

УДК 537.54-165

PACS: 72.40.+w, 74.70.Dd, 78.55.-m

Оптичне поглинання та фотопровідність твердих розчинів $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$

А.П. Третяк, В.В. Божко, Л.В. Булатецька, О.В. Парасюк,
М. С. Богданюк, В.В. Булатецький

Волинський національний університет імені Лесі Українки,

43025, пр. Воли 13, м. Луцьк, Україна;

e-mail: talina@univer.lutsk.ua

Досліджено спектральний розподіл оптичного поглинання світла та фотопровідності твердих розчинів $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ з ізовалентним заміщенням $\text{Cd} \Rightarrow \text{Mn}$. Тверді розчини $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$, внаслідок дефектності кристалічної ґратки проявляють риси неупорядкованих систем, при цьому спостерігається розмиття смуги власного поглинання, яка добре описується правилом Урбаха. Для фіксованого значення коефіцієнта поглинання світла $K=100 \text{ см}^{-1}$ було визначено енергетичне положення краю поглинання при 293 К та 77 К, яке близьке до оптичної ширини забороненої зони. В області твердих розчинів проаналізована фотопровідність сплавів системи $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$.

Ключові слова: поглинання світла, фотопровідність, тверді розчини, ширина забороненої зони.

Исследовано спектральное распределение оптического поглощения света и фотопроводимость твердых растворов $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ с изовалентным замещением $\text{Cd} \Rightarrow \text{Mn}$. Твердые растворы $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$, вследствие дефектности кристаллической решетки проявляют свойства неупорядоченных систем, при этом наблюдается размытие полосы собственного поглощения, которая хорошо описывается правилом Урбаха. Для фиксированного значения коэффициента поглощения света $K=100 \text{ см}^{-1}$ было определено энергетическое положение края поглощения при 293 К и 77 К, которое близкое к оптической ширине запрещенной зоны. В области твердых растворов проанализирована фотопроводимость сплавов системы $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$.

Ключевые слова: поглощения света, фотопроводимость, твердые растворы, ширина запрещенной зоны.

Spectral distribution of photoconductivity and coefficient of the edge of the absorption of the $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ solid solutions with isovalent replacement $\text{Cd} \Rightarrow \text{Mn}$ were investigated. The $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ solid solutions are an unordered system. Degradation and bias in the long-wave area of the band of the own absorption, which is well described by Urbah rule. For the fixed value of an absorption constant of light $K=100 \text{ см}^{-1}$ the energy position of absorption was determined at 293 К and 77 К what is close to the optical breadth of a forbidden zone. Within the solid solution range, the photoconductivity alloys of the system $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ was analyses.

Keywords: absorption, photoconductivity, solid solutions, breadth of a forbidden zone.

Вступ

При дослідженні систем $\text{AgGaS}_2\text{-CdS}$ [1] та $\text{AgGaSe}_2\text{-CdSe}$ [2] були виявлені тетраїрні сполуки, стехіометричний склад яких відповідав формулам $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ та $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$. В роботах [3–5] були досліджені деякі електричні та оптичні властивості монокристалів $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, які є новим люмінесцентним і фоточутливим матеріалом для ближньої ІЧ області електромагнітного випромінювання. Для збільшення діапазону застосування сполук $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ в роботах [6–10] вивчалися тверді розчини, одержані при заміні одного із елементів сполуки ($\text{Ag} \Rightarrow \text{Cu}$; $\text{Cd} \Rightarrow \text{Zn}$, Mn ; $\text{Ga} \Rightarrow \text{In}$; $\text{S} \Rightarrow \text{Te}$, Se). При цьому виявилось, що заміна

$\text{Cd} \Rightarrow (\text{Zn}, \text{Mn})$ призводить до зростання

фотопровідності (при освітленні 10^3 лк білим світлом зміна електропровідності досягає значень 300–500 при 300 К) [8–10]. Збільшення фотопровідності також спостерігається і в твердих розчинах на основі $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ при заміні $\text{Cd} \Rightarrow \text{Mn}$ (зміна

електропровідності досягає значень 600–700 при 293 К) [11]. Керування властивостями, змінюючи елементний склад цих сполук, дає додаткові можливості для їх практичного застосування, зокрема при створенні гетероструктур і приладів на їх основі. В зв'язку з цим, дослідження їх параметрів є актуальним і перспективним напрямком розвитку матеріалознавства.

