

Міністерство освіти і науки України
Волинський національний університет
імені Лесі Українки

Панкевич Володимир Зіновійович

УДК 537.621.315.592:548.55

**Одержання та властивості монокристалів нових тетрарних
сполук**

$\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, AgGaGeS_4 , $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Луцьк – 2008

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі фізики твердого тіла Волинського національного університету імені Лесі Українки Міністерства освіти і науки України, м. Луцьк

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор,
Давидюк Георгій Євlampійович, Волинський національний університет імені Лесі Українки, завідувач кафедри фізики твердого тіла

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор,
Влох Орест Григорович, Інститут фізичної оптики Міністерства освіти і науки України, директор;

доктор фізико-математичних наук
Хижун Олег Юліанович, Інститут проблем матеріалознавства ім. Францевича НАН України, провідний науковий співробітник

Захист відбудеться 14.03.2008 р. о 14 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради К. 32.051.01 при Волинському національному університеті імені Лесі Українки за адресою: 43021, м. Луцьк, вул. Потапова, 9, ауд. № 101.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Волинського національного університету імені Лесі Українки за адресою: 43009, м. Луцьк, вул. Виниченка, 30.

Автореферат розісланий 11.02.2008 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Божко В. В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Великі успіхи, досягнуті в розвитку фізики і хімії твердого тіла, а також багатьох галузей техніки, в значній мірі обумовлені створенням нових речовин з наперед заданими властивостями. Спектр речовин для цих потреб, окрім традиційних кремнію, германію і їх бінарних ізоелектронних аналогів, багатьох оксидних фаз, суттєво урізноманітнюється за рахунок складних тернарних і тетрарних сполук, що містять у своєму складі халькогени. Це обумовлює значне розширення області прозорості матеріалу до далекої ІЧ ділянки спектрального діапазону, компенсуючи цей недолік оксидних матеріалів.

Маючи велику анізотропію та широкі області пропускання світла, а також значно більшу поляризованість атомів халькогенів і галогенів в порівнянні з атомами кисню, ці речовини є особливо перспективними в багатьох областях напівпровідникової техніки з використанням нелінійних, електрооптичних і електричних характеристик матеріалу.

Тетрарні халькогенідні сполуки $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, AgGaGeS_4 , $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$, яким присвячена дисертаційна робота, є новими і практично недослідженими низькосиметричними речовинами з широкими вікнами пропускання світла, які можуть бути перспективними матеріалами нелінійної оптики, електронної і оптоелектронної техніки.

З огляду на це, дослідження характеру утворення, вибір хіміко–технологічних умов вирощування якісних монокристалів сполук $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, AgGaGeS_4 , $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$, і дослідження їх фізичних властивостей є актуальним і належить до пріоритетного напрямку розвитку науки в Україні – одержання і дослідження нових речовин і матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу виконано в рамках наукових програм кафедр загальної та неорганічної хімії і фізики твердого тіла ВНУ ім. Лесі Українки, а також, планів держбюджетних тем: “Тетерогенні рівноваги складних халькогенідних систем: синтез, технологія монокристалів, стекол, композитів і їх властивості” (№ держреєстрації 0100U000241, 2000–2002 рр.). *Особистий внесок: синтез зразків та побудова проекції поверхні ліквідуса системи $\text{Ag}_2\text{S}–\text{CdS}–\text{Ga}_2\text{S}_3$.* Нові тетрарні халькогенідні речовини: синтез, фазові рівноваги, технологія монокристалів, властивості та застосування (№ держреєстрації 0103U000274, 2003–2005 рр.). *Особистий внесок: технологія одержання монокристалів $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, AgGaGeS_4 , та їх фізичні характеристики.* “Синтез, вирощування монокристалів, кристалічна структура та властивості нових ефективних складних халькогенідних матеріалів для електронної і оптоелектронної техніки та нелінійної оптики” (№ держреєстрації 0106U000272, 2006–2008 рр.). *Особистий внесок: вирощування монокристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$: Gd , (Nd , Er , Cu), дослідження оптичних і фотоелектричних властивостей.* “Вплив дефектів радіаційного походження на параметри фотоактивних центрів в бінарних халькогенідних напівпровідниках”

(№ держреєстрації 0107U000738, 2006–2008 рр.). *Термохімічна обробка монокристалів CdS, легування атомами Си. Дослідження крупних структурних дефектів оптичними методами.*

Мета і завдання дослідження. На основі побудованих діаграм фазових рівноваг квазіпотрійних систем $\text{Ag}_2\text{S}-\text{CdS}-\text{Ga}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$, $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$, які є фізико-хімічною основою для синтезу та росту халькогенідних кристалів, розробити технологію одержання монокристалів $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, AgGaGeS_4 , $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ великих розмірів ($1-7 \text{ см}^3$) і високої оптичної якості. Провести дослідження основних фізичних параметрів цих монокристалів.

Для досягнення поставленої мети в роботі вирішуються такі основні завдання:

1. Аналіз діаграм стану квазіпотрійних систем, політермічних та ізотермічних перерізів та вибір методів і умов для синтезу нових речовин та росту монокристалів складних халькогенідних сполук;

2. Розробка технології вирощування монокристалів тетраарних сполук $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, AgGaGeS_4 , $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ розчин-розплавним методом із використанням модифікованої ростової установки Бріджмена;

3. Дослідження електронно-мікроскопічних, електричних, термоелектричних і оптичних властивостей вирощених монокристалів $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, AgGaGeS_4 , $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$, а також встановлення впливу на ці властивості домішок деяких перехідних і рідкоземельних елементів.

Об'єктом дослідження є вирощені згідно розробленої нами технології об'ємні ($1-7 \text{ см}^3$) монокристали тетраарних сполук $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, AgGaGeS_4 , $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$.

Предмет дослідження – діаграми станів квазіпотрійних, політермічних та ізотермічних перерізів халькогенідних систем, а також, структурні, електричні, оптичні, фотоелектричні і термоелектричні властивості нових об'ємних монокристалів $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, AgGaGeS_4 , $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ та побудова моделей фізичних процесів і їх зв'язок з структурними особливостями і дефектним станом досліджуваних сполук.

Методи дослідження – рентгеноструктурний, електронно-мікроскопічний, електричні, фотоелектричні, термоелектричні вимірювання на постійному сигналі та вимірювання спектрального розподілу фотолюмінесценції, коефіцієнта поглинання на змінному сигналі з використанням синхронного детектування.

Наукова новизна роботи визначається сукупністю результатів, сформульованих у висновках до дисертаційної роботи і наведених у заключній частині автореферату. Основними із них є такі:

1. Вперше на основі дослідження фазових діаграм розроблено технологічні умови одержання об'ємних монокристалів ($1-7 \text{ см}^3$) $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, AgGaGeS_4 , $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$.

2. Вперше проведений кількісний та якісний EDAX аналіз одержаних монокристалів $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ і розподіл технологічних дефектів в напрямку їх росту.

