багаті складні багатокомпонентні сполуки [7], при цьому може знижуватися їх оптична активність. На користь останнього свідчить той факт, що зменшення концентрації точкових дефектів, відповідальних за розмиття КП при легуванні Cu зразків становить  $\Delta n_t \approx 7 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ . Це є значно меншим концентрації атомів Cu ( $N \approx 5 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ) при умові їх повної розчинності в кристалі. Очевидно, велика кількість атомів Cu екранує поля крупних структурних дефектів або заліковує структурні пошкодження, відповідальні за поглинання і розсіювання світла в області вікна прозорості легованої Cu сполуки  $AgGaGe_3Se_8$ , в якій спостерігається найбільше просвітлення. Подібне стосується і кристалів, легуваних іншими домішками.

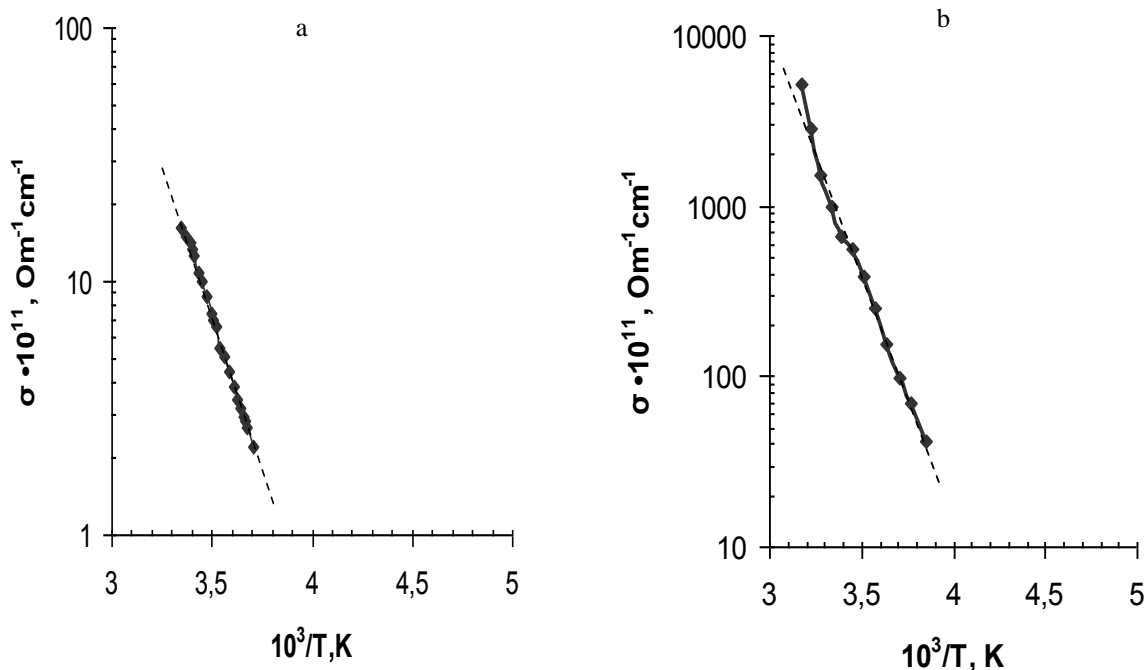
Аналогічний механізм взаємодії атомів легуючих домішок з крупними структурними дефектами спостерігається в легуваних Cu монокристалах CdS – аналогах досліджуваних сполук з кластерами дефектів, утворених нейтронною радіацією [5]. Про відповідальність вакансій та їх сполучень за зони локалізованих станів у неупорядкованих напівпровідниках, які можуть створювати додаткове поглинання світла, повідомлялося в роботі [7].

