

Влияние структурных дефектов технологического происхождения на оптические и фотоэлектрические свойства твердого раствора $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$

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

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

(Получена 4 августа 2011 г. Принята к печати 16 августа 2011 г.)

Исследованы фотоэлектрические и оптические свойства твердого раствора $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ с изovalентным замещением $\text{Mn} \rightarrow \text{Cd}$. Определено положение максимумов фотопроводимости, фотолюминесценции и оценена ширина запрещенной зоны твердого раствора в зависимости от его компонентного состава. Проанализировано влияние технологических дефектов на особенности фотоэлектрических и оптических свойств твердого раствора. Установлено, что за центры, определяющие фоточувствительность кристаллов раствора, ответственны катионные вакансии. Центрами фотолюминесценции в интервале длин волн $\sim 0.77\text{--}0.88\ \mu\text{м}$ (в зависимости от соотношения компонент в растворе) являются комплексы дефектов, состоящие из катионной и анионной вакансий. Предложена физически не противоречивая модель наблюдаемых явлений в растворе.

1. Введение

В работах [1–3] представлены результаты некоторых электрических и оптических исследований тетрарных халькогенидных монокристаллов $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$, которые являются новым фоточувствительным материалом в видимой и ближней инфракрасной областях электромагнитного излучения. С целью расширения возможности изменения параметров тетрарных соединений в работах [4–9] изучались твердые растворы на основе $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ при замене атомов компонент раствора на изovalентные атомы других химических элементов: $\text{Ag} \rightarrow \text{Cu}$; $\text{Cd} \rightarrow \text{Zn}$, Mn ; $\text{Ga} \rightarrow \text{In}$; $\text{S} \rightarrow \text{Te}$, Se .

В данной работе исследованы некоторые электрические и фотоэлектрические свойства твердых растворов $x\ \text{мол}\% \text{AgCd}_2\text{GaSe}_4 - (100 - x)\ \text{мол}\% \text{„AgMn}_2\text{GaSe}_4\text{“}$ с изovalентным замещением $\text{Cd} \rightarrow \text{Mn}$, дополняющие результаты нашей работы [9].

Согласно рентгенофазовому анализу, в системе $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ наблюдается образование твердого однофазного раствора, предельный состав которого, определенный по изменениям параметров элементарной ромбической ячейки, ограничивается составом $\text{AgCd}_{0.74}\text{Mn}_{1.26}\text{GaSe}_4$ (37 мол% $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4 - 63\ \text{мол}\% \text{„AgMn}_2\text{GaSe}_4\text{“}$) [9]. Как показано уточнение параметров кристаллической структуры сплава вышеупомянутого состава твердого раствора, кристаллографическая позиция Cd ($4b$) в рамках пространственной группы $Pmn2_1$ статистически заселена атомами Cd и Mn , т.е. образцы данной системы относятся к неупорядоченным сплавам. Постепенное замещение кадмия на марганец с меньшим тетраэдрическим ионным радиусом ведет к уменьшению размеров элементарной ячейки и увеличению ширины запрещенной зоны твердого раствора [9].

2. Экспериментальные результаты и методика их измерения

Методика измерений оптических и фотоэлектрических параметров растворов представлена в работе [9].

Все твердые растворы $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ являются фоточувствительными материалами с кратностью изменения электропроводности (K) при освещении белым светом ($10^3\ \text{лк}$), которая зависит от их состава (рис. 1).

Как следует из рис. 1, наиболее фоточувствительными при комнатной температуре ($K = (0.9 - 1.0) \cdot 10^3$) оказались образцы с содержанием 30–40 мол% „ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ “, тогда как при низких температурах ($T = 77\ \text{K}$) — растворы с малым содержанием второго компонента „ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ “.