3. Вперше проведені комплексні дослідження температурних залежностей електропровідності, термо-е.р.с., спектрів поглинання, фотопровідності, фотолюмінесценції і її збудження монокристалів $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, AgGaGeS_4 , $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$, одержаних в наших лабораторіях.

4. На основі експериментальних даних визначена ширина забороненої зони монокристалів $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, AgGaGeS_4 , $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ і її температурна залежність для сполуки $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, встановлені спектральні області вікон пропускання і вплив на коефіцієнт поглинання легуючих домішок перехідних та рідкісноземельних металів.

5. На основі структурного аналізу і експериментальних результатів, одержаних з вимірювань фізичних параметрів показано, що монокристали $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, AgGaGeS_4 , $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ проявляють деякі особливості неупорядкованих структур з утворенням “хвостів” щільності електронних станів, які примикають до країв дозволених зон. Визначена концентрація структурних дефектів відповідальних за розмиття краю смуги власного поглинання світла.

Практичне значення отриманих результатів. Відомості про напівпровідникові фази можуть бути використані як довідковий матеріал у галузі напівпровідникового матеріалознавства, а також для синтезу нових речовин та росту монокристалів складних халькогенідних сполук.

Розроблено хіміко-технологічні умови вирощування великих (діаметром 14 мм і довжиною 30 мм) монокристалів нових тетрарних фаз $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, AgGaGeS_4 а також великих (діаметром 25 мм і довжиною 30 мм) нелегованих і легуваних Gd, Nd, Er, Cu монокристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$, пріоритетність яких закріплена патентами [10,11]. Висока фоточутливість сполук $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ робить їх перспективними матеріалами фотодатчиків електромагнітного випромінювання, низька симетрія кристалічної ґратки і широкі вікна пропускання світла дозволяє розглядати монокристали $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, AgGaGeS_4 , $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ як перспективні матеріали оптоелектронної техніки і нелінійної оптики.

Достовірність одержаних результатів забезпечена застосуванням добре апробованих стандартних методик синтезу та вирощування монокристалів тетрарних сполук, комплексних методів дослідження, які включають структурні дослідження, вимірювання кількісного та якісного складу вирощених кристалів, електричних, термоелектричних, фотоелектричних і оптичних параметрів.

Особистий внесок здобувача. Мета та цілі дисертаційних досліджень визначались автором спільно з науковим керівником. Експериментальні результати, представлені у роботі, отримано дисертантом особисто або за його безпосередньою участю. Зокрема, авторові належить монтаж та апробація автоматизованої установки по синтезу і вирощуванню монокристалів складних халькогенідних сполук, пошук та аналіз літературних даних, синтез вихідних

сполук. Розробка технології вирощування монокристалів $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, AgGaGeS_4 , $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$, кількісний та якісний аналіз, дослідження розподілу технологічних дефектів проведено спільно з с. н. с., к. х. н. Парасюком О. В., доц., к. х. н. Горгут Г. П. Дослідження фізичних характеристик монокристалів (спектрів поглинання, люмінесценції, збудження люмінесценції, фотопровідності), електричних та термоелектричних параметрів чистих та легованих монокристалів $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, AgGaGeS_4 , $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$, обговорення та аналіз деяких експериментальних даних були проведені спільно з доц., к. ф.-м. н. Юрченко О. М. Інші дослідження фізичних параметрів монокристалів були проведені спільно з інженерами Воронюком С. В., Мирончук Г. Л. Загальні консультації з питань хімічних процесів, які мають місце при синтезі складних халькогенідних сполук надавались проф., д. х. н. Олексеюком І. Д. Автору роботи в спільних дослідженнях належить домінуюча частина експериментальних вимірювань, активна участь в обговоренні експериментальних результатів, побудові фізичних моделей і їх оформленні. Керівнику роботи проф., д. ф.-м. н., Давидюку Г. Є. належить загальне керівництво і координація науковими дослідженнями по тематиці дисертації, висунення деяких ідей і моделей, які описують фізичні процеси в складних халькогенідних сполуках $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, AgGaGeS_4 , $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ та їх обговорення з автором роботи.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на міжнародних наукових конференціях “Сучасні проблеми фізичної хімії” (Донецьк, 2002 р.), “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології (СЕМСТ–1)” (Одеса, 2004 р.), “The Fourteenth International Conference on Crystal Growth (ICCG14)” (Grenoble, 2004 р.), “Relaxed, Nonlinear and Acoustic Optical Processes; Materials-Growth and Optical Properties” (Lutsk, 2005 р.), Всеукраїнській науковій конференції “Сучасні питання матеріалознавства” (Харків, 2003 р.), на наукових конференціях професорсько–викладацького складу Волинського національного університету (щорічно), на міжрегіональних семінарах з фізики напівпровідників при Волинському національному і Луцькому технічному університетах.

Публікації. Результати дисертації опубліковані у розділі колективної монографії, дев'яти статтях у наукових фахових і міжнародних журналах, двох патентах, дванадцяти тезах доповідей на наукових конференціях [1–23].

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, 5 розділів, висновків, списку використаної літератури. Вона викладена на 134 сторінках, містить 58 рисунків, 13 таблиць. Список використаної літератури складає 106 найменувань.

ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульована її мета, визначені основні завдання дослідження, наукова новизна та практичне значення одержаних результатів, визначено особистий внесок автора, наведена структура роботи, представлені відомості про апробацію роботи.

У **першому** розділі наведено літературні відомості про фізико-хімічні основи вирощування та властивості тернарних і тетрарних сполук, які за своїми фізичними особливостями близькі до одержаних нами монокристалів. Особлива увага приділена даним, що стосуються теоретичного вивчення та експериментальних досліджень структури тетрарних сполук $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, AgGaGeS_4 , $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$.

Проведений аналіз свідчить, що на момент постановки задачі більшість складних халькогенідних сполук одержано у вигляді полікристалічних матеріалів або дрібних кристалів, вивчення яких проводилось, лише, на рівні дослідження структурних параметрів і невеликого кола фізичних властивостей.

Тому, одержання і дослідження нецентросиметричних об'ємних перспективних монокристалів складних халькогенідних сполук з прозорими вікнами пропускання світла є актуальним завданням сучасної технології.

У **другому** розділі описано експериментальні методи дослідження. Для синтезу і вирощування монокристалів тетрарних сполук використано речовини наступної чистоти: Аргентум – 99,99 ваг.%; Кадмій – 99,9999 ваг.%; Галій – 99,9997 ваг.%; Германій – 99,9999 ваг.%; Сульфур – 99,997 ваг.%; Селен – 99,997 ваг.%. Вирощування монокристалів проводили методом спрямованої кристалізації розплаву у ростовій установці вертикального типу, у кварцевих контейнерах, вакуумованих до тиску 10^{-4} Па.