В даній роботі проведено дослідження

спектрального розподілу коефіцієнта поглинання світла та фотопровідності твердих розчинів $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ з ізовалентним заміщенням $\text{Cd} \Rightarrow \text{Mn}$.

Згідно із рентгенофазовим аналізом у системі $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ спостерігається утворення твердого розчину значної протяжності, граничний склад якого, визначений за зміною параметрів елементарної ромбічної комірки, обмежується складом $\text{AgCd}_{0,74}\text{Mn}_{1,26}\text{GaSe}_4$ [11]. Як показало уточнення кристалічної структури сплаву вищезгаданого складу твердого розчину, кристалографічна позиція Cd (4b) у рамках просторової групи $Pmn2_1$ є статистично заселеною атомами Cd і Mn, тобто зразки даної системи належать до неупорядкованих сплавів. Поступове заміщення кадмію на манган веде до зменшення розмірів елементарної комірки з огляду на менший тетраедричний іонний радіус. При $x > 1,26$ сплави є трифазними і складаються із $\text{AgCd}_{0,74}\text{Mn}_{1,26}\text{GaSe}_4$, AgGaSe_2 і MnSe . Вихідний склад системи „ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ ” є двофазним і містить AgGaSe_2 та MnSe .

Статистичний характер заміни атомів Cd (з іонним радіусом $r_{\text{Cd}^{2+}} = 0,092$ нм) меншими атомами Mn ($r_{\text{Mn}^{2+}} = 0,080$ нм) веде до порушення періодичності потенціальної енергії електрона в ґратці і, відповідно, веде до виникнення хвостів щільності електронних станів в забороненій зоні напівпровідника. Разом з тим, оскільки речовини є складними фазами, вони багаті структурними дефектами як домішкового так і технологічного походження, які утворюють енергетичні рівні в забороненій зоні. Тому, слід сподіватися, що спектр електронних станів в досліджуваних сплавах подібний до таких в сильнодефектних неупорядкованих або аморфних напівпровідниках.

Експериментальні результати та їх обговорення

Для досліджень було виготовлено 7 типів зразків з кроком 10 мол.% „ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ ” з області твердих розчинів. Для електричних досліджень виготовляли зразки у формі правильних паралелепіпедів розмірами $(0,15-0,4) \times (1-2) \times (3-5) \text{ мм}^3$, на які наносили контакти з галій-індієвої евтектики методом втирання її в поверхню зразка. Омичність контактів зберігалась у широкому інтервалі температур і напруг. Для оптичних вимірювань використовувалися зразки з плоскою паралельними поверхнями, товщиною $(0,06-0,1)$ мм. Обробка поверхні зразків проводилась методом механічної шліфовки з використання алмазних паст різної зернистості.

На рис. 1. представлена частотна залежність коефіцієнта поглинання світла $K(h\nu)$ світла твердого розчину $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ при $T \approx 293$ К з різним молярним вмістом % „ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ ”.

В області вікна пропускання ($K \leq 1,5$ еВ), яке

характеризується широкою областю домішкового поглинання значення коефіцієнта поглинання не перевищує величини $7-9 \text{ см}^{-1}$ і обумовлене, очевидно, розсіюванням і поглинанням світла різними дефектними комплексами і іншими структурними пошкодженнями кристалічної ґратки.

На краю смуги власного поглинання яка починається при $h\nu \approx 1,6$ еВ частотна залежність коефіцієнта поглинання добре описується правилом Урбаха:

$$K(\nu) \sim \exp\left(-\frac{E_{g_0} - h\nu}{\Delta_0}\right), \quad (1)$$

де E_{g_0} – константа, пропорційна ширині забороненої зони при 0 К; Δ_0 – характеристична енергія, яка визначає ступінь розмиття КП.

Виконання залежності (1) означає, що оптичні переходи в області власного поглинання світла формуються з участю “хвостів” щільності станів (обумовлених дефектністю кристала), які примикають до країв дозволених зон [12].

Визначене нами значення Δ_0 виявилось рівним $0,054-0,063$ еВ для зразків різного складу. Слід відмітити, що в малодфектних монокристалах CdS, які є електронними аналогами досліджуваних нами зразків $\Delta_0 \approx 0,01-0,02$ еВ, а в подібних монокристалах

$\text{AgCd}_2\text{GaS}_4 - \Delta_0 \approx 0,087$ еВ [4, 5].