На рис. 2 представлены кривые спектрального распределения фотопроводимости ($\Phi\Pi$) сплавов

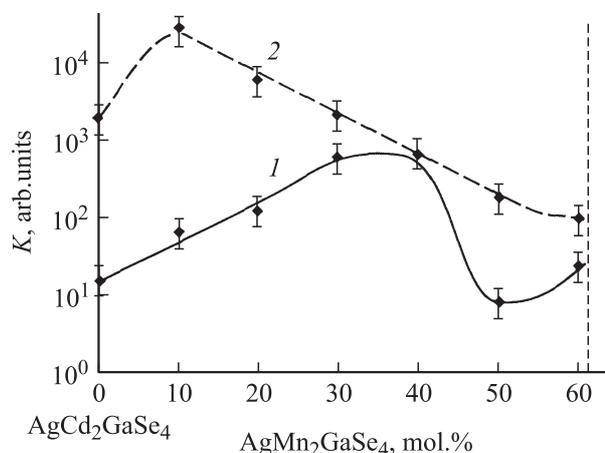


Рис. 1. Зависимости кратности изменения электропроводности образцов твердого раствора (K) при освещении белым светом ($10^3\ \text{лк}$) от его состава при температуре T , K: 1 — 293, 2 — 77.

[¶] E-mail: krsh_2@ukr.net

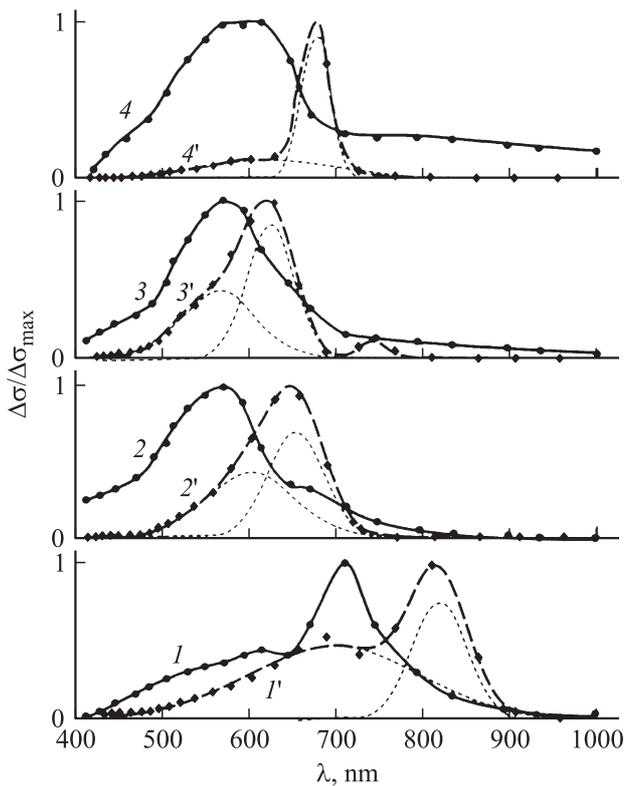


Рис. 2. Спектральные распределения фотопроводимости твердого раствора $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ с различным молярным содержанием „ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ “, мол%: 1, 1' — 0; 2, 2' — 20; 3, 3' — 40; 4, 4' — 60, 1, 2, 3, 4 — $T \approx 293$ К; 1', 2', 3', 4' — $T \approx 77$ К. Пунктиром представлены кривые разложения максимумов примесной фотопроводимости на гауссовы составляющие ($T \approx 77$ К).

$\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ в зависимости от их состава. При комнатной температуре (кривая 1) для соединения $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ наблюдается четко выраженный максимум ФП с $\lambda_m \approx 708$ нм (1.75 эВ), который попадает в область собственных оптических переходов [10] и, вероятно, обусловлен собственной фотопроводимостью. Определенная по энергии квантов максимума ФП ширина запрещенной зоны соединения $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ оказалась равной $E_g = 1.75$ эВ, что совпадает с величиной, определенной в работах [9,10]. Размытый с коротковолновой стороны спектров и затянутый почти до $\lambda = 450$ нм фон ФП, наблюдаемый для всех растворов, по нашему мнению, может быть связан с дефектностью кристаллической решетки и нарушением дальнего порядка, обусловленного, в частности, статистическим распределением атомов Cd и Mn в узлах катионной подрешетки, что приближает $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ к неупорядоченным системам [11]. Подтверждением этого может служить тот факт, что при понижении температуры образцов наблюдается значительное уменьшение коротковолнового фона, по-видимому, обусловленного перезарядкой центров дефектов и переходом части из них в нейтральное состояние, мало влияющее на случайное распределение

потенциала электрического поля, связанного с флуктуацией концентрации заряженных центров [11,12].