Механічне шліфування і полірування проводилось ручним методом. Абразивним матеріалом служили мікропорошки марки М-28, М-20, М-5. Монокристали для оптичних вимірювань додатково орієнтувались на рентгенівській установці УРС-55.

Для електричних вимірювань на свіжо оброблену поверхню наносились контакти з індій-галієвої евтектики. Омичність контактів в кожному окремому випадку спеціально перевірялась. В окремих випадках до поверхні приварювались за допомогою іскрового розряду мідні дротини.

Кількісний та якісний аналіз монокристалів здійснювався за допомогою скануючого електронного мікроскопа Philips S15-PV9800. Локальне рентгенівське дослідження розподілу хімічних компонентів монокристалів проводилось на рентгенівському мікрозонді MS-46 фірми CAMECA (Франція), який був обладнаний чотирма рентгенівськими спектрометрами, два з яких розраховані на жорстке випромінювання ($1\div 3$ Å) і два інших – для реєстрації м'якого випромінювання ($2\div 70$ Å). Результати вимірювань розраховувались відповідною робочою програмою “ZOND”, яка враховувала поправки на поглинання, флуоресценцію та атомний номер.

Експериментальними методами дослідження були вимірювання електричних властивостей монокристалів, таких як, залежність питомої електропровідності від температури, вимірювання термо-е.р.с. Дослідження оптичних і фотоелектричних явищ включало вимірювання спектрів люмінесценції, коефіцієнтів поглинання і спектрального розподілу фотопровідності. Коефіцієнт поглинання визначався двома способами: з використанням двох зразків різної товщини та одного зразка з врахуванням вимірюного нами значення коефіцієнта відбивання світла $R \approx 10\%$. Точність вимірювання довжини хвилі в описаних вище оптичних дослідженнях становила 0,001 мкм.

У третьому розділі представлено результати по вирощуванню монокристалів нової тетрарної фази $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ та дослідження деяких її фізичних властивостей. Тетрарна фаза володіє широкою областю гомогенності, що обумовлює необхідність досить точного знання фазової діаграми $\text{AgGaS}_2\text{--CdS}$, зокрема положення області первинної кристалізації та протяжності солідуса. Цей переріз належить квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{S--CdS--Ga}_2\text{S}_3$, яка вивчалася за результатами дослідження 167 сплавів, основна частина яких розміщувалась на 10 політермічних перерізах. Одержані сплави досліджувались методами диференційно-термічного аналізу, рентгенофазового аналізу, мікроструктурного аналізу. Побудовані проекція поверхні ліквідуса та ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{S--CdS--Ga}_2\text{S}_3$.

Вирощування монокристалів $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ проводилось в ростовій печі, яка складається із двох зон, які розділені між собою зйомним стальним диском. Шляхом підбору дисків різної товщини та зміною температури зон проводилося регулювання поздовжнього градієнту печі. В деяких експериментах контролювався і радіальний градієнт завдяки використанню труби із нержавіючої сталі, яка закріплювалася у верхній зоні. Температура верхньої зони практично у всіх випадках становила 1350 К, а нижньої зони варіювалася в межах від 870 до 1070 К.

Рис. 1. Монокристал тетрарної сполуки $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ (конусна частина булі)

Градієнт печі на фронті кристалізації змінювався від 12 до 35 К/см. Після повної кристалізації розплав піч охолоджували із швидкістю 100 К/добу до кімнатної температури. Одержані монокристали мали діаметр 0–9 мм (конусний контейнер) та довжину 40 мм. Типова буля складається із двох частин. В нижній (конічній) частині знаходиться монокристал тетрарної сполуки (рис. 1), а верхня частина являє собою закристалізовану евтектику $L \leftrightarrow \alpha + \gamma$ (α -твердий розчин на основі AgGaS_2 , γ -тетрарна фаза).

Рис. 2. Фотографія торцевого шліфу $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$.
Збільшення $\times 200$

Проведений кількісний та якісний EDAX аналіз монокристалів $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, а також локальне рентгеноспектральне дослідження розподілу хімічних компонентів по всій довжині вирощеного кристалу. Мікрорентгеноспектральне дослідження $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ дозволяє стверджувати, що хімічний склад, який відповідає стехіометрії цієї сполуки, спостерігається тільки в конусній частині зразка (ділянка 6, рис. 2).

Структуру $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ можна описати, як найщільніше пакування атомів S, в якому половина тетраедричних пустот заповнена катіонами Ag, Cd, Ga. Статистичний характер заповнення вузлів кристалічної ґратки катіонами

Ag і Ga свідчить про наближення структури сполук $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ до неупорядкованих систем, що зумовлює виникнення хвостів щільності станів у забороненій зоні. Додатковий внесок в порушення далекого порядку в розміщенні атомів вносять різні технологічні дефекти.

Збільшення впорядкованості кристалічної структури зразків при покращенні стехіометричного складу не є єдиною причиною зменшення поглинання світла в області прозорості кристала. Неселективний характер $K(\nu)$ свідчить про його складну природу, очевидно, пов'язану також з поглинанням і розсіюванням світла на крупних структурних дефектах. Підтвердженням сказаного є результати електронного мікроскопічного дослідження поверхні торцевого шліфа (паралельно напрямку росту) булі (рис. 2).

На краю смуги власного поглинання (КП), яка починається при $h\nu \approx 2,2\text{eV}$ частотна залежність коефіцієнта поглинання добре описується правилом Урбаха (рис. 3. а); що свідчить про участь хвостів щільності станів, обумовлених дефектністю кристалів у формуванні оптичних переходів:

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

де E_g – константа, пропорційна ширині забороненої зони при 0K; Δ_0 – характеристична енергія, яка визначає ступінь розупорядкованості кристалічної ґратки.

Незалежність Δ_0 , яка обумовлює нахил КП від температури (до $T \simeq 270\text{--}300\text{ K}$, рис. 3а) свідчить про домінуючу роль статичного безпорядку.

Використовуючи відому формулу приведену В. Л. Бонч-Бруевичем (1981):

$$\Delta_0 = [2,2 (n_t a_B^3)^{2/5} E_B]^{-1} \quad (2),$$

Рис. 3. Частотна залежність КП
монокристала $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$
при різних T (а). Температурна
залежність ширини забороненої зони
сполуки $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ (б)

ми за значенням експериментально визначеної величини $\Delta_0 \approx 0,06\text{--}0,07\text{eV}$ розраховали концентрацію точкових заряджених дефектів n_t відповідальних за розмиття КП. Вона виявилася рівною $n_t \approx 1,2 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$.

Для фіксованого значення коефіцієнта поглинання світла $K=250\text{cm}^{-1}$ було визначено енергетичне положення краю поглинання в інтервалі температур $T=10\text{--}300\text{K}$ (рис. 3б), яке близьке до оптичної ширини забороненої зони E_{g0} ($E_{g0} \simeq 2,25 \text{eV}$ при $T \simeq 292\text{K}$). З рисунка слідує практично лінійне зростання ширини забороненої зони із зменшенням температури. Визначений нами термічний коефіцієнт зміни E_{g0} виявився рівним $2,5 \cdot 10^{-4} \text{eV/K}$.