В [12] було показано, що між Δ_0 і концентрацією заряджених точкових дефектів n_r , відповідальних за розмиття краю поглинання в компенсованих напівпровідниках існує зв'язок, який виражається формулою:

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

де $a_B = \frac{\varepsilon \hbar^2}{m_e}$ – борівський радіус електрона в

кристалі; $E_B = \frac{m_c e^4}{2\varepsilon^2 \hbar^2}$ – борівська енергія; m_c –

ефективна маса електрона в зоні провідності; ε – діелектрична проникність.

Вважаючи домішкові центри однозарядними ми, використовуючи експериментально визначене значення Δ_0 , оцінили по формулі (2) значення n_r (при цьому вважалось, що $\varepsilon \approx 11,6$, ефективна маса електрона

$m_c = 0,2m$, як в монокристалах CdS). Одержане нами значення n_r виявилось рівним $\sim 6-8,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

По положенню краю смуги власного поглинання для $K=100 \text{ см}^{-1}$ була оцінена ширина забороненої зони сполук $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ при $T=293$ К. В межах твердого

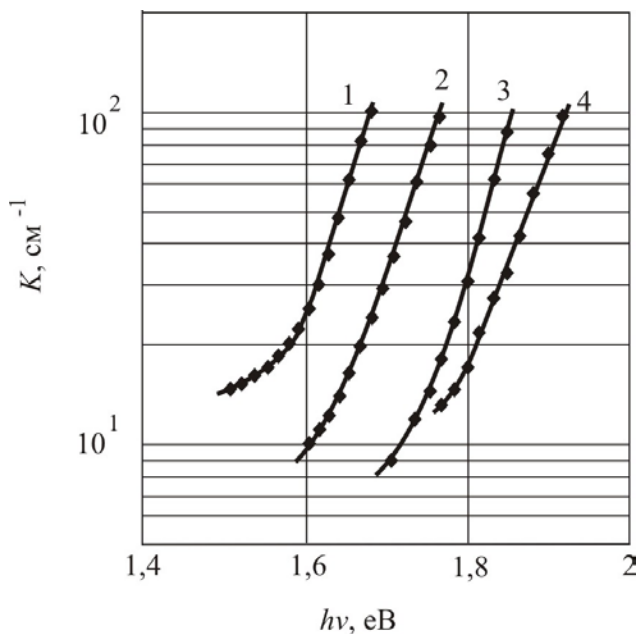


Рис. 1. Частотна залежність коефіцієнта поглинання світла твердого розчину $AgCd_{2-x}Mn_xGaSe_4$ при $T \approx 293$ К з різним молярним вмістом „ $AgMn_2GaSe_4$ ”, %: 1 – 0, 2 – 20, 3 – 40, 4 – 60.

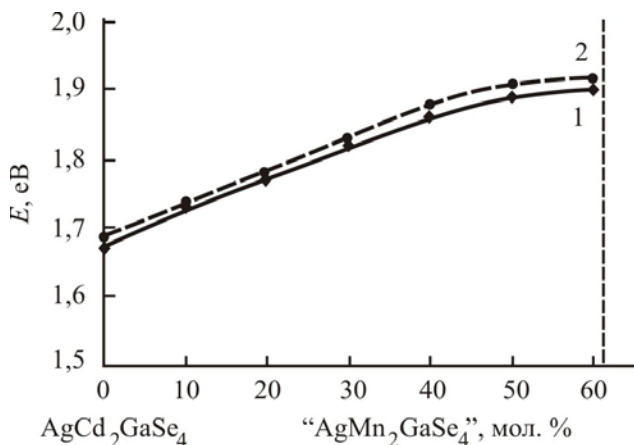


Рис. 2. Залежність енергії фотона, при якій коефіцієнт поглинання світла становить 100 cm^{-1} (в області краю смуги власного поглинання) від складу сплавів системи $AgCd_{2-x}Mn_xGaSe_4$.

розчину вона збільшується від 1,67 eV для $AgCd_2GaSe_4$ до 1,9 eV для 60 мол.% „ $AgMn_2GaSe_4$ ” (рис. 1, рис. 2). В області 77–300 К зі зменшенням температури відбувається зсув краю поглинання, без зміни нахилу, в область більших енергій на величину 0,02–0,05 eV, очевидно внаслідок зростання ширини забороненої зони (рис. 2, 3). Незалежність Δ_0 від температури свідчить, що в температурному інтервалі 77–300 К домінуючу роль у формуванні хвостів густини станів в твердих розчинах $AgCd_{2-x}Mn_xGaSe_4$ відіграє статичний безпорядок, обумовлений структурними дефектами технологічного походження.