Согласно со знаком коэффициента термоэдс (S), соединение $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ принадлежит к полупроводникам n -типа проводимости (с глубоким положением уровня Ферми, вблизи середины E_g) [10]. Подобное наблюдается для однофазного твердого раствора, ограниченного составом 37 мол% $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ –63 мол% $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$, что свидетельствует о значительной компенсации полупроводника центрами дефектного происхождения [9]. При увеличении содержания более широкозонной компоненты „ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ “ в растворе происходит смещение максимума собственной ФП при комнатной температуре в коротковолновую область спектра и его уширение, особенно при переходе от соединения к раствору (на ~ 0.39 эВ) (кривые 1 и 2 на рис. 2), что, по-видимому, обусловлено увеличением дефектности образцов. С понижением температуры в соединении $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ появляется максимум примесной ФП с $\lambda_m = 812$ нм (1.53 эВ), который при $T = 77$ К становится доминирующим (кривая 1'). Подобное происходит в растворах. При переходе от соединения к раствору (кривые 1' и 2') максимум примесной ФП смещается на ~ 0.37 эВ (примерно на такую же величину, как для собственной ФП): от положения $\lambda_m = 812$ нм к $\lambda_m = 650$ нм. Максимум примесной ФП в растворах асимметричен, по-видимому, вследствие перекрытия с максимумом собственной ФП, маскируя последний (кривые 2', 3', 4'). Это хорошо подтверждается разложением спектрального максимума ФП при $T = 77$ К на гауссовы составляющие (рис. 2). Разложение осуществлялось с использованием программы Origin 8, разработанной OriginLab Corporation.

С увеличением мольной доли компоненты „ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ “ в растворе происходит изменение положения примесного максимума ФП, представленного кривой 1 на рис. 3.

При низких температурах (77 К) в образцах твердых растворов наблюдается оптическое гашение фотопроводимости (ОГФ) (рис. 4), обусловленное фото-

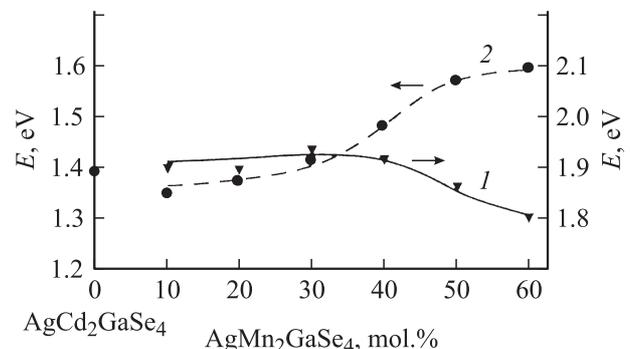


Рис. 3. Зависимости положения максимумов примесной фотопроводимости (1) и фотолуминесценции (2) от состава твердого раствора при $T \approx 77$ К.

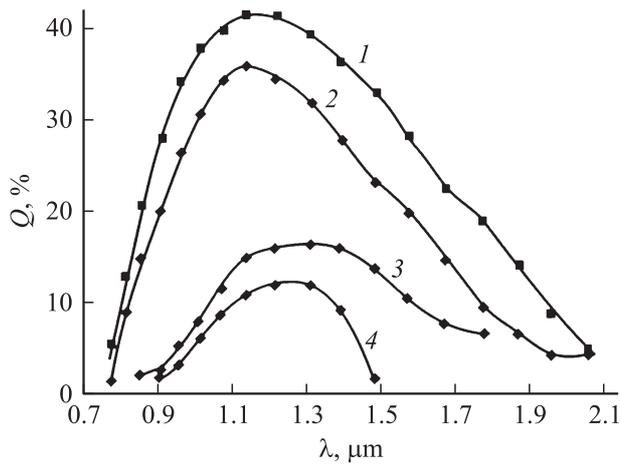


Рис. 4. Спектральные распределения оптического гашения фотопроводимости твердого раствора $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ с различным молярным содержанием „ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ “, мол%: 1 — 0, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 40 ($T \approx 77$ К).