Досліджені спектри фотолюмінесценції (ФЛ) монокристалу $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ при збудженні N_2 -лазером як при кімнатній, так при азотній температурах, які характеризуються широкою смугою випромінювання з максимумами 710 нм і 820 нм при цих температурах відповідно. Було показано, що збудження люмінесценції виникає при $\lambda_{36} \simeq 650 \text{nm}$, ($h\nu \simeq 1,91 \text{eV}$). Її інтенсивність росте і, починаючи з $\lambda_3 \simeq 467 \text{nm}$, що, очевидно, відповідає прямим зонно-зонним переходам, не залежить від довжини хвилі збуджуючого

світла. Причому збудження люмінесценції супроводжується фотопровідністю, що свідчить про рекомбінаційний характер люмінесценції.

Спектр фотопровідності, при 292 К характеризується широкою смугою в області 550–710 нм з центром при 618 нм ($h\nu \simeq 2,01 \text{eV}$).

При цьому всі зразки в максимумі домішкової фотопровідності $\lambda \approx 618 \text{nm}$ при $T \approx 292 \text{K}$ мали високу фоточутливість, що відповідала кратності зміни струму $K \approx 100$ при освітленні світлом з $\Phi \approx 100 \text{лк}$ і лінійну люкс-амперну характеристику.

Згідно знака коефіцієнта термо-е.р.с. сполука $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ є напівпровідником n -типу провідності. Питома електропровідність σ добре описується експоненціальною залежністю з двома нахилами, які відповідають невеликим енергіям активації $E_{A1} \simeq 0,102$ еВ і $E_{A2} \simeq 0,148$ еВ. Передекспоненціальний множник при цьому виявився рівним $\sigma \approx 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Така залежність, як правило, є характерною для аморфних або неупорядкованих напівпровідників. Була запропонована фізична модель, згідно якої електропровідність зразків $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ обумовлена стрибковим механізмом, який викликаний перескоками електронів між локалізованими станами біля рівня Фермі по найближчих сусідах.

Дослідження спектрів пропускання світла свідчить про існування вікон пропускання в широкому спектральному діапазоні 0,5–13 мкм.

Широко використовуваними активаторами люмінесценції в багатьох сполуках є атоми деяких перехідних та рідкоземельних елементів з незаповненими f і d – оболонками. В нашій роботі сполуки $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ легувались атомами рідких земель Nd, Gd і Er. Було показано, що атоми Er при легуванні не входять в ґратку кристала як домішки заміщення, а осідають на різноманітних стоках, якими можуть бути крупні структурні дефекти, змінюючи розсіювання і поглинання світла, зв'язаного з цими дефектами.

При легуванні зразків тип провідності не змінювався. При однакових концентраціях легуючих атомів рідких земель коефіцієнт термо-е.р.с. мало залежить від їх природи і лежить в межах 300–500 мкВ/К для різних зразків і зразків, вирізаних з різних частин булі.

Четвертий розділ присвячений вирощуванню і дослідженню монокристалів AgGaGeS_4 . Оскільки система Ag_2S – Ga_2S_3 – GeS , в якій утворюється ця тетрарна фаза, є склоутворюючою, причому область існування скла займає значну частину концентраційного трикутника, то закономірним є значна в'язкість розплавів цієї системи. Через це всі випадки синтезу великої кількості (20–50г.) шихти приводили до одержання неоднорідних сплавів.

Нами розроблено методику одержання однорідних сплавів, яка полягала в їх порційному синтезі із використанням примусової гомогенізації в ротаційній печі протягом 72 год. Температура зони росту складала 1250 К, зони відпалу – 870 К. Градієнт температури на фронті кристалізації складав 18 К/см. Процес росту

Рис. 4. Монокристали AgGaGeS_4

включає етап зародкоутворення з подальшим рекристалізаційним відпалом зародка та наступним нарощуванням на нього кристала зі швидкістю 2 мм/добу. Охолодження до кімнатної температури проводилось зі швидкістю 50–70 К/добу з проміжним відпалом упродовж 100 год при 870 К. Отримана монокристалічна була мала діаметр 14 мм і довжину 30 мм. На

вигляд монокристал був світло-жовтий (рис. 4.) і однорідний в усьому об'ємі.

Монокристали AgGaGeS_4 прозорі в широкому спектральному діапазоні (450–13 500 нм) та володіють малим коефіцієнтом поглинання світла ($\approx 0,25 \text{ см}^{-1}$) в області вікон пропускання. На рис. 5. зображено спектр поглинання в області 0,9–2,8 еВ. Край смуги власного поглинання добре описується експоненціальною залежністю. Положення краю поглинання при $K \approx 1,5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$ відповідає значенню енергії квантів світла $\approx 2,8 \text{ еВ}$, що близьке до ширини забороненої зони сполуки AgGaGeS_4 при кімнатній температурі ($\sim 292 \text{ К}$). Згідно знака коефіцієнта термо-е.р.с., монокристали AgGaGeS_4 є напівпровідниками n-типу провідності. Спектри фотолюмінесценції монокристалів AgGaGeS_4 при збудженні N_2 -лазером ($\lambda = 331 \text{ нм}$) показані на рис. 6. На спектрах ФЛ при 85 К має місце широка смуга в області 470–975 нм із максимумом при 730 нм (крива 1).

Рис. 5. Спектр поглинання світла монокристалу AgGaGeS_4 при кімнатній температурі

Рис. 6. Спектри фотолюмінесценції монокристалів AgGaGeS_4 при збудженні світлом N_2 -лазера при 85 К (1) та 292 К (2)

Нагрівання гасить ФЛ цього монокристалу: нагрівання до кімнатної температури приводить до пониження інтенсивності ФЛ приблизно в 5–6 разів. При цьому спостерігається зсув максимуму ФЛ в короткохвильову область (700 нм). Проводились дослідження температурної залежності інтенсивності фотолюмінесценції.

З підвищенням температури (рис. 7) інтенсивність фотолюмінесценції зменшується, і в області температур 80–190 К добре описується лінійною залежністю

$$I \approx I_{\max} (1,4240 - 0,0053T),$$

а в області 190–500 К експоненційною залежністю

$$I \approx 3,034 I_{\max} e^{-0,0106T}.$$

Дослідження термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) показали, що зразки характеризуються досить слабким запасанням світлосуми

Рис. 7. Температурна залежність інтенсивності фотолюмінесценції монокристалів AgGaGeS_4 в максимумі

У п'ятому розділі результати теоретичного аналізу діаграми стану та експериментальних досліджень дозволили розробити хіміко-технологічні умови вирощування монокристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$, а саме:

– компонування шихти проводилось із простих речовин Ag, Ga, Ge, Se у відповідності зі стехіометричним складом;

– для синтезу шихти і вирощування монокристалів використовували кварцові контейнери з подвійною булею;

– вирощування монокристалів здійснювалося методом спрямованої кристалізації розплаву у ростовій установці вертикального типу. Процес вирощування проводився при таких параметрах: температура в зоні розплаву

1200–1250 K; температура в зоні відпалювання 720–750 K; градієнт температури в зоні кристалізації 3–5 K/мм; швидкість росту 0,1–0,5 мм/год; час відпалу 200–250 год; швидкість охолодження до кімнатної температури 5 K/год. Такі умови забезпечують одержання монокристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ довжиною 30 мм та діаметром 25 мм (рис. 8).