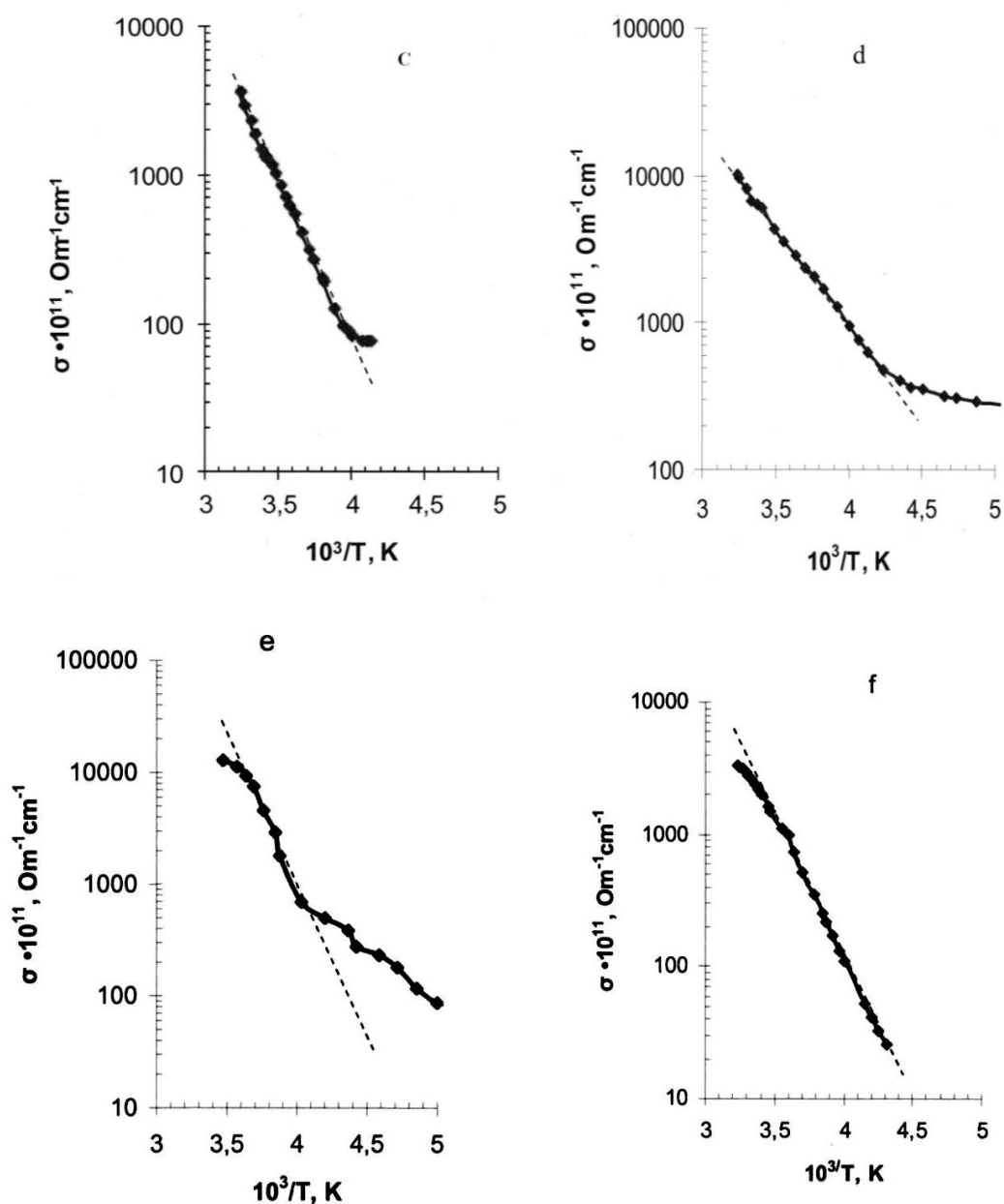
Проведені нами дослідження показали, що в температурному інтервалі 77–300 K  $E_{g0}$  тетраарних легуваних і нелегованих сполук практично лінійно змінюється з температурою:

$$E_g \approx E_{g77} - \alpha (T - 77 \text{ K}), \quad (3)$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт температурної зміни ширини забороненої зони, який виявився рівним  $\alpha \approx 0,9-0,8 \cdot 10^{-3} \text{eV/K}$ , що близьке до такого в бінарних халькогенідах наприклад, для CdS –  $\alpha \approx 0,5 \cdot 10^{-3} \text{eV/K}$ .

На рисунку 2 представлено температурні залежності темної питомої електропровідності сполуки  $AgGaGe_3Se_8$ , легованої атомами різних домішок.





**Рис. 2.** Температурні залежності електропровідностей нелегованого (a) і легованих (b, c, d, e, f) монокристалів  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ : b – Cu (5 %); c – Cu (10 %); d – In (5 %); e – Si (5 %); f – Sn (5 %)

Як видно із рисунка 2, в області температур, близьких до кімнатної (240–300 K) температурна залежність  $\sigma$  тетраарних селенідів описується експоненційною залежністю, що характерна для багатьох неупорядкованих систем [3]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right), \quad (4)$$

де  $E_A$  – термічна енергія активації провідності, різна для нелегованих і легованих монокристалів  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$  (табл.1).

