

Оптические и фотоэлектрические свойства монокристаллических соединений $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$

© Л.В. Булатецкая[¶], В.В. Божко, Г.Е. Давидюк, О.В. Парасюк

Волинский национальный университет им. Леси Украинки,
43025 Луцк, Украина

(Получена 31 июля 2007 г. Принята к печати 21 августа 2007 г.)

Исследовались малоизученные монокристаллические соединения $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, которые кристаллизуются в ромбической структуре (пространственная группа $Pmn2_1$). Нарушение стехиометрии образцов и статистическое заполнение ионами атомов Ag и Ga катионной подрешетки ведет к нарушению дальнего порядка в расположении атомов и приближает соединения $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ к неупорядоченным системам. При этом наблюдается размытие и смещение в длинноволновую область края полосы собственного поглощения, которая хорошо описывается правилом Урбаха, а также расширение спектров фотопроводимости и люминесценции. Рассчитана концентрация точечных заряженных дефектов, ответственных за размытие края поглощения. Она оказалась равной $1.2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Монокристаллы $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ являются fotocувствительными полупроводниками. По положению края поглощения была оценена оптическая ширина запрещенной зоны соединения ($E_{g0} \approx 2.28 \text{ эВ}$ при $T \approx 297 \text{ К}$). Спектры фотолюминесценции монокристаллов $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ подобны таковым, которые имеют место в дефектных монокристаллах CdS с положением максимумов излучения, сдвинутым по отношению к максимумам в CdS в длинноволновую область на величину $\Delta\lambda \approx 0.06-0.1 \text{ мкм}$. Из анализа экспериментальных данных делаются выводы о природе фотоактивных центров в соединениях $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$.

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

1. Введение

Важной задачей современной технологии полупроводниковых материалов является получение новых многокомпонентных низкосимметрических соединений, которые могут расширить область традиционного использования классических полупроводниковых материалов в электронной, оптоэлектронной технике и нелинейной оптике. Перспективными в этом отношении являются сложные полновалентные халькогенидные соединения, параметры которых в большинстве случаев исследованы на уровне структурных данных. К таким соединениям относятся четверные монокристаллы $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, электронными аналогами которых являются монокристаллы сульфида кадмия.

В работе представлены результаты исследования оптических и фотоэлектрических свойств монокристаллов $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, полученных в химических лабораториях Волинского государственного университета им. Леси Украинки.

Рентгеноструктурные исследования показали, что соединения $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ кристаллизуются в ромбической структуре (пространственная группа $Pmn2_1$) с параметрами решетки: $a = 0.81459 \text{ нм}$, $b = 0.68989 \text{ нм}$, $c = 0.65932 \text{ нм}$. Более подробную информацию можно получить из работ [1–5]. Катионы атомов Cd занимают определенные кристаллографические позиции, атомы Ag и Ga размещаются статистически в катионной подрешетке. Структуру соединения $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ можно описать как наиболее плотную упаковку халькогенидных атомов, в которой половина тетраэдрических пустот заполнена катионами атомов Ag, Cd, Ga. Каждый анион (S) окружен четырьмя атомами катионов и, наоборот, каждый

катион окружен четырьмя атомами анионов. Статистический характер размещения атомов Ag и Ga в катионной подрешетке ведет к нарушению периодичности потенциальной энергии электрона в кристалле, что накладывает на соединение $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ черты неупорядоченных систем и соответственно ведет к возникновению хвостов плотности электронных состояний в запрещенной зоне [6,7]. Дополнительный взнос в нарушение дальнего порядка могут создавать и другие технологические дефекты, которыми богаты сложные соединения.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для физических исследований изготавливали образцы в форме правильных параллелепипедов размерами $(0.1-0.4) \times (1-2) \times (3-5) \text{ мм}$ в зависимости от характера исследований. Поверхности образцов шлифовались и полировались алмазными пастами. Для оптических или фотоэлектрических исследований поверхности дополнительно подвергали травлению в растворе HNO_3 с 10%-й добавкой H_2O_2 .