Тверді розчини $AgCd_{2-x}Mn_xGaSe_4$ виявилися фоточутливими матеріалами. На рис. 3. наведена залежність кратності зміни провідності сплавів (K) при

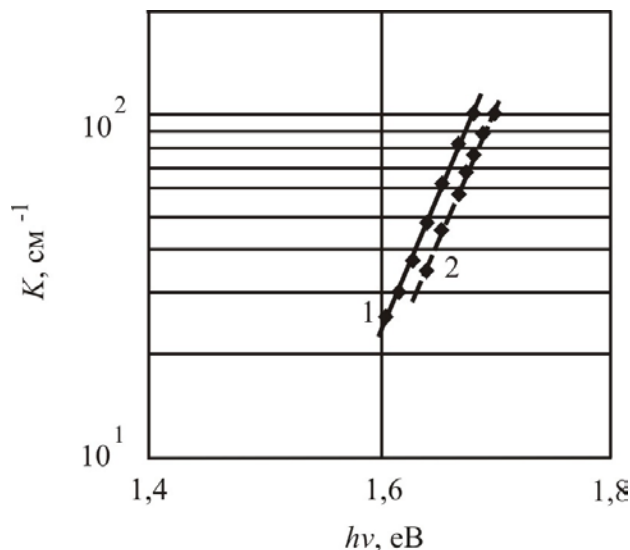


Рис. 3. Частотна залежність коефіцієнта поглинання світла твердого розчину 100% $AgCd_2GaSe_4$ –0% „ $AgMn_2GaSe_4$ ”: 1– 293 К, 2 – 77 К.

освітленні білим світлом від їх компонентного складу. Освітленість зразків становила 10^3 лк. Кратність зміни

провідності визначалася за формулою $K = \frac{\sigma_C}{\sigma_T}$, де σ_C

і σ_T – значення питомих електропровідностей на світлі та в темноті відповідно. Як слідує з рис. 3. найбільш фоточутливими при кімнатній температурі виявилися зразки з вмістом 30–40 мол.% „ $AgMn_2GaSe_4$ ” ($K=0,9 \cdot 10^3$ – $1,0 \cdot 10^3$), а при температурі рідкого азоту зразки з малим вмістом „ $AgMn_2GaSe_4$ ” ($K=3 \cdot 10^4$ для зразків з вмістом 10 мол.% „ $AgMn_2GaSe_4$ ”).

На рис. 4 представлені криві спектрального розподілу фотопровідності (ФП) сплавів $AgCd_{2-x}Mn_xGaSe_4$ в однофазній області. При кімнатній температурі для твердого розчину з 100 мол.% $AgCd_2GaSe_4$ спостерігається два максимуми ФП з $\lambda_1 \approx 614$ нм (2,02 eV) і $\lambda_2 \approx 711$ нм (1,74 eV). Розмитий

максимум з λ_1 очевидно обумовлений власною фотопровідністю. Розмитість максимуму власної фотопровідності і затягування його в короткохвильову область обумовлено утворенням хвостів густини станів поблизу зони провідності, обумовлених наявністю значної концентрації дефектів решітки технологічного походження. При збільшенні вмісту „ $AgMn_2GaSe_4$ ” максимуми зміщуються в короткохвильову область і при вмісті 40 мол.% „ $AgMn_2GaSe_4$ ” вони перекриваються утворюючи широку смугу. При зниженні температури до $T \approx 77$ К максимум фотопровідності з λ_2 зміщується

в короткохвильову область приблизно на 0,05–0,09 eV для твердих розчинів різного компонентного складу, очевидно за рахунок збільшення ширини забороненої зони. Як видно з рис. 5, кожна крива спектрального