Значення передекспоненційного множника  $\sigma_0$  для досліджуваних кристалів виявилось рівним  $\geq 10^3 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , що свідчить, згідно теорії Мотта для неупорядкованих речовин [3], про термоіонізацію

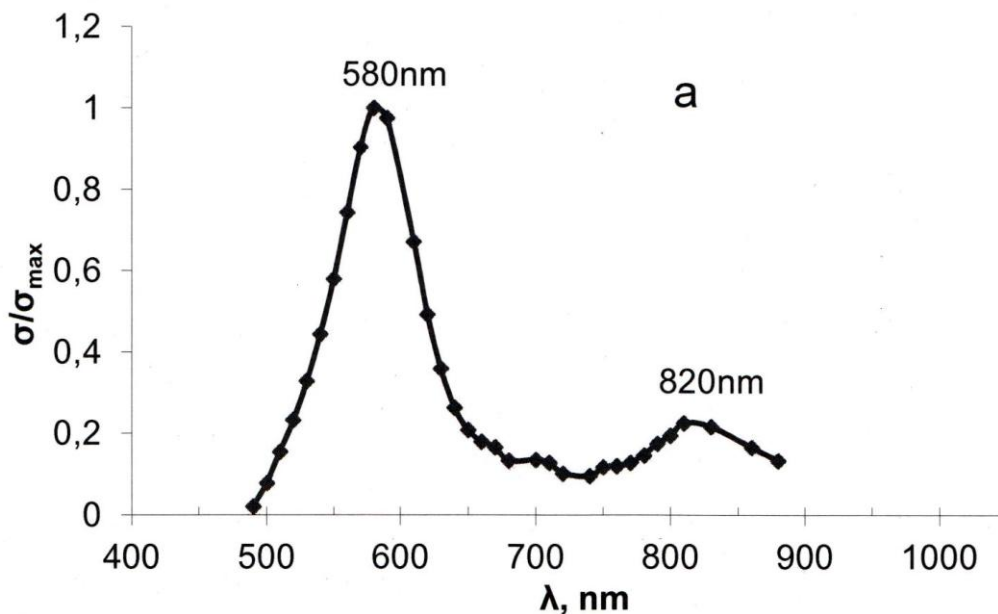
дірок із рівнів зони локалізованих дефектних станів біля рівня Фермі ( $E_F$ ), закріпленою цією зоною, у нелокалізовані стани валентної зони (на рівень протікання валентної зони). Роль дефектних станів, які закріплюють в значному температурному інтервалі  $E_F$  у неупорядкованих напівпровідниках, можуть виконувати вакансії кристалічної ґратки [1]. У бінарних халькогенідах  $A^{II}B^{VI}$  – аналогах тетраарних сполук, енергетичні стани (рівні) біля середини забороненої зони створюють катіонні вакансії, які є акцепторами [4], зокрема  $V_{Cd}$  в CdS і CdSe.

Можна припустити, що в нелегованому кристалі  $AgGaGe_3Se_8$  внаслідок труднощів у розробці технології одержання досконалих багатокомпонентних сполук роль зони локалізованих станів, яка закріплює  $E_F$ , виконують вакансії катіонної підґратки, якими, як правило, багата тетраарна сполука. Будучи акцепторами, вони, очевидно, обумовлюють  $p$ -тип провідності  $AgGaGe_3Se_8$ . Менше значення  $E_A$  у легованих кристалах (особливо з домішкою In) може свідчити про існування неізовалентних заміщень атомами домішки атомів кристалічної ґратки з утворенням акцепторів з меншою енергією іонізації дірок, наприклад, атомів Ge (IV гр.) атомами In (III гр.)