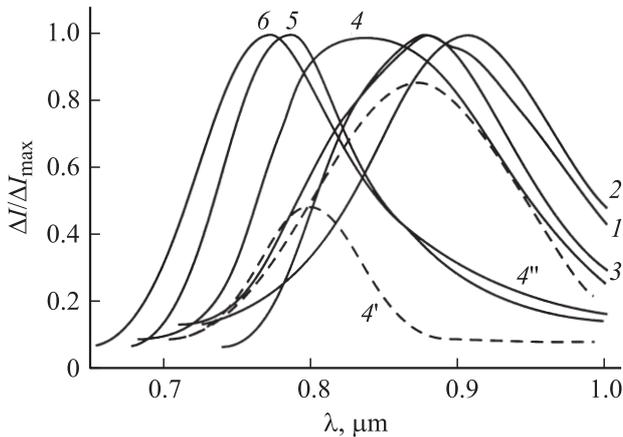


Рис. 5. Спектральное распределение фотолюминесценции твердого раствора $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ с различным молярным содержанием „ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ “, мол%: 1 — 0, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40, 5 — 50, 6 — 60. $T \approx 77$ К. Штриховые кривые 4' и 4'' — разложение спектра 4 на гауссовы составляющие.

возбуждением дырок с так называемых r -центров медленной рекомбинации в валентную зону с последующим перзахватом их центрами быстрой рекомбинации (s -центрами), роль которых обычно выполняют различные структурные дефекты кристаллической решетки [13]. К сожалению, большая размытость полос ОГФ, которую можно объяснить дефектностью материала и экранирующим действием различных заряженных центров [14], не дает возможности определить положение максимумов полосы ОГФ с достаточной точностью. Согласно нашим данным, все максимумы ОГФ лежат в области $E_v + (1.0 \pm 0.1)$ эВ, немного ниже середины запрещенной зоны кристалла. Следует отметить, что размытие спектральных максимумов ОГФ, связанное с увеличением дефектности кристаллов, наблюдалось в

монокристаллах CdS, облученных высокоэнергетическими электронами и нейтронами [15].

Все твердые растворы $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ оказались эффективными люминофорами при $T = 77$ К со спектральным распределением фотолюминесценции (ФЛ), представленным на рис. 5. Возбуждение излучения осуществлялось диодным лазером LDM 523 U с длиной волны $\lambda_m = 523$ нм.

Как следует из рис. 5, спектры люминесценции монокристаллов состоят из одного размытого максимума в красной или ближней инфракрасной области (полушириной $\Delta E \approx 0.30$ эВ), положение которого зависит от состава раствора (рис. 3, кривая 2). Размытие максимумов ФЛ, как и в предыдущих случаях, по-видимому, обусловлено дефектностью кристаллов.

В твердых растворах $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ –„ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ “ при увеличении содержания второго компонента, т.е. при росте концентрации Mn, и уменьшении количества атомов Cd, которые замещаются атомами Mn в узлах катионной подрешетки в позиции 4b, происходит сложная перестройка спектров ФЛ. При небольшом содержимом (до 30 мол% компоненты „ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ “) положение максимума излучения мало изменяется (рис. 5, кривые 1, 2, 3 и рис. 3, кривая 2). При дальнейшем изменении состава раствора (в интервале 30–50 мол% „ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ “) наблюдается резкое смещение максимума ФЛ в коротковолновую область спектра (с $\lambda_m \approx 0.88$ мкм до $\lambda_m \approx 0.77$ мкм) (рис. 5, кривые 3, 4, 5 и рис. 3, кривая 2). Для растворов с большим молярным содержанием „ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ “ (больше 50%) новое положение максимума излучения мало зависит от состава раствора (рис. 5, кривые 5 и 6 и рис. 3, кривая 2). В переходной области (~40 мол% „ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ “) наблюдается наиболее размытая полоса излучения (рис. 5, кривая 4), которая, вероятно, является суперпозицией двух перекрывающихся полос с максимумами, близкими по положению к таковым в растворах с малым и большим содержанием „ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ “, что подтверждается разложением полосы ФЛ на гауссовы составляющие (рис. 5, кривые 4' и 4''). Подобные закономерности в спектрах излучения наблюдались в других тетрадных растворах: $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ – $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$, $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ –„ $\text{AgZn}_2\text{GaSe}_4$ “ [16], а также в твердых растворах на основе бинарных халькогенидов CdS–CdSe [14].

