

## ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРИЧНИХ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$

В.В. БОЖКО, Л.В. БУЛАТЕЦЬКА, Г.Є. ДАВИДЮК, О.В. ПАРАСЮК,  
В.П. САЧАНЮК, А.П. ТРЕТЯК

УДК 621.315.592  
©2010

Волинський національний університет ім. Лесі Українки  
(Проп. Воли, 13, Луцьк 43009; e-mail: krsh\_2@ukr.net)

Досліджено температурні залежності електропровідності, коефіцієнт термо-ерс та спектральний розподіл фотопровідності твердих розчинів  $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$  з ізовалентним заміщенням  $\text{Cd} \Rightarrow \text{Mn}$ . Згідно із рентгенофазовим аналізом у системі  $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$  спостерігається утворення протяжного твердого розчину, граничний склад якого є  $\text{AgCd}_{0,74}\text{Mn}_{1,26}\text{GaSe}_4$ . Проаналізовано фотопровідність сплавів системи  $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ . По максимуму власної фотопровідності оцінено ширину забороненої зони при  $T \approx 297$  К. У межах однофазного твердого розчину вона збільшується від  $\sim 1,75$  еВ для 100 мол.%  $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ –0 мол.% “ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ ” до 2,3 еВ для 40 мол.%  $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ –60 мол.% “ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ ”. Всі однофазні тверді розчини fotocутливі з кратністю зміни провідності, при освітленні  $10^3$  лк, що дорівнює  $\sim 10^1 - 10^3$ , в залежності від компонентного складу зразка.

ривали б область використання традиційних напівпровідників. В останній час до таких матеріалів відносять складні халькогенідні монокристали тетрарної фази  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  з високою fotocутливістю в ближній інфрачервоній області електромагнітного випромінювання [1–3]. У зв'язку з асиметрією кристалічної ґратки, широкими вікнами пропускання  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  може знайти практичне використання для створення на їх основі нелінійних елементів оптоелектронної техніки. Для розширення діапазону використання речовин даної тетрарної фази в роботах [4–8] було проведено вивчення електричних, оптичних і фотоелектричних властивостей твердих розчинів на основі  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ , одержаних при заміні одного із елементів сполуки ( $\text{Ag} \Rightarrow \text{Cu}$ ;  $\text{Cd} \Rightarrow \text{Zn}$ ,  $\text{Mn}$ ;  $\text{Ga} \Rightarrow \text{In}$ ;  $\text{S} \Rightarrow \text{Te}$ ,  $\text{Se}$ ).

### 1. Вступ

Стрімкий розвиток сучасної мікроелектроніки вимагає пошуку нових напівпровідникових матеріалів, які своїми фізичними властивостями розши-

З метою пошуку нових складних напівпровідникових фаз нами було синтезовано і досліджено деякі властивості спорідненої системи  $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$  із ізовалентним заміщенням  $\text{Cd} \Rightarrow \text{Mn}$ . Згідно із рентгенофазовим аналізом у системі  $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$  спостерігається утворення твердого розчину значної протяжності, граничний склад якого визначений за зміною параметрів елементарної ромбічної комірки (рис. 1), обмежується складом  $\text{AgCd}_{0,74}\text{Mn}_{1,26}\text{GaSe}_4$ . Як показало уточнення кристалічної структури сплаву вищезгаданого складу твердого розчину, кристалографічна позиція  $\text{Cd}$  ( $4b$ ) у межах просторової групи  $Pmn2_1$  є статистично заселеною атомами  $\text{Cd}$  і  $\text{Mn}$ , тобто зразки даної системи належать до неупорядкованих сплавів. Поступове заміщення кадмію на манган веде до зменшення розмірів елементарної комірки з огляду на менший тетраедричний іонний радіус. При  $x > 1,26$  сплави є трифазними і складаються із  $\text{AgCd}_{0,74}\text{Mn}_{1,26}\text{GaSe}_4$ ,  $\text{AgGaSe}_2$  і  $\text{MnSe}$ . Вхідний склад системи “ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ ” є двофазним і містить  $\text{AgGaSe}_2$  та  $\text{MnSe}$  (рис. 2).