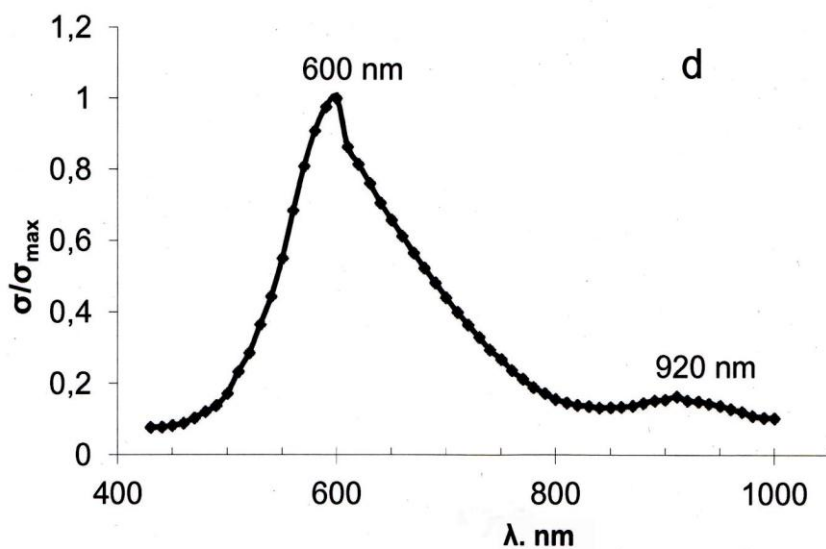
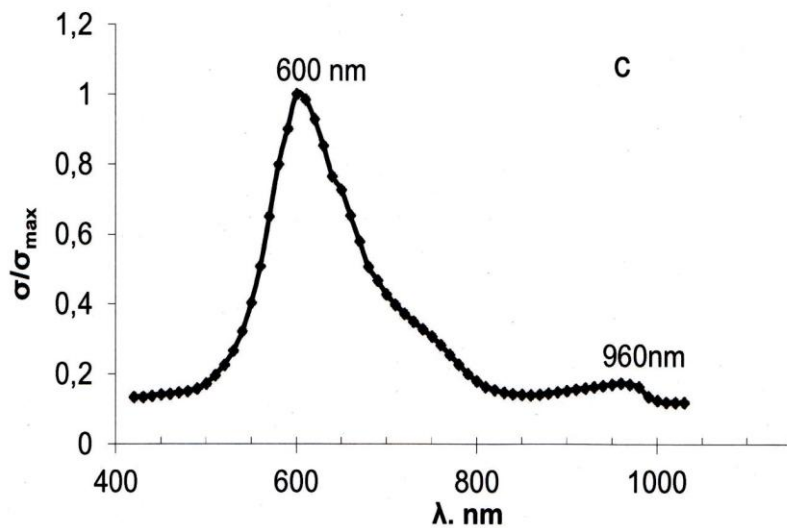
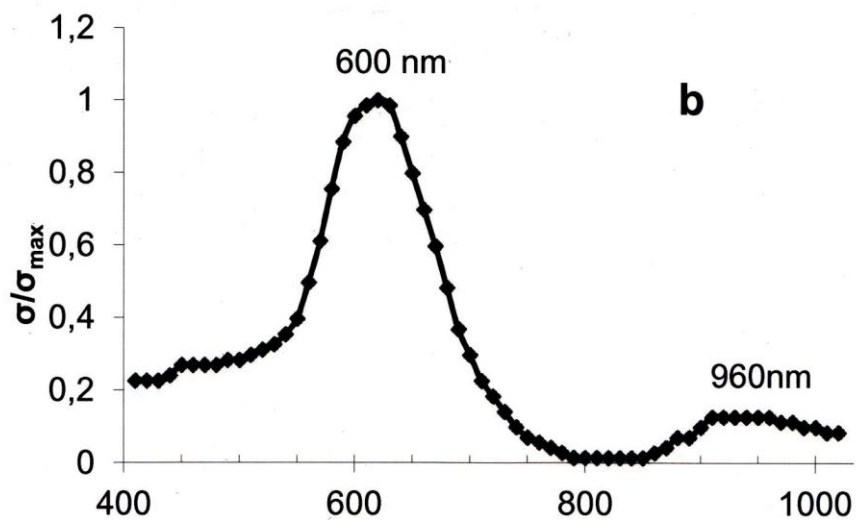
Слід відзначити, що структурними дефектами технологічного походження є також міжвузлові атоми, аніонні вакансії ( $V_{Se}$ ) та їх комплекси, частина з яких може бути донорами (у меншій кількості), що компенсують акцептори, забезпечуючи низькі значення електропровідності і коефіцієнта термо-е.р.с.