3. Обсуждение экспериментальных результатов

Установить природу дефектов, ответственных за наблюдаемые эффекты в твердых растворах $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$, только на основании представленных выше экспериментальных результатов затруднительно, но некоторые выводы на уровне предположений можно сделать.

Аналогами селенидных и сульфидных алмазоподобных богатокомпонентных халькогенидов считаются бинарные халькогениды — CdSe и CdS [17]. Показано [14], что энергия ионизации дырки из центра, которым является вакансия кадмия (V_{Cd}) в твердом растворе CdS и CdSe , зависит от ближайшего тетраэдрического окружения вакансии, а именно от анионов S , Se . Установлено, что при случайном распределении анионов S , Se в решетке раствора резкое изменение энергии ионизации дырки (которая определяет положение максимума ОГФ) начинает появляться, когда из четырех атомов, окружающих V_{Cd} , — два атома S и два атома Se . При этом в растворе CdS – CdSe содержание Se составляет ~ 37 – 50% [14]. Аналогичные результаты нами были получены для твердых растворов тетрарных соединений, которые отличались только природой халькогена (S и Se) и являются аналогами CdSe и CdS : $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ – $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$. Подобное также наблюдалось для более сложных растворов: $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ – $\text{AgZn}_2\text{GaSe}_4$ [16].

В отличие от рассмотренного выше, в растворах $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ – $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ с неизменной природой аниона (Se) окружение центра катионной вакансии ближайшими анионами Se остается одинаковым и не зависящим от состава раствора. Поэтому следует ожидать, что изменение мольной доли соединения „ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ “ в составе раствора не должно сказываться на положении максимума полосы ОГФ, что наблюдается экспериментально (рис. 4).

Таким образом, на основании полученных результатов можно утверждать, что наиболее вероятным является предположение о роли катионной вакансии (глубокого акцептора) как r -центра медленной рекомбинации в изучаемом нами растворе. Роль такого центра могут играть также глубокие акцепторы — одновалентный атом Ag , который замещает двухвалентные атомы Cd и Mn (антиструктурные дефекты). Катионные вакансии — пустые катионные узлы элементарной ромбической ячейки раствора могут немного отличаться между собой, что сказывается на энергии ионизации дырок. По-видимому, этим, совместно с дефектностью образцов, объясняется большая ширина полос ОГФ (рис. 4). Надо отметить, что полученные нами результаты согласуются с таковыми для сульфидных соединений. В работе [2] установлено энергетическое положение центров фотоувствительности в сульфидных монокристаллах $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$. Оно оказалось равным $E_{V1} \approx 1.16$ – 1.2 эВ и $E_{V2} \approx 0.95$ – 0.98 эВ (расположенным вблизи середины запрещенной зоны), что близко к таковым в селенидных твердых растворах $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ ($E_V \approx 1$ эВ). Авторы работы [2] считают, что за центры фотоувствительности $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ ответственны V_{Cd} и Ag_{Cd} . Близким к середине запрещенной зоны оказалось положение энергетического уровня V_{Cd} (r -центра) в монокристаллах CdS и CdSe (1.2 и 0.6 эВ соответственно) [13]. Это дополнительно подтверждает правильность сделанных нами выводов.

Зависимость интенсивности спектров ОГФ от содержания „ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ “ в растворе (рис. 4) хорошо согласуется с изменением величины фотоувствительности (рис. 1, кривая 2). Максимальное значение ОГФ и наибольшая фотоувствительность наблюдаются в монокристаллах раствора с 10 мол % „ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ “ (рис. 1 и 4, кривые 2). Очевидно, в растворах данного состава контролирующими рекомбинацию электронно-дырочных пар являются r -центры медленной рекомбинации, т. е. катионные вакансии. При увеличении (более 10 мол %) содержания „ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ “ уменьшаются интенсивность кривых ОГФ и фотоувствительность раствора (рис. 1, кривая 2 и рис. 4, кривые 2, 3, 4), что можно связать с увеличением дефектности образцов, в частности с концентрацией дефектов, выполняющих роль центров быстрой рекомбинации (s -центры), которые перераспределяют на себя значительную долю рекомбинационного потока неравновесных носителей заряда.