Все исследуемые образцы, согласно знаку термоэдс, имели n -тип проводимости. Удельная темновая электропроводимость образцов (σ_d) при комнатной температуре ($T \approx 292 \text{ К}$) была равна $\sigma_d \approx 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Кроме того, по результатам микрозондового анализа монокристаллы $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ являются нестехиометрическими по кадмию, т.е. обогащены вакансиями кадмия (V_{Cd}) [3,4]. По-видимому, часть V_{Cd} может быть занята атомами Ag и Ga, которые по ионным радиусам близки к радиусу атома кадмия ($r_{\text{Ag}}^+ = 0.113 \text{ нм}$, $r_{\text{Ga}}^{3+} = 0.062 \text{ нм}$, $r_{\text{Cd}}^{2+} = 0.099 \text{ нм}$) и имеют близкие значения электро-

[¶] E-mail: tl1@ukr.net

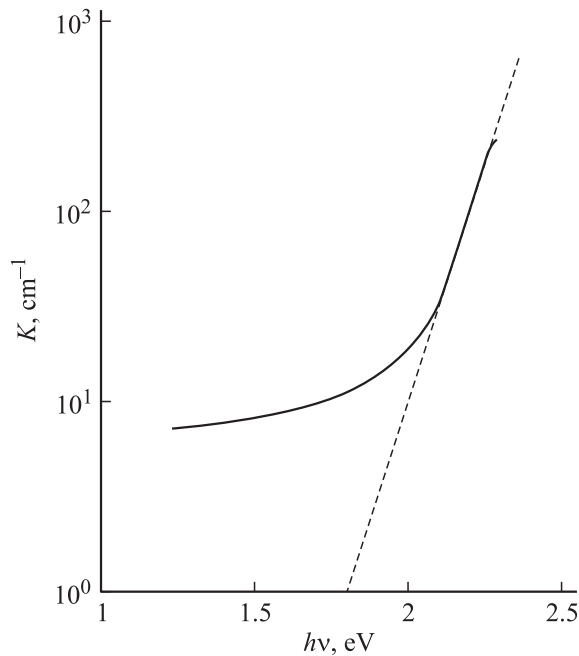


Рис. 1. Частотная зависимость коэффициента поглощения света в монокристаллах $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ при $T \approx 292$ К.

отрицательностей 1.9, 1.6 и 1.7 (для атомов Ag, Ga и Cd соответственно). Такое замещение ведет к образованию как акцепторных Ag_{Cd} , так и донорных Ga_{Cd} центров, V_{Cd} является акцепторным центром. Существование антиструктурных дефектов имеет место во многих сложных полупроводниковых соединениях. Так, авторы работ [8–10] сообщали об образовании антиструктурных дефектов типа A_{B} и B_{A} в кристаллах $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$.

Таким образом, монокристаллы $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ являются компенсированными дефектными полупроводниками с большой концентрацией акцепторов, которыми являются V_{Cd} , Ag_{Cd} , и донорных центров Ga_{Cd} , которые компенсируют заряд акцепторов. При этом не нужно исключать и другие технологические дефекты, в частности доноры — межузельные атомы серебра (Ag_i) и галлия (Ga_i) — и акцепторы, роль которых могут играть неконтролируемые примеси.

Температурная зависимость σ_d в монокристаллах $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ носит экспоненциальный характер с различными энергиями активации и предэкспоненциальными множителями на различных температурных участках, что является характерным для многих неупорядоченных полупроводников [7]. На основании анализа $\sigma_d(T)$, проведенного с учетом выводов работы [7], энергия активации $E \approx 0.5 \pm 0.02$ эВ (с предэкспоненциальным множителем $\sigma_0 \approx 200 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) в области комнатных температур обусловлена термическим возбуждением электронов с локализованных состояний в запрещенной зоне вблизи уровня Ферми (E_{F}) на уровень протекания зоны проводимости. При высоких температурах $T > 500$ К экспоненциальная зависимость $\sigma_d(T)$ соответствует собственной проводимости. Рассчитанная

из зависимости $\sigma_d(T)$ термическая ширина запрещенной зоны монокристалла $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ оказалась равной $E_{\text{gr}} \approx 2.4$ эВ.