Рис. 8. Монокристал тетравної сполуки $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$

Досліджувались оптичні, електричні і термоелектричні властивості вирощених монокристалів і вплив на їх параметри, які визначають ці властивості полів γ -радіації ^{60}Co і легуючих домішок Cu, Nd, Er, Gd.

Ширина забороненої зони (E_g) оцінювалась по положенню КП для $K \approx 1,5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$. E_g для різних зразків при 293 K, представлена в таблиці 1. Наведені в таблиці параметри виміряні при температурі 293 K для двох зразків однакового складу, вирізаних з різних частин однієї булі.

Визначене за формулою 1, (розділ 3) значення Δ_o , яке залежить від ступеня дефектності кристалу, виявилось рівним 0,035–0,040 eВ для більшості зразків.

Використовуючи значення Δ_o , за формулою (2) оцінено значення концентрації точкових дефектів (n_t), відповідальних за розмиття краю поглинання.

При розрахунку приймалось значення діелектричної проникненості $\varepsilon \approx 7$, виміряне для подібних сполук, і $m = 0,1m_0$ (m_0 – маса вільного електрона), що близьке до значення ефективної маси електрона в багатьох халькогенідних напівпровідниках.

Для експериментально визначених у зразках значень Δ_0 концентрація n_t виявилась рівною $\approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Можна припустити, що розмиття краю поглинання Δ_0 обумовлене, в основному, вакансіями срібла, концентрація яких, згідно рентгеноструктурних досліджень становить $1,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, що дещо більше розрахованого значення. Очевидно частина вакансій утворює крупні структурні дефекти (у вигляді скупчень) з гладким електричним полем, яке менше впливає на розмиття КП.

Всі леговані зразки, як і чисті монокристали, виявилися практично не чутливими до використовуваних нами доз ($\Phi \approx 1,2\text{--}1,3 \text{ кГрей}$) γ – радіації ^{60}Co . В області вікон пропускання ($h\nu < 1,9 \text{ eV}$) спектральний розподіл коефіцієнта поглинання всіх зразків, за виключенням зразків легованих Er майже однаковий і практично не відрізняється від такого в нелегованих монокристалах. Робиться припущення, що при концентраціях легуючих домішок менших 1 мол.% атоми перехідних металів добре розчиняються в монокристалах $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$, найбільш ймовірно, заміщуючи при цьому трьохвалентні атоми Ga і при більших концентраціях утворюють скупчення. По іншому проявляються оптичні властивості в зразках легованих Er, які майже вдвічі мають менше значення $K(\nu)$ ($K \approx 2\text{--}3 \text{ см}^{-1}$) в області вікон пропускання. Можна прогнозувати, що легування монокристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ атомами Er, які мають найбільші із всіх легуючих домішок розміри, веде до їх осідання на крупних технологічних структурних дефектах, які є стоками для атомів Er. При цьому заліковування таких дефектів веде до зменшення розсіювання і поглинання світла, обумовленого крупними структурними дефектами.

Рис. 9. Температурна залежність питомої електропровідності легованих монокристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$.

1 – $\text{AgGaGd}_{0,01}\text{Ge}_3\text{Se}_8$; 2 – $\text{AgGaEr}_{0,01}\text{Ge}_3\text{Se}_8$;
3 – $\text{AgGaNd}_{0,01}\text{Ge}_3\text{Se}_8$

Всі монокристали, згідно знаку коефіцієнта термо-е.р.с., виявилися напівпровідниками р-типу провідності. Температурна залежність питомої електропровідності сполук, подібно до більшості неупорядкованих систем в широкому температурному інтервалі ($200 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$), добре описується експоненціальною залежністю (рис. 9) з енергією активації $E \simeq 0,55\text{--}0,70 \text{ eV}$ для різних зразків. Визначене нами значення передекспоненціального множника виявилось близьким до $10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, що свідчить про термоіонізацію дірок із рівнів, які розміщені близько рівня Фермі, в нелокалізовані стани валентної зони.

Сполука $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ малофоточутлива, що можна пояснити наявністю великої концентрації дефектних центрів, які в більшості випадків відіграють роль швидких центрів рекомбінації або відповідальні за безвипромінювальний Оже-процес.

Вимірювання спектрального розподілу фотопровідності показало, що при кімнатній температурі фоточутливість у максимумі фотопровідності з $\lambda_m \approx 0,55 \text{ мкм}$ ($h\nu = 2,25 \text{ eV}$), який відповідає власній фотопровідності в більшості кристалів не перевищує значень $S^* = (5 \cdot 10^{-7} \div 10^{-5}) \text{ А} \cdot \text{см}^2 / \text{В} \cdot \text{Вт}$.

Електронними аналогами халькогенідних тетрарних сполук є бінарні халькогенідні напівпровідники групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, представником якої є сульфід кадмію. CdS часто розглядається як модельний матеріал для даного класу напівпровідників. Тому в роботі була приділена увага дослідженню дефектного спектру монокристалів CdS і особливості деяких халькогенідних сплавів на їх основі. Результати таких досліджень можуть бути корисними при інтерпретації деяких ефектів в тетрарних халькогенідних сполуках. Було показано, що крупні структурні дефекти в монокристалах CdS , як і в тетрарних сполуках є ефективними стоками для деяких атомів легуючих домішок (Cu). Процес радіаційного дефектоутворення і, відповідно, радіаційна стійкість бінарних халькогенідних напівпровідників, як і для тетрарних сполук, залежить від природи і концентрації вихідних структурних дефектів у сполуках.

ВИСНОВКИ

1. Одержано нові дані та відомості щодо напівпровідникових фаз, які можуть бути використані для синтезу нових речовин та росту монокристалів

складних халькогенідних сполук. Розроблено технологічні умови вирощування монокристалів нової тетрарної фази $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$.