При комнатной температуре, при которой практически отсутствует ОГФ, зависимость фотоувствительности образцов от состава раствора носит сложный характер (рис. 1, кривая 1). Увеличение содержания компоненты „ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ “ ведет к увеличению фотоувствительности растворов, максимумом которых соответствует монокристаллам с ~ 30 – 40 мол % „ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ “, что отличается от состава наибольшей фотоувствительности при низких температурах (рис. 1, кривые 1 и 2). Фотоувствительность фотопроводников зависит от соотношения долей рекомбинационных потоков через центры медленной и быстрой рекомбинации. Эффективность этих центров (и соответственно потоков) зависит не только от их концентрации, но и от положения уровня Ферми, зарядового состояния, которое может меняться с изменением температуры и подсветки образцов [13]. По-видимому, этим можно объяснить сложный характер зависимости фотоувствительности раствора от его состава и температуры. Около границы однофазного твердого раствора (границы растворимости), соответствующей составу с ~ 60 мол % „ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ “, образцы наиболее обогащены структурными дефектами, что резко уменьшает их фотоувствительность, особенно при комнатной температуре (рис. 1, кривая 1). Это подтверждает предположение о дефектной природе s -центров рекомбинации. Увеличение фотоувствительности раствора по сравнению с соединением $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ (в ~ 10 – 20 раз в области состава максимальной фотоувствительности) повышает перспективу их использования в электронной технике.

Сложной является зависимость положения максимума примесной ФП от компонентного состава вещества (рис. 2 и 3). Для раствора с малой долей (до 40 мол %) компоненты „ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ “ максимум примесной ФП практически не зависит от состава раствора и соответствует $E \approx 1.9$ эВ. Вблизи границы растворимости положение максимума соответствует ~ 1.8 эВ (рис. 3,

кривая 1). Можно предположить, что в этой области с большей концентрацией технологических дефектов происходит образование различных комплексов дефектов, влияющих на положение максимума примесной ФП. Мы затрудняемся объяснить причину появления примесной ФП только при низкой температуре ($T = 77$ К). Возможно, это связано с экранирующим действием центра ФП другими заряженными дефектами, которые при комнатной температуре создают потенциальный барьер, препятствующий освобождению фотовозбужденных в центре носителей заряда. При понижении температуры, вследствие захвата дефектами зарядов, происходит их нейтрализация и соответственно исчезновение барьера, что облегчает условия освобождения возбужденных в центре ФП носителей заряда. Перезарядкой дефектных центров, ответственных за быстрый и медленный каналы рекомбинации неравновесных носителей зарядов, может быть объяснено повышение фоточувствительности растворов с понижением температуры (рис. 1). Высказанные предположения носят только общий характер, для определения более точных механизмов наблюдаемых процессов необходимы дополнительные экспериментальные результаты.

Основной закономерностью, наблюдаемой для максимумов фотолюминесценции, является зависимость их спектрального положения от состава раствора (особенно в области с 40–50 мол% „AgMn₂GaSe₄“) (рис. 3 и 5). Это связано с изменением природы ближайших соседних атомов, окружающих центр ФЛ. Единственными различными атомами, концентрация которых зависит от состава раствора, являются катионы атомов Cd и Mn, статистически заселяющие узлы кристаллической решетки в позиции 4b в рамках пространственной группы $Pmn2_1$. Поэтому центрами ФЛ могут быть только анионные вакансии (доноры), в нашем случае вакансии селена (V_{Se}), которые окружены 4 ближайшими атомами катионной подрешетки — Ag, Ga, Cd_{2-x}, Mn ($0 \leq x \leq 1.26$). Предельным значениям x соответствуют соединения AgCd₂GaSe₄ и раствор AgCd_{0.74}Mn_{1.26}GaSe₄. При $x = 0$ ближайшими соседями V_{Se} будут катионы Ag, Ga, 2Cd. Для таких центров максимуму ФЛ соответствует $\lambda_m \approx 0.88$ мкм (~ 1.4 эВ). Увеличение x , т.е. компоненты „AgMn₂GaSe₄“ в растворе, ведет к увеличению концентрации ответственных за ФЛ центров, в состав окружения которых входят катионы Mn (замещение Cd), но при $x < 1$ центров с окружением Ag, Ga, 2Cd будет больше, что мало сказывается на положении максимумов ФЛ. При $x > 1$ доминирующими становятся центры, окруженные катионами Ag, Ga, 2Mn с $\lambda_m \approx 0.77$ мкм (~ 1.6 эВ). В переходной области, которая соответствует составу раствора 40–50 мол% „AgMn₂GaSe₄“, существуют центры как первого, так и второго типов с близкими концентрациями (рис. 5, кривые 2 и 5, кривая 4 и ее разложение на составляющие 4' и 4''). Подобные резкие изменения в энергиях ионизации дырок с