На рис. 1 представлена частотная зависимость коэффициента поглощения света $K(h\nu)$ в монокристаллах $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$. Ширина запрещенной зоны, оцененная по положению края полосы собственного поглощения (КП) для $K = 250 \text{ см}^{-1}$, оказалась равной $E_{g0} \approx 2.28$ эВ при 297 К, что немного меньше значения E_{gr} . По-видимому, это связано с неточностью определения E_{g0} , поскольку более точное значение E_{g0} соответствует положению КП для больших значений K , которое трудно определить ввиду невозможности получения очень тонких образцов. Кроме того, определенную роль могут сыграть хвосты плотности состояний, примыкающие к краям разрешенных зон в дефектных полупроводниках при собственных термических и оптических переходах электронов, определяющих E_{gr} и E_{g0} . В области окна пропускания ($K \leq 2$ эВ), которое характеризуется широкой областью примесного поглощения, значение K не превышает величины $8\text{--}9 \text{ см}^{-1}$ и обусловлено, по-видимому, рассеянием и поглощением света разными дефектными комплексами и другими структурными повреждениями кристаллической решетки.

Как следует из рис. 1, частотная зависимость коэффициента поглощения на краю полосы собственного поглощения хорошо описывается правилом Урбаха:

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

где E_g — константа, пропорциональная ширине запрещенной зоны при 0 К; Δ_0 — характеристическая энергия, которая определяет степень размытия КП.

Выполнение зависимости (1) означает, что оптические переходы в области собственного поглощения света формируются с участием „хвостов“ плотности состояний, которые примыкают к краям разрешенных зон [6,7].

Независимость Δ_0 от температуры, которая наблюдается для наших кристаллов, свидетельствует о доминирующей роли статического беспорядка в нарушении периодичности потенциальной энергии электрона в кристалле.

Определенное нами значение Δ_0 оказалось равным 0.087 эВ. Нужно отметить, что в малодефектных монокристаллах CdS, которые являются электронными аналогами исследуемых нами образцов, $\Delta_0 \approx 0.01\text{--}0.02$ эВ.

В [6] было показано, что между Δ_0 и концентрацией заряженных точечных дефектов n_t , ответственных за размытие края поглощения в компенсированных полупроводниках, существует связь, которая выражается формулой

$$\Delta_0 = 2.2 (n_t a_{\text{B}}^3)^{\frac{2}{5}} E_{\text{B}}, \quad (2)$$

где $a_{\text{B}} = \frac{\epsilon \hbar^2}{m e^2}$ — боровский радиус электрона в кристалле; $E_{\text{B}} = \frac{m e^4}{2 \epsilon^2 \hbar^2}$ — боровская энергия.

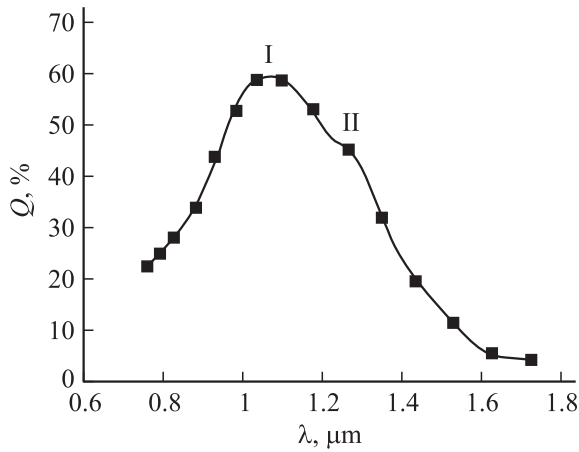


Рис. 2. Спектральное распределение оптического гашения фотопроводимости монокристаллов $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ при $T \approx 77$ К.

Считая примесные центры однозарядными и используя экспериментально определенное значение Δ_0 , мы оценили n_t (при этом предполагалось, что $\epsilon \approx 11.6$ и эффективная масса электрона $m = 0.2m_0$, как и в монокристаллах CdS). Полученное нами значение n_t оказалось равным $\sim 1.2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что согласуется с концентрацией точечных дефектов в кадмиевой подрешетке (вследствие нестехиометрии образца по кадмию), установленной на основе микрозондового анализа.