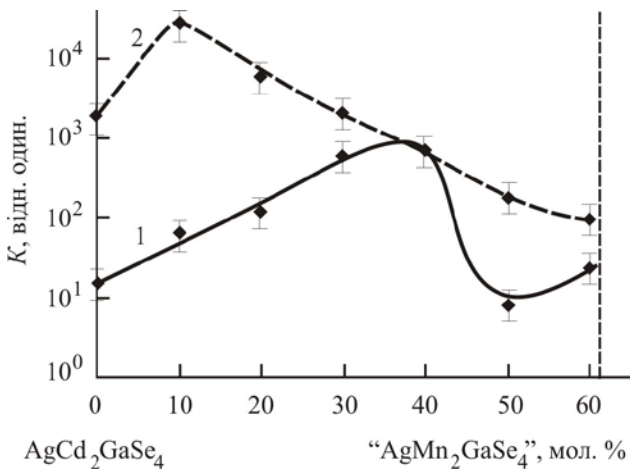


Рис. 4. Залежність кратності зміни електропровідності зразків $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ при освітленні білим світлом від їх складу: 1 – 293 К, 2 – 77 К

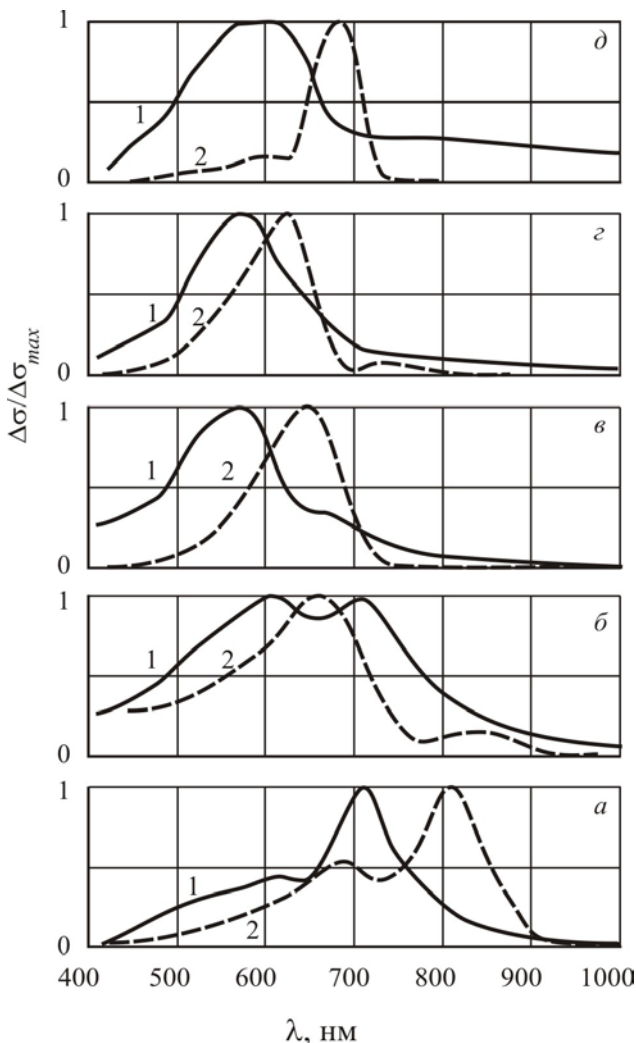


Рис. 5. Спектральний розподіл фотопровідності твердого розчину $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ з різним молярним вмістом „ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ ”: а – 0 мол.%, б – 10 мол.%, в – 20 мол.%, г – 40 мол.%, д – 60 мол.%. 1 – $T \approx 293$ К, 2 – $T \approx 77$ К.

розподілу фотопровідності при $T=77$ К має із короткохвильового боку фон, який, очевидно,

зумовлений власною фотопровідністю. Невелика інтенсивність фону і його розмитість не дають можливості оцінити за власною фотопровідністю ширину забороненої зони твердого розчину в залежності від його складу при температурі рідкого азоту.