2. Розчин-розплавним методом з використанням як розчинника надлишку AgGaS_2 в модифікованій ростовій установці Бріджмена вперше одержані великі монокристали сполуки $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ у вигляді булі діаметром ~ 10 мм і довжиною ~ 40 мм.
3. З використанням скануючого електронного мікроскопа і мікрорентгеноспектрального дослідження проведено якісний та кількісний аналіз монокристалів $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ і розподіл технологічних дефектів в напрямку росту монокристала.
4. На одержаних монокристалах досліджені частотна залежність коефіцієнта поглинання світла, температурні залежності темної електропровідності, спектральні розподіли фотопровідності, люмінесценції і спектри її збудження.
5. Встановлено за знаком коефіцієнта термо-е.р.с., що всі одержані монокристали є напівпровідниками n-типу провідності.
6. Монокристали $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, внаслідок статистичного заповнення атомами Ag і Ga катіонної підрешітки і великої концентрації V_{Cd} проявляють риси неупорядкованої системи з коефіцієнтом поглинання на краю смуги власного поглинання, який формується за участю хвостів щільності станів і добре описується правилом Урбаха. Була розрахована концентрація точкових дефектів, відповідальних за розмиття краю поглинання. Вона виявилася рівною $n_t \simeq 1,2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ і добре узгоджується з рентгеноструктурними даними.
7. Була оцінена ширина забороненої зони монокристалів $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ ($E_g \simeq 2,25 \text{ eV}$ при 295 K) і її температурна залежність (E_g , практично, лінійно зростає із зменшенням температури). Визначено термічний коефіцієнт зміни E_g . Він виявився рівним $\beta \approx 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$.
8. Монокристали $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ належать до фоточутливих напівпровідників з кратністю зміни струму в максимумі фотопровідності рівною 10^2 при $T \simeq 292 \text{ K}$ і освітленні 100 лк.
9. На основі дослідження спектрів фотопровідності, люмінесценції і спектрів її збудження робиться припущення, що за фотолюмінесценцію і домішкову фотопровідність відповідальні одні і ті ж самі дефектні комплекси з різним зарядовим станом, до складу яких входить вакансія металу, найбільш ймовірно V_{Cd} .
10. Показано, що атоми рідких земель (Gd, Nd, Er) при легуванні $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ у невеликих концентраціях, менших 1 мол.%, добре розчиняються в решітці, а при більших – утворюють скупчення, або осідають, як на стоках на крупних структурних дефектах.
11. Розроблено технологію вирощування великих монокристалів AgGaGeS_4 діаметром 14–15 мм і довжиною 30 мм.
12. На отриманих монокристалах досліджено спектри поглинання світла в широкому інтервалі довжин хвиль (420–13 500 нм). Встановлено положення

вікна пропускання світла (450–13 500 нм), в області якого коефіцієнт поглинання світла має значення не більше $0,5 \text{ см}^{-1}$. Визначено ширину забороненої зони сполуки AgGaGeS_4 при $T \simeq 292 \text{ K}$ ($E_g \simeq 2,8 \text{ eV}$). Встановлено тип провідності (n-тип).

13. Досліджено спектри фотолюмінесценції монокристалів AgGaGeS_4 . Встановлено температурну залежність інтенсивності люмінесценції з максимумом 730 нм ($T \simeq 85 \text{ K}$) і виведено емпіричну формулу, яка описує таку залежність.
14. На основі теоретичного аналізу діаграми стану та експериментальних досліджень кінетики плавлення та кристалізації, впливу градієнта температури, швидкості росту, часу відпалу, швидкості охолодження розроблено хіміко-технологічні умови вирощування великих (діаметром 25 мм і довжиною 30 мм) нелегованих і легованих Cu , Gd , Nd , Er монокристалів сполуки $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$.
15. Визначені деякі фізичні параметри одержаних кристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$, а саме, тип електропровідності (дірковий), ширина забороненої зони в чистих і легованих монокристалах ($E_g \simeq 2,20\text{--}2,25 \text{ eV}$), темнова питома електропровідність і її енергія активації, коефіцієнт термо-е.р.с. в залежності від природи легуючих домішок ($78\text{--}245 \frac{\text{MkV}}{\text{K}}$).
16. На основі аналізу розмиття краю смуги власного поглинання, яке описується правилом Урбаха, була визначена концентрація точкових технологічних дефектів, відповідальних за утворення хвостів щільності станів біля країв зон, вона виявилася рівною $n_t \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$, що узгоджується з концентрацією V_{Ag} в решітці кристала, яка встановлена за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Зроблено порівняння процесів дефектоутворення, які мають місце в монокристалах CdS (електронних аналогах халькогенідних тетрарних фаз), опромінених високоенергетичними електронами ($E = 1,2 \text{ MeV}$) з аналогічними процесами в $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$.

РОБОТИ, ОПУБЛІКОВАНІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V., Yurchenko O. M., Pankevych V. Z., Zaremba V. I., Valiente R., Romanyuk Y. E. Single-crystal growth and properties of $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ // J. Cryst. Growth.— 2005.— Vol. 279/ 1–2.— P. 140–145.
Особистий внесок: здійснив вирощування зразків $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, участь в дослідженні фізичних параметрів, обговорення результатів.
2. Yurchenko O. M., Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V., Pankevich V. Z. Single crystal growth and properties of AgGaGeS_4 // J. Crystal Growth.— 2005.— Vol. 275/1–2.— P. 1677–1679.

Особистий внесок: здійснив вирощування монокристалів AgGaGeS_4 , досліджував спектри фотолюмінесценції.

3. Atuchin V. V., Pankevich V. Z., Parasyuk O. V., Pervukhina N. V., Pokrovsky L. D., Remesnik V. G., Uvarov V. N., Pekhnyo V. I. Structural and optical properties of noncentrosymmetric quaternary crystal $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ // J. Cryst. Growth.– 2006.– P. 494–499.

Особистий внесок: здійснив вирощування монокристалів $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, приймав участь в обговоренні результатів експерименту.

4. Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V., Halka V. O., Piskach L. V., Pankevych V. Z., Romanyuk Ya. E. Phase equilibria in the quasi-ternary system $\text{Ag}_2\text{S}-\text{CdS}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ // J. Alloys Comp.– 2001.– Vol. 325.– P. 167–179.

Особистий внесок: синтез зразків системи $\text{AgGaGe}_2-\text{CdS}$, дослідження електричних і фотоелектричних властивостей.

5. Давидюк Г. Е., Божко В. В., Мирончук Г. Л., Панкевич В. З. Влияние дефектного состояния образцов на спектры люминесценции облученных электронами монокристаллов CdS // Физ. твердого тела.– 2007.– Т. 49, № 12.– С. 2133–2136.

Особистий внесок: Підготовка зразків до вимірювання фізичних параметрів, дозиметричний контроль, участь в обговоренні результатів експерименту.

6. Воронюк С. В., Галка В. О., Давидюк Г. Є., Олексеюк І. Д., Оксюта В. А., Парасюк О. В., Панкевич В. З. Особливості електричних і фотоелектричних властивостей твердих розчинів системи $\text{CuInS}_2-\text{CdS}$ // Укр. фіз. журн.– 2001.– Т. 46, № 11.– С. 1154–1156.

Особистий внесок: синтез твердих розчинів системи $\text{CuInS}_2-\text{CdS}$, дослідження електричних властивостей.