Монокристаллы $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ оказались фоточувствительным материалом. Кратность изменения максимальной фотопроводимости ($k = \sigma_l / \sigma_d$, где σ_l и σ_d — удельные проводимости образца на свету и в темноте соответственно) при 77 К и освещении образца светом с энергетической мощностью $E \approx 1.03 \text{ Вт/м}^2$ оказалась равной $k_{77} \approx 3 \cdot 10^3$, при комнатной температуре кратность равнялась $k_{300} \approx 26$. По-видимому, фоточувствительность монокристаллов $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ обусловлена наличием так называемых медленных r -центров рекомбинации или центров фоточувствительности с большой асимметрией сечений захвата дырок и электронов ($\frac{S_p}{S_n} \gg 1$, где S_p и S_n — сечения захвата дырок и электронов соответственно [11]). Для установления энергетического положения медленных центров рекомбинации были сняты кривые оптического гашения фотопроводимости (ОГФ) в исследуемых монокристаллах (рис. 2). Большая ширина и размытость максимумов ОГФ является характерной особенностью дефектных кристаллов, их несимметричность, по-видимому, свидетельствует о существовании нескольких центров медленной рекомбинации. Из анализа кривой можно выделить два центра (пик I и пик II) в области длин волн с $\lambda_{m1} \approx 1.05 \pm 0.02 \text{ мкм}$ ($E_v \approx 1.18 \pm 0.02 \text{ эВ}$) и $\lambda_{m2} \approx 1.28 \pm 0.02 \text{ мкм}$ ($E_v \approx 0.96 \pm 0.02 \text{ эВ}$).

Следует отметить, что в специально нелегированных монокристаллах CdS разные авторы [11] установили энергетическое положение центров фоточувствительности относительно v -зоны. Оно оказалось равным

$E_v \approx 1.2 - 1.26 \text{ эВ}$ в разных работах, что является близким к энергетическому положению центров в наших кристаллах (пик I на кривой ОГФ). Было показано, что роль таких акцепторных центров выполняют V_{Cd} с сечением захвата дырки (в поле отрицательно заряженного акцептора), равным $S_p \approx 5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$, и с сечением захвата электрона с c -зоны на нейтральный центр, равным $S_n \approx 2 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$. Последний процесс носит излучательный характер с максимумом люминесценции $\lambda_m \approx 1.03 \text{ мкм}$ [11,12]. Поэтому можно предположить, что роль центров фоточувствительности в монокристаллах $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, которым соответствует максимум I на кривой ОГФ с $\lambda_m \approx 1.05 \pm 0.02 \text{ мкм}$, выполняют (как и в CdS), V_{Cd} . Максимум ОГФ (пик II) с $\lambda_m \approx 1.28 \pm 0.02 \text{ мкм}$ может быть связан с акцепторным центром Ag_{Cd} . Аналогичный центр в CdS находится на расстоянии от v -зоны, равном $E_v \approx 0.86 \text{ эВ}$ [12], что является близким к оптической энергии ионизации дырки с центра Ag_{Cd} в v -зону в монокристаллах $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$.

Как следует из рис. 3, спектры фотолюминесценции монокристаллов $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ находятся в ближней инфракрасной (ИК) области электромагнитного излучения. При $T \approx 292 \text{ К}$ наблюдается размытый широкий пик с $\lambda_m \approx 0.96 \text{ мкм}$ и полушириной ($\Delta E \approx 0.52 \text{ эВ}$) (рис. 3, кривая 1). По-видимому, он является неэлементарным и обусловлен наложением ряда пиков, которые тяжело разделить. Снижение температуры ведет к его распаду на несколько пиков (с полушириной $\Delta E \approx 0.30 - 0.36 \text{ эВ}$): $\lambda_{m1} \approx 0.8 \text{ мкм}$ (пик I), $\lambda_{m2} \approx 0.86 \text{ мкм}$ (пик II), $\lambda_{m3} \approx 1.13 \text{ мкм}$ (пик III) (рис. 3, кривая 2).