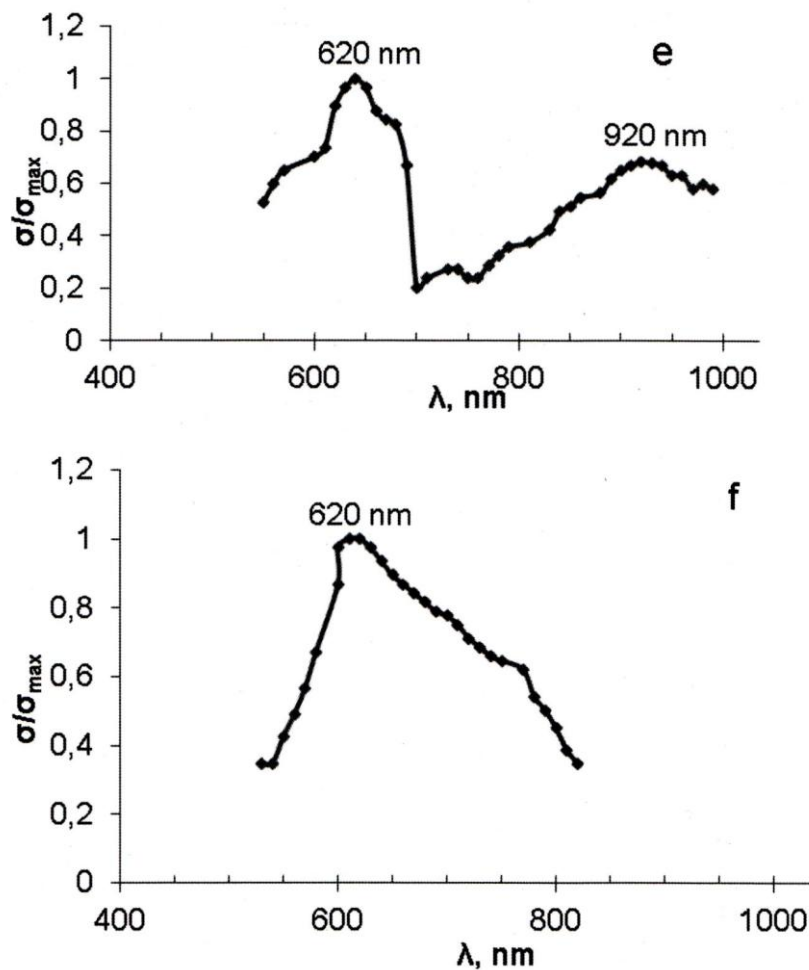
Таким чином, у легованих кристалах, внаслідок взаємодії структурних дефектів з легуючими домішками, утворюються комплекси дефектів з іншими енергетичними рівнями, ніж у нелегованих зразках, які закріплюють  $E_F$  в іншому положенні в забороненій зоні, що пояснює різне значення  $E_A$  у нелегованих і легованих зразках  $AgGaGe_3Se_8$ .

Нелеговані і леговані сполуки  $AgGaGe_3Se_8$  виявилися менш фоточутливими, ніж їх бінарні аналоги, що пояснюється наявністю великої концентрації дефектних центрів, які переважно відіграють роль центрів швидкої безвипромінювальної рекомбінації. Спектральний розподіл фотопровідності (СРФ) монокристалів при  $T = 300$  К представлено на рисунку 3.









**Рис. 3.** Спектральний розподіл фотопровідностей нелегованого (а) і легованих (b, c, d, e, f) монокристалів  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$  при  $T \approx 300 \text{ K}$ : b – Cu (5 %); c – Cu (10 %); d – In (5 %); e – Si (5 %); f – Sn (5 %)

Як видно із рисунка 3, на кривих спектрального розподілу фотопровідності чітко виділяються два максимуми фотопровідності:  $\lambda_{m1}$  (~580–620 nm) і  $\lambda_{m2}$  (920–960 nm). Перший максимум лежить в області власного поглинання світла і, очевидно пов'язаний із власною фотопровідністю.