7. Воронюк С. В., Галка В. О., Давидюк Г. Є., Олексеюк І. Д., Оксюта В. А., Парасюк О. В., Панкевич В. З. Електричні і фотоелектричні властивості твердих розчинів системи $\text{CuGaS}_2-\text{CdS}$ // Укр. фіз. журн.– 2001.– Т. 46, № 12.– С. 1294–1299.

Особистий внесок: синтез твердих розчинів системи $\text{CuGaS}_2-\text{CdS}$, підготовка зразків сплавів до вимірювання, обговорення результатів.

8. Давидюк Г. Е., Божко В. В., Мирончук Г. Л., Панкевич В. З. Влияние электронного облучения на особенности механизмов образования структурных повреждений монокристаллов CdS . Лазерная и опто-электронная техника: Сб. науч. ст.– Вып. 10.– Минск, 2006.– С. 120–126.

Особистий внесок: Підготовка зразків до вимірювань. Дослідження електричних властивостей.

9. Давидюк Г. Є., Юрченко О. М., Горгут Г. П., Панкевич В. З., Сачанюк В. П., Парасюк О. В., Електричні і оптичні властивості монокристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$

легованих Mn, Nd, Gd, Er і опромінених γ -квантами ^{60}Co // Наук. вісн. ВДУ ім. Лесі Українки.– 2006.– С. 182–188.

Особистий внесок: вирощування монокристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ легованих Mn, Nd, Gd, Er. Дослідження електричних властивостей.

10. Пат. 28492А, С 30 В 11/00. Спосіб вирощування монокристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ Олексеюк І. Д., Горгут Г. П., Панкевич В. З. (Україна) – № 97052075; Опубл. 16.12.2000.; Бюл. № 5–II.
11. Пат. 13783 U. С30В 11/00. 17.04.2006. Назва винаходу: “Спосіб отримання монокристалів AgGaGeS_4 ”. Олексеюк І. Д., Парасюк О. В., Юрченко О. М., Панкевич В. З., Піскач Л. В., Волков С. В., Пехньо В. І., Харькова Л. Б., Шпак А. П., Уваров В. М., (Україна) – Опублік. 17.04.2006.; Бюл. № 4.
12. Yurchenko O. M., Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V., Pankevich V. Z. Single crystal growth and properties of $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ // The Fourteenth International Conference on Crystal Growth. (ICCG14) Alpes Congres, Grenoble, 9–13 August 2004.– P. 72.
13. Olekseyuk I. D., Yurchenko O. M., Pankevich V. Z., Parasyuk O. V. Single crystal grows and properties of AgGaGeS_4 // The Fourteenth International Conference on Crystal Growth.(ICCG14). Alpes Congres, Grenoble, 9–13 August, 2004. – P.387.
14. Парасюк О. В., Юрченко О. М., Панкевич В. З., Олексеюк І. Д. Вирощування та властивості монокристалів $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ // Відкрита всеукраїнська конф. молодих вчених та науковців “Сучасні питання матеріалознавства”: Тез. доп.– Х., 2003.– С. 98.
15. Юрченко О. М., Олексеюк І. Д., Парасюк О. В., Панкевич В. З. Монокристали $\text{AgGd}_2\text{GaS}_4$ як матеріали для оптичних сенсорів // Міжнародна науково-технічна конф. (СЕМСТ–1): Тез. доп. Одеса, 2–6 черв.– О., 2004.
16. Олексеюк І. Д., Піскач Л. В., Змий О. Ф., Піскач М. Ф., Сомов В. Н., Пирога С. А., Панкевич В. З., Демчук В. В. Фазовые равновесия в системах $\text{A}_2\text{D}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{VI}}_3\text{--B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{VI}}$ и получение аналогов станнита // Тр. VII Всесоюз. конф. “Химия, физика и техн. примен. халькогенидов”. Т. 1.– Ужгород, 1988.– С. 110.
17. Парасюк О. В., Панкевич В. З., Юрченко О. М., Піскач Л. В., Олексеюк І. Д. Вирощування монокристалів CdGa_2Se_4 із розплавів системи Cd–Ga–Sn–Se // Відкрита всеукраїнська конф. молодих вчених та науковців “Сучасні питання матеріалознавства”: Тез. доп.– Х., 2003.– С. 97.
18. Панкевич В. З., Олексеюк І. Д., Юрченко О. М., Парасюк О. В., Новосад С. С. Одержання та властивості AgGaGeS_4 // Міжнародна науково-технічна конференція “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології (СЕМСТ–1)”: Тез. доп.– Одеса, 2–6 черв.–О., 2004.
19. Давидюк Г. Е., Булатецька Л. В., Панкевич В. З. Вплив електронної радіації на фотопровідність легованих міддю монокристалів сульфїду кадмію // II Міжнародна науково-технічна конф. “Релаксаційні, нелінійні і акустооптичні процеси та матеріали” RNAOPM’2005. Lutsk–Shatsk, 01–05.2005.– С. 108–111.
20. Давидюк Г. Е., Юрченко О. М., Панкевич В. З., Горгут Г. П., Сачанюк В. П., Парасюк О. В. Оптичні та електричні властивості монокристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$,

легованих Nd, Er, Gd // III Міжнародна науково-технічна конф. “Релаксаційні, нелінійні і акустооптичні процеси та матеріали” RNAOPM’2006. Lutsk–Shatsk, 01–05.2005.– С. 108–111.

21. Юрченко О. М., Парасюк О. В., Панкевич В. З. Отримання та властивості монокристалів $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ легованих Nd^{3+} , Gd^{3+} , і Er^{3+} // Second Intern. Conf. “Relaxed, Nonlinear and Acoustic Optical Processes; Materials-Growth and Optical Properties”.– Lutsk – Shatsk Lakes.– June 2005.– P. 81–83.
22. Олексеюк І. Д., Падалко А. М., Панкевич В. З. Синтез і вирощування монокристалів ZnGeP_2 // Матеріали XL наукової конф. професорсько-викладацького складу ВДУ ім. Лесі Українки.– Луцьк, 1994.– С. 5.
23. Давидюк Г. Е., Юрченко О. Н., Парасюк О. В., Сачанюк В. П., Панкевич В. З., Шаварова А. П. Влияние γ -облучения ^{60}Co на электрические и оптические свойства монокристаллов $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$, легированных переходными и редкоземельными металлами // Матеріали 8-мої Міжнародної конф. “Фізичні явища в твердих тілах”: Тез. доп.– Х., 2007.– С. 122.

АНОТАЦІЯ

Панкевич В. З. Одержання та властивості монокристалів нових тетрарних сполук $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, AgGaGeS_4 , $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$. Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.– Волинський національний університет ім. Лесі Українки, Луцьк, 2008.