Спектры люминесценции монокристаллов $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ очень подобны спектрам люминесценции дефектных (облученных быстрыми нейтронами реактора дозой $\Phi \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ н/см}^2$) монокристаллов CdS . Нейтронное облучение образцов CdS мало влияет на интенсивность ИК-1-полосы с $\lambda_m \approx 1.03 \text{ мкм}$, полосы коротковолновой красной люминесценции с $\lambda_m \approx 0.72 \text{ мкм}$ и длинноволновой красной люминесценции с $\lambda_m \approx 0.808 \text{ мкм}$, за

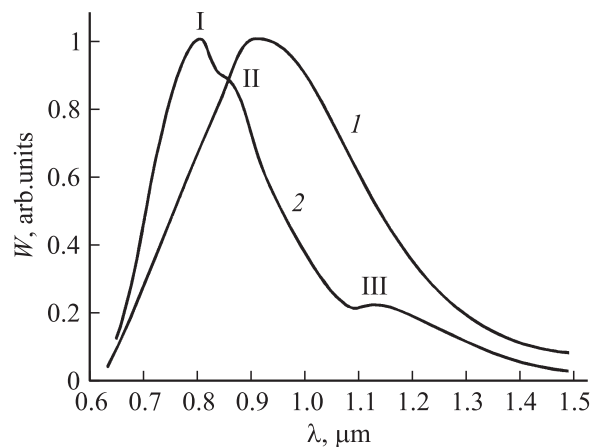


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции монокристаллов $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, T , К: 1 — 292, 2 — 77. См. также текст.

исключением увеличения их полуширины от ~ 0.20 до 0.27 эВ и незначительного сдвига максимумов излучения (на величину $0.01\text{--}0.03$ мкм для разных полос) в длинноволновую область. При этом нейтронное облучение практически полностью гасит оранжевую, зеленую и голубую люминесценции [13].

Спектры люминесценции монокристаллов $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ отличаются от спектров дефектных монокристаллов CdS сдвигом всех полос люминесценции в длинноволновую область (область меньших энергий) на величину $\sim 0.06\text{--}0.1$ мкм для разных полос и несколько большей полушириной полос ($\Delta E \approx 0.30\text{--}0.36$ эВ), что может свидетельствовать о большей дефектности соединений $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$.

Как известно [11,12,14,15], ИК-1-полоса с $\lambda_m \approx 1.03$ мкм в CdS обусловлена излучательной рекомбинацией свободного электрона с дыркой на центре fotocувствительности (V_{Cd}), несколько разное положение максимума этой полосы в разных кристаллах объяснялось с привлечением модели донорно-акцепторных (ДА) пар или более сложных комплексов. Поэтому можно предположить, что максимум фотолюминесценции монокристаллов $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ с $\lambda_{m3} \approx 1.13$ мкм (пик III) является аналогом ИК-1-люминесценции в монокристаллах CdS и обусловлен излучательной рекомбинацией электрона, который находится в s -зоне с дыркой на центре fotocувствительности соединения $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ (V_{Cd}). Такое предположение согласуется с энергетикой электронных и дырочных переходов на данных центрах рекомбинации.

За коротковолновую ($\lambda_m \approx 0.72$ мкм) и длинноволновую ($\lambda_m \approx 0.80$ мкм) полосы красной люминесценции в монокристаллах CdS ответственны ДА-пары, в состав которых входят акцептор — центр fotocувствительности (V_{Cd} , Cu_{Cd}) — и некоторый донор, например вакансии серы (V_{S}). Бивакансию — комплекс из двух вакансий ($V_{\text{Cd}}^- - V_{\text{S}}^+$)⁰ связывают с коротковолновой красной люминесценцией. Относительно природы центров длинноволновой полосы ($\lambda_m \approx 0.80$ мкм) единого мнения не существует, большинство авторов считают, что в их состав входят атомы Cu , которые часто присутствуют в образцах CdS как неконтролируемая примесь [15,16]. Аналогами коротковолновой и длинноволновой полос красной люминесценции в монокристаллах CdS , по-видимому, являются полосы с $\lambda_{m1} \approx 0.80$ мкм (пик I) и $\lambda_{m2} \approx 0.86$ мкм (пик II) в соединениях $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$. Поэтому можно предположить, что за эти полосы, как и в CdS , ответственны ДА-пары, в состав которых входят V_{Cd} и донор. Причем комплекс ($V_{\text{Cd}}^- - V_{\text{S}}^+$)⁰ обуславливает люминесценцию с $\lambda_{m1} \approx 0.80$ мкм (пик I). Природу центра люминесценции, ответственного за пик II, из наших экспериментальных результатов установить не удалось.