очувствляющих центров (как упоминалось выше) наблюдались в твердом растворе CdS–CdSe [14], а также в изменении положения максимумов ФЛ в растворе ZnS–ZnSe при замене окружения центров ФЛ с S на Se [18].

Анионные вакансии в халькогенидных соединениях обычно являются мелким водородоподобным донором с энергией ионизации, в большинстве полупроводников равной $E_c = 0.016–0.01$ эВ [14]. Поэтому изолированная вакансия V_{Se} не может быть центром ФЛ в твердых растворах. Об этом свидетельствует энергия квантов излучения, которая меньше ширины запрещенной зоны раствора на $\Delta E = 0.35–0.5$ эВ в зависимости от его состава. По-видимому, за центры ФЛ в растворах ответственны комплексы, наиболее вероятным из которых является $(V_{Cd}^- - V_{Se}^+)$ — разделенная донорно-акцепторная пара с неизменным (как сообщалось выше) энергетическим положением V_{Cd} и с энергией ионизации V_{Se} , зависящей от катионного окружения. Следует отметить, что за центры красной фотолюминесценции с $\lambda_m = 0.72$ мкм в монокристаллах CdS ответственны такие же комплексы $(V_{Cd}^- - V_{Se}^+)$. Подобные комплексы наблюдались и в других бинарных халькогенидах [13,14,18].

При высоких температурах ($T = 300$ К), вследствие большой вероятности термоионизации V_{Se} , инфракрасная фотолюминесценция (с $\lambda_m = 0.77–0.88$ мкм в растворе разного состава) не наблюдается. Уменьшение вероятности термоионизации вакансии селена с понижением температуры ведет к разгоранию ФЛ в AgCd_{2-x}Mn_xGaSe₄, что хорошо фиксируется при $T = 77$ К.

4. Заключение

Твердый раствор AgCd_{2-x}Mn_xGaSe₄ относится к фоточувствительным полупроводникам с хорошо выраженной фотолюминесценцией при низкой температуре, положение максимума которой в интервале длин волн $\lambda_m = 0.77–0.88$ мкм зависит от состава раствора. Предложена модель, объясняющая природу центров, ответственных за фоточувствительность и фотолюминесценцию однофазного твердого раствора ($0 \leq x \leq 1.26$). За чувствляющие центры в растворе ответственны катионные вакансии с независимым от состава раствора энергетическим положением $E_V = (1.0 \pm 0.1)$ эВ. Роль центров ФЛ выполняют комплексы дефектов $V_{Cd}^- - V_{Se}^+$. Энергетическое положение вакансии V_{Se} зависит от природы ближайших катионов, и изменяется при замене катионов Cd на Mn в растворе при изменении его состава. Высокая фоточувствительность раствора AgCd_{2-x}Mn_xGaSe₄ в широком интервале значений x по сравнению с фоточувствительностью соединения AgCd₂GaSe₄ делает его перспективным радиационно устойчивым материалом для различных фотосенсоров и иных электронных приборов.