Причому для нелегованих зразків  $\lambda_{m1} \approx 580 \text{ nm}$  ( $h\nu \approx 2,14 \text{ eV}$ ), для легованих Cu, In його положення відповідає  $\lambda_{m1} \approx 600 \text{ nm}$  (~2,1 eV), у легованих Si і Sn монокристалах  $\lambda_{m1} \approx 620 \text{ nm}$  (~2,0 eV). Це означає, що легування сполук  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$  домішками різних хімічних елементів з концентрацією ~5–10 % приводить до незначного зменшення ширини забороненої зони, що узгоджується з оптичними дослідженнями (табл. 1). Незначна різниця в значеннях  $E_{g0}$ , отриманих із спектрів поглинання світла і фотопровідності ( $\Delta E_{g0} \approx 0,08\text{--}0,11 \text{ eV}$ ), може бути обумовлена похибками вимірювання параметрів у цих двох різних експериментах, а також впливом поверхневих дефектів на положення максимуму власної фотопровідності, обумовленої поглинанням світла у тонкому приповерхневому шарі (при великих значеннях K).

Подібне спостерігається і для домішкової фотопровідності (рис. 3), максимум якої  $\lambda_{m2}$  зміщується у легованих кристалах до ~ 920–960 nm ( $h\nu \approx 1,32\text{--}1,29 \text{ eV}$ ) порівняно з нелегованими

зразками 820 nm ( $h\nu \approx 1,5$  eV). Очевидно центри, відповідальні за домішкову фотопровідність, пов'язані з дефектними рівнями біля середини забороненої зони, які зайняті дірками (на них відсутні електрони). У такому випадку домішкова фотопровідність обумовлена фотозбудженням дірок із цих центрів у валентну зону (тобто електронів із валентної зони на порожні рівні). Для проявлення таких центрів у температурній залежності темної електропровідності необхідно проводити експериментальні дослідження в температурному інтервалі, значно вищому за кімнатні температури. Експерименти такого характеру не проводилися, оскільки при високих температурах можуть відбуватися зміни в структурі самих кристалів  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ .

Складний характер домішкової фотопровідності в легованих атомами Si і Sn кристалах (рис. 3, e, f) може бути пов'язаний з можливістю утворення атомами елементів IV групи центрів заміщення і в катіонній, і в аніонній підгратках.

**Висновки.** Отже, досліджувані нами тетрарні халькогенідні нелеговані і леговані монокристали  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ , які є дефектними структурами, мають нижчу фоточутливість порівняно з широкозонними бінарними халькогенідами, які є аналогами тетрарних сполук. Водночас вони належать до радіаційно стійких матеріалів, оскільки для помітного впливу радіаційних дефектів на фізичні властивості зразків їх концентрація повинна бути не меншою, ніж концентрація технологічних дефектів  $n_t \approx 10^{17} - 10^{18} \text{cm}^{-3}$  (табл. 1), що реалізується при великих дозах опромінення. Це визначає перспективність використання сполук  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$  як матеріалів фотоелектричних приладів, призначених для функціонування в полях підвищеної і високої ядерної радіації. Крім того, через нижчу, порівняно з бінарними халькогенідами, симетрію кристалічної ґратки, вони можуть бути перспективним матеріалом нелінійної оптики, особливо кристали, леговані атомами Cu і In, які підвищують прозорість зразків в області пропускання світла.

Сполуки  $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$  мають р-тип провідності, на відміну від їх аналогів – бінарних халькогенідів  $A^{II}B^{VI}$ , які у більшості випадків є широкозонними напівпровідниками n-типу. Тому тетрарні широкозонні сполуки можуть бути підкладками для гетеропереходів на основі бінарних халькогенідів.

#### *Список використаної літератури*

1. Горюнова Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники / Н. А. Горюнова. – М. : Сов. радио, 1968. – 267 с.
2. Ефимов А. И. Свойства неорганических соединений : справочник / Ефимов А. И. и др. – Л. : Химия, 1983. – 390 с.
3. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Девис. – М. : Мир. – 1974. – 472 с.
4. Неравновесные процессы в фотопроводниках / Лашкарев В. Е., Любченко А. В., Шейнкман М. К. – Киев : Наук. думка, 1981. – 264 с.
5. Особенности влияния электронной и нейтронной радиации на край полосы собственного поглощения и спектры отражения в чистых и легированных медью монокристаллах сульфида кадмия / Давидюк Г. Е. и др. // Изв. высш. учеб. заведений СССР; Физика. – 1980. – № 7. – С. 37–41.
6. Физика и химия соединений  $A^{II}B^{VI}$  / под ред. С. А. Медведева. – М. : Мир, 1970. – 624с.
7. Электронная теория неупорядоченных полупроводников / Бонч-Бруевич В. Л. и др. – М. : Наука, 1981. – 384 с.

Статтю подано до редколегії  
08.11.2011 р.