На рис. 4 представлены кривые спектрального распределения фотопроводимости (СРФ) монокристаллов $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, полученные на переменном сигнале с частотой следования световых импульсов, равной 30 Гц. При

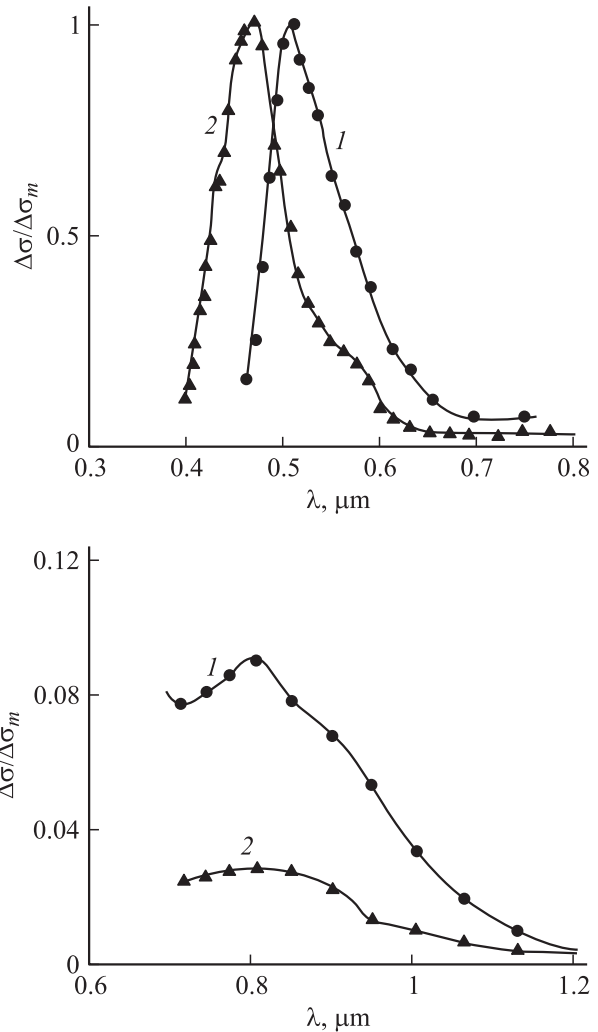


Рис. 4. Спектральное распределение фотопроводимости монокристаллов $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ при T, K : 1 — 292, 2 — 77.

комнатной температуре (кривая 1) фиксируется доминирующий асимметричный максимум с $\lambda_{m1} \approx 0.51$ мкм (~ 2.43 эВ), который попадает в область полосы собственного поглощения, по-видимому обусловленный собственной фотопроводимостью. Оцененная по энергетическому положению максимума ширина запрещенной зоны соединения $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ оказалась равной 2.43 эВ, что согласуется с ранее определенными значениями E_g . Асимметричность максимума с λ_{m1} (более медленное уменьшение сигнала СРФ в его длинноволновой части) свидетельствует, по-видимому, о заметной величине примесной фотопроводимости, имеющей место в монокристаллах $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$. На кривой СРФ в длинноволновой области наблюдается широкий размытый пик с максимумом $\lambda_{m2} \approx 0.81$ мкм (~ 1.53 эВ). Аналогичные особенности СРФ наблюдались и при низких температурах (кривая 2). Но при этом отмечалось смещение максимума собственной фотопроводимости в коротковолновую область до значения $\lambda_{m1} \approx 0.47$ мкм