Дисертація містить результати технологічних умов вирощування великих монокристалів тетрарних сполук $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, AgGaGeS_4 , $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$. Для монокристалів $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ проведено кількісний та якісний аналіз і розподіл технологічних дефектів в напрямку росту. На одержаних монокристалах були досліджені частотна залежність коефіцієнта поглинання світла, температурні залежності темної електропровідності, спектральні розподіли фотопровідності, люмінесценції та спектри її збудження. Встановлено за знаком коефіцієнта термо-е.р.с., що монокристали $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, AgGaGeS_4 є напівпровідниками n-типу провідності, а $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ p-типу. Визначено ширину забороненої зони сполук і спектральне положення вікон пропускання світла, а також вплив легуючих домішок Cu, Gd, Nd, Er на коефіцієнт поглинання світла в області вікон пропускання.

На основі аналізу розмиття краю смуги власного поглинання, яка описується правилом Урбаха, для монокристалів була визначена концентрація точкових дефектів, відповідальних за утворення хвостів щільності станів біля країв зон, вона виявилася рівною $n_t \approx 10^{20} \text{см}^{-3}$ і добре узгоджується з рентгеноструктурними даними. Пропонується фізична модель процесів, які мають місце в досліджуваних сполуках.

Ключові слова: тетраїрні фази, халькогеніди, коефіцієнт поглинання, електропровідність, фотопровідність, люмінесценція, дефекти.

АННОТАЦІЯ

Панкевич В. З. Получение и свойства монокристаллов новых тетраїрных соединений $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, AgGaGeS_4 , $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$. Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков. – Волынский национальный университет им. Леси Украинки, Луцк, 2008.

Учитывая результаты теоретического анализа фазовых диаграмм систем $\text{AgGaS}_2\text{--CdS}$, $\text{AgGaS}_2\text{--GeS}_2$, $\text{AgGaSe}_2\text{--GeSe}_2$ и экспериментальных исследований, разработана технология выращивания монокристаллов $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, AgGaGeS_4 , $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ методом направленной кристаллизации расплава. Для монокристаллов $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ проведен количественный и качественный анализ, а также распределение технологических дефектов в направлении роста. Были исследованы: частотная зависимость коэффициента поглощения света, температурные зависимости темновой электропроводимости, спектральные распределения фотопроводимости, люминесценция. Установлено по знаку коэффициента термо-э.д.с., что все выращенные монокристаллы $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ являются полупроводниками n-типа проводимости. Вследствие статистического заполнения атомами Ag и Ga катионной подрешетки и большой концентрации V_{Cd} монокристаллы $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ проявляют черты неупорядоченных систем с образованием хвостов плотности состояний на краю полосы собственного поглощения. Была рассчитана концентрация точечных дефектов, которые отвечают за размытие края поглощения, она оказалась равной $n_t \approx 1,2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и хорошо согласуется с рентгеноструктурными данными. Проведена оценка ширины запрещенной зоны монокристаллов ($E_g \approx 2,25 \text{ eV}$ при 295 K) и ее температурная зависимость. Установлено термический коэффициент измерения E_g , который равен $\beta \approx 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$. Показано, что атомы редкоземельных элементов Gd, Nd, Er при легировании $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ концентрациями больше 1 мол% входят в кристаллическую решетку, не замещая основные атомы, а образуют скопления или садятся на стоках (крупных структурных дефектах), делая дополнительное поглощение и рассеивание света в области окон пропускания (0,56–14 мкм), что ведет к уменьшению прозрачности кристалла.

Была разработана технология выращивания больших монокристаллов AgGaGeS_4 (диаметром 14–15 мм и длиной 30 мм). На них исследованы спектры поглощения света в широком интервале длинны волн (420–13 500 нм), установлено положение окна пропускания света (450–13 500 нм) в области которого коэффициент поглощения света имеет значение не больше $0,5 \text{ см}^{-1}$. Определена ширина запрещенной зоны и тип проводимости (n-тип) соединения AgGaGeS_4 при $T \approx 292 \text{ K}$ ($E_g \approx 2,8 \text{ eV}$). Установлена температурная зависимость

интенсивности люминесценции с максимумом 730 нм ($T \approx 85$ К) и выведена эмпирическая формула, которая описывает такую зависимость.

Исследованы некоторые физические параметры нелегированных и легированных Cu, Gd, Nd, Er, полученных нами монокристаллов $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$, а именно: тип электропроводимости (р-тип), ширина запрещенной зоны в чистых и легированных монокристаллах ($E_g \approx 2,20\text{--}2,25$ эВ), темновая удельная электропроводимость и ее энергия активации, коэффициент термо-Э.д.с. в зависимости от природы легирующих примесей (78–245 МкВ/К). Проведены сравнения процессов дефектообразования, которые имеют место в монокристаллах CdS (электронных аналогах халькогенидных тетраэдрических фаз), облученных высокоэнергетическими электронами ($E = 1,2$ МеВ), с аналогическими процессами в $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$.

Ключевые слова: тетраэдрические фазы, халькогениды, коэффициент поглощения, электропроводимость, фотопроводимость, люминесценция, дефекты.

SUMMARY

Pankevych V. Z. Obtaining and properties of the single crystals of new quaternary compounds $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, AgGaGeS_4 , $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$. Manuscript.

Ph.D. (Physics and Mathematics) thesis, specialization 01.04.10 – Physics of semiconductors and dielectrics.– Lesya Ukrainka Volyn National University, Lutsk, 2008.

The thesis contains the results of the technological conditions of the growth of large single crystals of quaternary compounds $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, AgGaGeS_4 , $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$. For the single crystals of $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, qualitative and quantitative analysis and the distribution of the technological defects along the growth direction were determined. Obtained single crystals were investigated for the frequency dependence of the light absorption coefficient, the temperature dependence of dark electric conductivity, spectral distribution of photoconductivity, luminescence and its excitation spectra. It was established from the sign of the thermo-EMF coefficient that the single crystals of $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, AgGaGeS_4 are the semiconductors with n-type conductivity, while the crystals of $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ have p-type conductivity. The band gaps of the compounds and the spectral position of the transparency windows were determined. The effect of the dopant admixtures (Cu, Gd, Nd, Er) on the absorption coefficient in the transparency region was also investigated.

From the analysis of the spreading of the fundamental absorption edge that is described by the Urbach's law, the concentration of point defects that are responsible for the formation of the tails of the state density near the edges of the bands was determined for the single crystals. The concentration equals $n_t \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ which agrees well with the X-ray structural data. The model of the absorption coefficient that are observed in the investigated compounds is proposed.

Key words: quaternary phases, chalcogenides, absorption coefficient, electric conductivity, photoconductivity, luminescence, defects.

Підписано до друку 04.02.2008. Формат 60×90¹/₁₆.
Обл.-вид. арк. 0,9. Ум. друк. арк. 1,0. Тираж 100 пр. Гарнітура Times.
Друкарня редакційно-видавничого відділу “Вежа”
Волинського національного університету імені Лесі Українки.
43025 м. Луцьк, просп. Волі, 13. Зам. 4.