При $T \approx 77$ К з'являється домішковий максимум з $\lambda_3 \approx 812$ нм (1,53 еВ), інтенсивність якого зменшується при зростанні вмісту компонента „ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ ” і при вмісті більше 20 мол.% зникає, а для сполук з вмістом другого компонента 40 мол.% „ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ ” з'являється максимум $\lambda_3 \approx (690-730)$ нм, який стає домінуючим для сполук зі складом 60 мол.% „ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ ”. За домішкову фотопровідність з максимумами в області 812 нм можуть бути відповідальними фотопереходи електронів з акцепторних рівнів біля стелі валентної зони в зону провідності. Дефектами, відповідальними за подібні акцепторні рівні в CdS є катіонна вакансія (V_{Cd}) в одному із своїх зарядових станів, або комплекс дефектів, до складу якого входить V_{Cd} [13]. Такі акцептори відіграють роль очутливлюючих центрів, які підвищують фоточутливість зразків. Аналогічні центри спостерігаються і в подібних монокристалах $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ [4]. Тому можна припустити, що центр, відповідальний за домішкову фотопровідність з $\lambda \approx 812$ нм в твердих розчинах $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$, є вакансією кадмію або комплексом, до складу якого вона входить. Такі акцепторні центри (як і в CdS) збільшують фотопровідність зразків. При зростанні вмісту „ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ ” відбувається заміна атомів Cd атомами Mn. Атоми мангану, маючи менші розміри, можуть займати пусті вузли в кадмієвій підрешітці розчину, зменшуючи при цьому концентрацію V_{Cd} . Очевидно, саме з цим пов'язане зменшення домішкової фотопровідності розчину (рис. 6). Появу максимуму з $\lambda_3 \approx (690-730)$ нм при збільшенні вмісту компонента „ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ ” можна пояснити збільшенням концентрації дефектів пов'язаних з атомами Mn.

Висновки

Тверді розчини $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$, внаслідок дефектності кристалічної ґратки проявляють риси неупорядкованих систем. В оптичних спектрах це проявляється як край Урбаха при власних переходах. На основі експериментально встановленого параметра Δ_0 частотної залежності $K(h\nu)$ на краю смуги власного поглинання, була визначена концентрація точкових дефектів відповідальних за розмиття краю поглинання. Вона виявилася рівною $n_i \approx 6-8,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Сполуки $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ належать до фоточутливих напівпровідників. На основі аналізу частотної залежності коефіцієнта поглинання світла була оцінена ширина забороненої зони твердих розчинів $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ при 292 К і 77 К. Робляться висновки

щодо природи дефектних комплексів відповідальних за максимуми фотопровідності.

1. S.I. Chykhrij, O.V. Parasyuk, V.O. Halka. *J. Alloys Comp.*, 312, 189 (2000).
2. I.D. Olekseyuk, L.D. Gulay, O.V. Parasyuk, O.A. Husak, E.M. Kadykalo. *J. Alloys Comp.*, 343, 125 (2002).
3. В. В. Божко, Г. Є. Давидюк, Л. В. Булатецька, О. В. Парасюк. *УФЖ*, 53, 3, 257 (2008).
4. Л. В. Булатецкая, В. В. Божко, Г. Е. Давидюк, О. В. Парасюк *ФТП*, 42, 5, 522 (2008).
5. В. В. Божко, Г. Є. Давидюк, Л. В. Булатецька, О. В. Парасюк, *Науковий вісник ВДУ. Фізичні науки*, 16, 31 (2007).
6. Г. Є. Давидюк, І. Д. Олексеюк, О. В. Парасюк, С. В. Воронюк, О. А. Гусак, В. І. Пехньо. *УФЖ*, 50, 5, 679 (2005).
7. С. В. Воронюк, О. А. Гусак, Г. Є. Давидюк, І. Д. Олексеюк, О. В. Парасюк, *Науковий вісник ВДУ. Фізичні науки*, 9, 13 (2003).
8. Г. Є. Давидюк, І. Д. Олексеюк, О. В. Парасюк, С. В. Воронюк, О. А. Джам, В. І. Пехньо. *УФЖ*, 51, 4, 381 (2006).
9. Г. Є. Давидюк, В. П. Сачанюк, С. В. Воронюк, І. Д. Олексеюк, О. В. Парасюк, *Науковий вісник ВДУ. Фізичні науки*, 4, 205 (2006).
10. G. Ye. Davydyuk, V. P. Sachanyuk, S. V. Voronyuk, I. D. Olekseyuk, Y. E. Romanyuk, O. V. Parasyuk, *Physica B: Condensed Matter*, 373, 355 (2006).
11. А. П. Третьяк, В. В. Божко, Л. В. Булатецька, В. П. Сачанюк, О. В. Новосад, В. В. Булатецький. *Науковий вісник ВНУ. Фізичні науки*, 9, 49 (2008).
12. В. Л. Бонч-Бруевич, И. П. Звягин, Р. Кайпер, А. Г. Миронова, Р. Эндерлайн, Б. Эсер. *Электронная теория неупорядоченных полупроводников*, Наука, М. (1981), 672 с.
13. Г. Е. Давыдюк, Н. С. Богданюк, В. Т. Мак, В. В. Божко. *Фотоэлектроника*, 3, 7 (1990).