(~ 2.64 эВ) при $T \approx 77$ К, по-видимому, вследствие увеличения ширины запрещенной зоны. Более выражено в области ~ 0.5 – 0.6 мкм проявляется примесная фотопроводимость. При уменьшении T происходило также уменьшение относительной интенсивности фотопроводимости с $\lambda_{m2} \approx 0.81$ мкм. Оцененная по максимуму собственной фотопроводимости ширина запрещенной зоны соединения $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ при 77 К оказалась равной $E_{g77} \approx 2.64$ эВ. Нужно отметить, что формирование края собственного поглощения происходит за счет переходов между хвостами плотности состояний, которые примыкают к краям разрешенных зон, а собственная фотопроводимость — фотопереходов электронов из v -зоны на уровень протекания в c -зону. В таком случае E_g , оцененная по максимуму собственной фотопроводимости, в дефектных образцах может отличаться от E_g для совершенных монокристаллов и от E_{g0} . Определенный нами термический коэффициент изменения ширины запрещенной зоны β в интервале 77–292 К (при условии линейной зависимости E_g от T) оказался равным для монокристаллов $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ $\beta \approx 10^{-3}$ эВ/К (для полупроводников CdS $\beta \approx 5 \cdot 10^{-4}$ эВ/К), что является характерной величиной для большинства неупорядоченных соединений [7].

Относительно природы примесных максимумов СРФ, то наиболее вероятной является связь размытого пика с $\lambda_{m2} \approx 0.81$ мкм с фотовозбуждением электронов из центров fotocувствительности в c -зону. Такое предположение дает хорошее согласие энергии фотоионизации центров fotocувствительности с их энергетическим положением относительно v -зоны, определенным по кривым ОГФ. Размытость пика, по-видимому, обусловлена участием в процессе возбуждения фотопроводимости центров fotocувствительности разной природы, например V_{Cd} и Ag_{Cd} с близкими энергиями фотоионизации электронов. С понижением температуры, вследствие приближения квазиуровня Ферми для дырок к v -зоне, происходит уменьшение заполнения электронами центров fotocувствительности [11] и соответственно величины сигнала фотопроводимости в области с $\lambda_{m2} \approx 0.81$ мкм (рис. 4, кривая 2). Определить природу центров примесной фотопроводимости в области 0.5–0.6 мкм из наших экспериментальных результатов затруднительно.

3. Заключение

Монокристаллы халькогенидных соединений $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ вследствие дефектности кристаллической решетки проявляют черты неупорядоченных систем n -типа проводимости. На основании экспериментально установленного параметра Δ_0 , характеризующего частотную зависимость коэффициента поглощения света в области фундаментальных переходов, была определена концентрация точечных дефектов, ответственных за размытие края полосы собственного поглощения. Она оказалась равной $n_t \approx 1.2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Соединения

$\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ принадлежат к fotocувствительным полупроводникам с хорошо выраженным рекомбинационным излучением. Спектры фотолюминесценции монокристаллов $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ подобны спектрам монокристаллов CdS с максимумами, сдвинутыми по отношению к соответствующим максимумам в CdS на величину ~ 0.06 – 0.1 мкм. На основании анализа спектров фотопроводимости, люминесценции, оптического гашения фотопроводимости и частотной зависимости коэффициента поглощения была оценена ширина запрещенной зоны монокристаллов $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ при 292 и 77 К, которая оказалась равной соответственно ~ 2.40 – 2.64 эВ. Делаются выводы о природе дефектных комплексов, ответственных за максимумы фотопроводимости и люминесценции. Четверные халькогенидные монокристаллы $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, имея невысокую симметрию кристаллической решетки и широкие окна пропускания света, могут найти практическое применение в нелинейной оптике и других областях оптоэлектронной техники.

Работа выполнена при поддержке договора № М/216-2007 о научном сотрудничестве с Литовской Республикой.