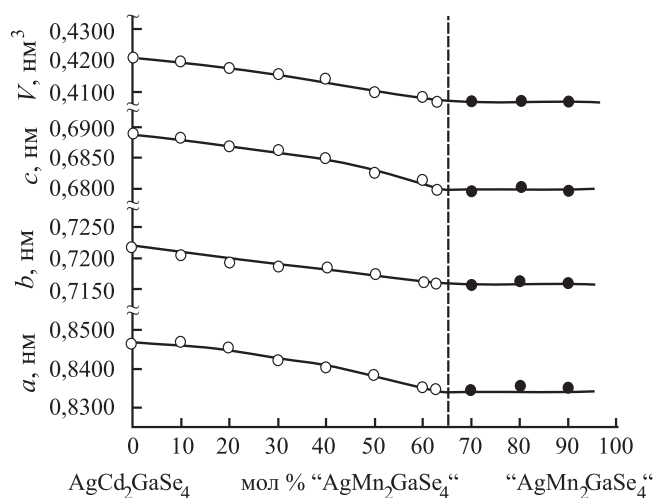


Рис. 1. Періоди ґратки та об'єми елементарних комірок сплавів  $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ –“ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ ” при 870 К

## 2. Експериментальні результати та їх обговорення

У роботі проведено дослідження електричних, фотоелектричних і термоелектричних властивостей синтезованих нами сплавів системи  $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$ . Для цього було виготовлено 11 типів зразків із кроком 10 мол. % “ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ ”.

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

На рис. 2. показано залежність питомої темної електропровідності ( $\sigma$ ) сплавів системи  $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$  при 293 К від складу. В області однофазних сплавів значення  $\sigma \approx 10^{-10}$ – $10^{-11}$  Ом $^{-1}$ см $^{-1}$  дещо зменшується при збільшенні процентного вмісту “ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ ”. Імовірно, однією з причин такої залежності може бути збільшення ширини забороненої зони сплавів, що узгоджується із зменшенням розмірів елементарної комірки при ізовалентному заміщенні атомів Cd атомами Mn. Всі сплави досліджуваної нами системи належать до добре скомпенсованих напівпровідників із малим (на межі похибки вимірювання) значенням коефіцієнта термо-ерс ( $S$ ) у однофазній області. Для вихідних компонентів сплаву  $S$  становило  $-96$  мкВ/К для  $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$  і  $+480$  мкВ/К для “ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ ”. Глибоке положення рівня фермі ( $E_F$ ) в забороненій зоні зумовлює близький внесок в електропровідність електронної і діркової складових і, відповідно, мале значення  $S$ , яке різко зростає на межі трифазної області. Для зразків із трифазної області експериментально визначене значення коефіцієнта термо-ерс дорівнює  $+29$ ,  $+500$  і  $+470$  мкВ/К для складів 70 мол.%, 80 мол.% і 90 мол.% “ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ ” відповідно.

Найвищу добротність ( $Z = S^2\sigma/\chi$ , де  $\chi$  – питома теплопровідність) мають трифазні сплави з великим значенням  $S$ .

Визначене нами значення  $ZT$  для сплаву із вмістом 90 мол.% “ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ ” дорівнює  $\sim 3 \cdot 10^{-5}$  для

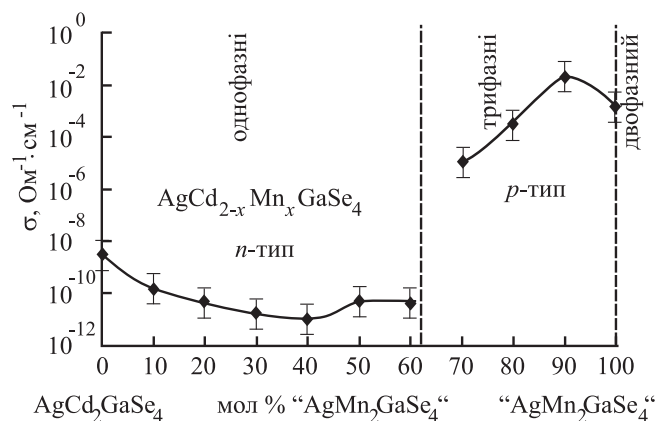


Рис. 2. Залежність темної питомої електропровідності твердого розчину  $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$  від його складу при 293 К

293 К. Із викладеного випливає, що сплави системи  $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$  не можуть бути перспективними матеріалами термоелектрогенераторів, для яких значення  $ZT$  лежить в інтервалі 0,1–1. Але вони можуть входити до складу, як плече  $p$ -типу провідності, чутливих відносно температури, радіаційно-стійких термоелементів.