Список литературы

- [1] V.V. Bozhko, G.E. Davyduyk, L.V. Bulatetska, O.V. Parasyuk. Ukr. J. Phys., **53** (3), 256 (2008).
- [2] Л.В. Булатецкая, В.В. Божко, Г.Е. Давидюк, О.В. Парасюк. ФТП, **42** (5), 522 (2008).
- [3] В.В. Божко, Г.Е. Давидюк, Л.В. Булатецкая, О.В. Парасюк. Вестн. Волын. гос. ун-та. Физ. науки, № 16, 31 (2007).
- [4] G.Ye. Davyduyk, I.D. Olekseyuk, O.V. Parasyuk, S.V. Voronyuk, O.A. Husak, V.I. Pekhnyo. Ukr. J. Phys., **50** (7), 679 (2005).
- [5] С.В. Воронюк, А.А. Гусак, Г.Е. Давидюк, И.Д. Олексеюк, О.В. Парасюк. Вестн. Волын. гос. ун-та. Физ. науки, № 9, 13 (2003).
- [6] G.Ye. Davyduyk, I.D. Olekseyuk, O.V. Parasyuk, S.V. Voronyuk, O.A. Dzham, V.I. Pekhnyo. Ukr. J. Phys., **51** (4), 380 (2006).
- [7] Г.Е. Давидюк, В.П. Сачанюк, С.В. Воронюк, И.Д. Олексеюк, О.В. Парасюк. Вестн. Волын. гос. ун-та. Физ. науки, № 4, 205 (2006).
- [8] G.Ye. Davyduyk, V.P. Sachanyuk, S.V. Voronyuk, I.D. Olekseyuk, Y.E. Romanyuk, O.V. Parasyuk. Physica B: Condens. Matter. **373** (2), 355 (2006).
- [9] V.V. Bozhko, L.V. Bulatetska, G.Ye. Davyduyk, O.V. Parasyuk, V.P. Sachanyuk, A.P. Tretyak. Ukr. J. Phys., **55** (2), 207 (2010).
- [10] Г.Е. Давидюк, А.П. Третьяк, В.В. Божко, В.В. Булатецкий, О.В. Парасюк. Вестн. Волын. гос. ун-та. Физ. науки, № 6, 28 (2010).
- [11] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1974). [Пер. с англ. под ред. Б.Т. Колумийца.]
- [12] В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, Р. Кайпер и др. *Электронная теория неупорядоченных полупроводников* (М., Наука, 1981).
- [13] В.Е. Лашкарев, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. *Неравновесные процессы в фотопроводниках* (Киев, Наук. думка, 1981).
- [14] *Физика и химия соединений $A^{II}B^{IV}$* , под ред. С.А. Медведева (М., Мир, 1970).
- [15] Г.Е. Давидюк, Н.С. Богданюк, А.П. Галушка. ФТП, **17** (3), 506 (1983).
- [16] Г.Е. Давидюк, Л.В. Булатецкая, В.В. Божко и др. *Физические свойства тетраэдрических халькогенидов* (Луцк, Вежа, 2009).
- [17] Н.А. Горюнова. *Сложные алмазоподобные полупроводники* (М., Сов. Радио, 1968).
- [18] А.М. Гурвич. *Введение в физическую химию кристаллофосфоров* (М., Высш. шк., 1982) с. 239.

Редактор Т.А. Полянская

Influence of structural defects of technological origin in optical and photovoltaic properties of $AgCd_{2-x}Mn_xGaSe_4$ solid solution

A.P. Tretyak, H.Ye. Davyduyk, V.V. Bozhko, L.V. Bulatetska, O.V. Parasyuk

Lesya Ukrainka Volyn National University, 43021 Lutsk, Ukraine

Abstract Photovoltaic and optical properties of solid solutions $AgCd_{2-x}Mn_xGaSe_4$ with isovalent substitution of $Mn \rightarrow Cd$ have been investigated. The position of maxima of photoconductivity, photoluminescence has been defined. Estimated band gap of the solid solution, depending on the component composition. The influence of defects on photovoltaic and optical properties of solid solutions has been analysed. It is established that for centers that determine the photosensitivity of the crystals are responsible solution cation vacancies. Centers of photoluminescence in the wavelength range $\sim 0.77-0.88 \mu m$ (depending on the ratio of the components in the solution) are defect complexes consisting of cationic and anionic vacancies. A physical model is not contradictory phenomenon observed in the solution.