Список литературы

- [1] S.Y. Chykhriy, O.V. Parasyuk, V.O. Halka. *J. Alloys Comp.*, **321**, (1–2), 189 (2000).
- [2] I.D. Olekseyuk, O.V. Parasyuk, V.O. Halka, L.V. Piskach, V.Z. Pankevych, Ya.E. Romanyuk. *J. Alloys Comp.*, **325**, 167 (2001).
- [3] I.D. Olekseyuk, O.V. Parasyuk, O.M. Yurchenko, V.Z. Pankevych, V.I. Zaremba, R. Valiente, Ya.E. Romanyuk. *J. Cryst. Growth*, **279**, 140 (2005).
- [4] V.V. Atuchin, V.Z. Pankevich, O.V. Parasyuk, N.V. Pervukhina, L.D. Pokrovsky, V.G. Remesnik, V.N. Uvarov, V.I. Pekhnyo. *J. Cryst. Growth*, **292**, 494 (2006).
- [5] Г.Е. Давидюк, И.Д. Олексеюк, О.В. Парасюк, С.В. Воронюк, О.А. Гусак, В.И. Пехньо. *Укр. физ. журн.*, **50** (5), 679 (2005).
- [6] В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, Р. Кайнер. *Электронная теория неупорядоченных полупроводников* (М., Наука, 1981).
- [7] Н. Мотт, Е. Девис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1974) с. 51, 207, 211, 231.
- [8] А.Н. Георгобиани, С.И. Радауцан, И.М. Тигиняну. *ФТП*, **19** (2), 193 (1985).
- [9] Е.Ф. Венгер, И.Б. Ермолович, В.В. Миленин, В.П. Папуша. *ФТП*, **36** (7), 817 (2002).
- [10] А.Н. Георгобиани, В.С. Дону, З.П. Илюхина, В.И. Павленко, И.М. Тигиняну. *ФТП*, **17** (8), 1524 (1983).
- [11] В.Е. Лашкарев, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. *Неравновесные процессы в фотопроводниках* (Киев, Наук. думка, 1981) с. 179.
- [12] *Оптические свойства полупроводников*. Справочник, под ред. В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко (Киев, Наук. думка, 1987) с. 388.
- [13] Г.Е. Давидюк, В.С. Манжара, Н.С. Богданюк, Г.П. Шаварова, В.В. Булатецкий. *Неорг. матер.*, **33** (1), 20 (1997).

- [14] В.С. Лысаков, Л.В. Селимов. Изв. вузов. Физика, **23** (6), 121 (1980).
- [15] И.Б. Ермолович, Г.И. Матвиевская, Г.С. Пекарь, М.К. Шейнман. Укр. физ. журн., **18** (5), 732 (1973).
- [16] Н.С. Богданюк, Г.Е. Давидюк, Г.П. Шаварова. ФТП, **29** (2), 357 (1995).

Редактор Л.В. Беляков

Optical and photoelectric properties of the monocrystal compound $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$

L.V. Bulatetska, V.V. Bozhko, H.Ye. Davidyuk,
O.V. Parasyuk

Lesya Ukrainka Volyn National University,
43025 Lutsk, Ukraine

Abstract $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ single crystals which crystallize in rhombic structure (space group $Pmn2_1$) were researched in the work. The breaking of sample stoichiometry and statistical filling with ions of Ag and Ga in the cationic sublattice, lead to failure of the distant order and draws $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ to unordered system. Degradation and bias in the long-wave area of the band of the own absorption, which is well described by Urbah rule and expansion of maximums of a photoconduction and luminescence are observed. Concentration of the point charged defect responsible for degradation of an absorption edge is calculated. It is equal to $1.2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Single crystals $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ are photosensitive semiconductors. The optical width of the forbidden zone of the compound was evaluated from the absorption edge ($E_{g0} \approx 2.28 \text{ eV}$ at $T \approx 297 \text{ K}$). The spectra of a photoluminescence of single crystals $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ are similar to the spectra in the imperfect monocrystals CdS with a position of maxima of the irradiation, shifted as compare to CdS in the long-wave area by $\Delta\lambda \approx 0.06\text{--}0.1 \mu\text{m}$. Conclusions are made from the analysis of experimental data about the nature of the photoactive centres in $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ single crystals.