Температурна залежність електропровідності сплавів системи  $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$  в однофазній області, як і для більшості неупорядкованих напівпровідників, носить активаційний характер [9] і описується за високих температур вище кімнатної до  $T \leq 400$  К, до якої нагрівались зразки в наших експериментах залежністю:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right). \quad (1)$$

Визначене нами значення енергії активації провідності ( $E_a$ ) для твердих розчинів різного складу (рис. 3) лежить в межах  $E_a \approx 0,4 - 0,63$  еВ. При цьому  $\sigma_0$  дорівнює  $\sim 10^2$  Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ , що, згідно з критеріями, висловленими у [9], свідчить про реалізацію механізму електропровідності, зумовленого термічним збудженням носіїв із рівнів, які близько розміщені поблизу  $E_F$  в забороненій зоні на рівень делокалізованих станів зони дозволених енергій. Звертає на себе увагу зменшення  $E_a$  при переході до твердих розчинів із вмістом другої компонента більшим 40 мол.% (рис. 3). У цій же області спостерігається незначне зростання темного значення  $\sigma$  зразків (рис. 2). На основі даного факту можна припустити, що у зразках з малим процентним вмістом “ $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ ” домінуючу роль відіграють дефекти в катіонній підґратці, пов’язані з іонами кадмію, які визначають  $E_a$  у зраз-

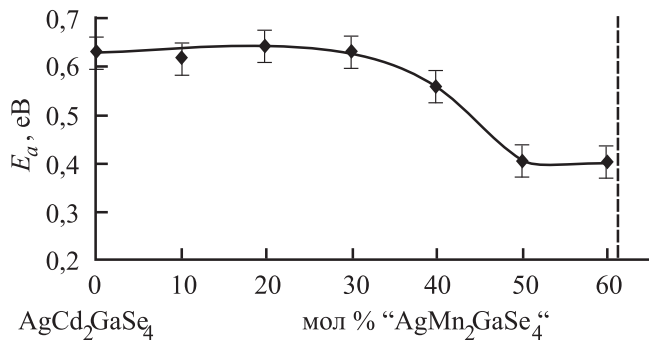


Рис. 3. Залежність енергії активації питомої електропровідності сплавів системи  $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$  від складу

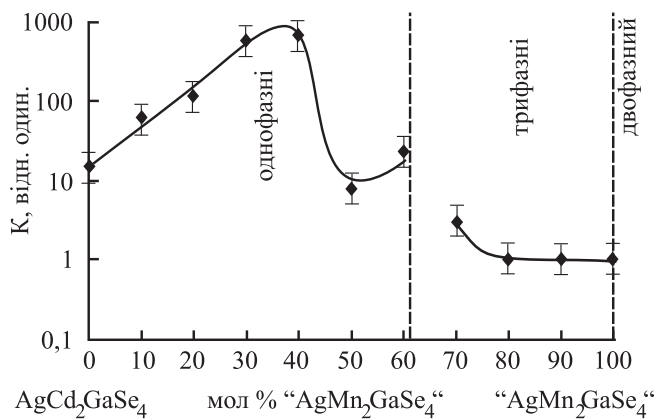


Рис. 4. Залежність кратності зміни електропровідності зразків при освітленні білим світлом від їх складу (293 К)

ках із вмістом більшим 40 мол.%  $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ , домінуючими стають дефекти, пов'язані з іонами Mn.

Усі досліджувані нами зразки виявилися фоточутливими. На рис. 4. наведено залежність кратності зміни провідності сплавів ( $K$ ) при освітленні білим світлом від галогенної лампи від їх компонентного складу при кімнатній температурі. Освітленість зразків становила  $10^3$  лк. Кратність зміни провідності визначалася за формулою  $K = \sigma_C / \sigma_T$ , де  $\sigma_C$  і  $\sigma_T$  – значення питомої електропровідностей на світлі і в темноті відповідно. Як випливає з рис. 4 найбільш фоточутливими ( $K = 0,9 \cdot 10^3 - 1,0 \cdot 10^3$ ) виявилися зразки із вмістом 30–40 мол.%  $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ .

Зменшення фоточутливості сплавів із великим вмістом другого компонента (більшим 40 мол.%  $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ ), очевидно, зумовлено зростанням їх дефектності при наближенні до межі розчинності. Підтвердженням сказаного є слабка фоточутливість трифазних сплавів (рис. 4), які мають значно вищу концентрацію структурних дефектів порівняно з однофазними. Очевидно, як і в інших напівпровідни-

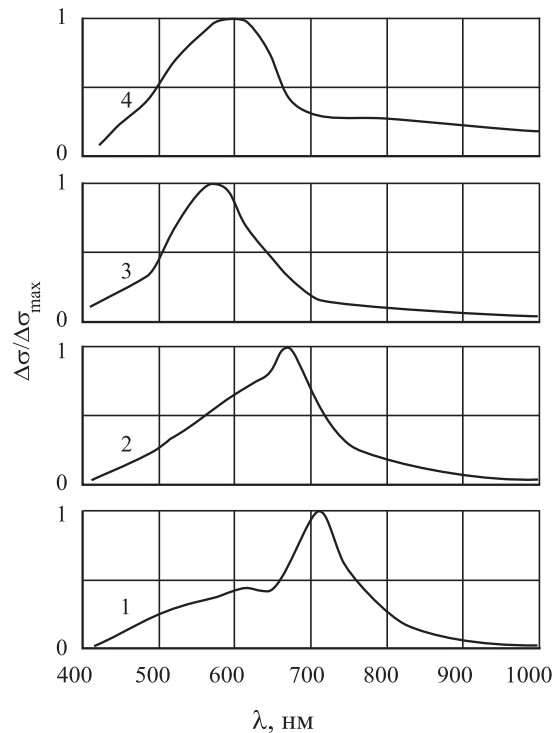


Рис. 5. Спектральний розподіл фотопровідності твердого розчину  $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$  при 293 К для зразків різного компонентного складу: 1 – 100 мол.%  $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ –0 мол.%  $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ , 2 – 70 мол.%  $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ –30 мол.%  $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ , 3 – 60 мол.%  $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ –40 мол.%  $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$ , 4 – 40 мол.%  $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ –60 мол.%  $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$

ках структурні дефекти кристалічної ґратки відіграють роль ефективних центрів швидкої рекомбінації нерівноважних носіїв заряду в зонах. Можна припустити, що зі збільшенням дефектності сплавів (поблизу межі розчинності) пов'язані зміни  $E_a$  (рис. 3) і  $\sigma$  (рис. 2).

На рис. 5 представлено криві спектрального розподілу фотопровідності (ФП) сплавів  $\text{AgCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{GaSe}_4$  в однофазній області при 293 К. Характерною особливістю ФП зразків є наявність добре вираженого максимуму фотопровідності, очевидно зумовленого власною фотопровідністю. При збільшенні вмісту  $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$  максимум власної ФП зміщується в короткохвильову область від 708 нм (для 100 мол.%  $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ ) до 538 нм в сплавах із складом 60 мол.%  $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ –40 мол.%  $\text{AgMn}_2\text{GaSe}_4$  (рис. 5, криві 1, 2, 3). При подальшому зростанні вмісту другого компонента спостерігається розмиття максимуму фотопровідності без помітного зміщення його положення, що

є характерним для дефектних систем, а також, поява помітного фону домішкової фотопровідності, очевидно дефектного походження (рис. 5, крива 4). Оцінюючи по максимуму власної ФП ширину забороненої зони сплавів, можна стверджувати, що вона зростає зі збільшенням вмісту “AgMn<sub>2</sub>GaSe<sub>4</sub>” у сплаві від ~1,75 еВ (для зразків 1, рис. 5) до 2,3 еВ для сплавів на межі існування однофазного твердого розчину (крива 4, рис. 5), що узгоджується із рентгеноструктурними даними, а саме – зменшенням розмірів елементарної комірки при заміщенні атомів Cd атомами Mn у сплаві.

Таким чином, на основі дослідження електричних, термоелектричних і фотоелектричних властивостей сплавів системи AgCd<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>GaSe<sub>4</sub> було встановлено, що вони належать до скомпенсованих напівпровідників з високою фоточутливістю в області однофазного твердого розчину. Оцінена по максимуму власної фотопровідності ширина забороненої зони сплаву зростає із заміщенням атомів Cd на атоми Mn у розчині.

1. В.В. Божко, Г.Є. Давидюк, Л.В. Булатецька, О.В. Парасюк, УФЖ **53**, 256 (2008).
2. Л.В. Булатецька, В.В. Божко, Г.Є. Давидюк, О.В. Парасюк, ФТП **42**, 522 (2008).
3. В.В. Божко, Г.Є. Давидюк, Л.В. Булатецька, О.В. Парасюк, Науковий вісник ВДУ. Фізичні науки **16**, 31 (2007).
4. Г.Є. Давидюк, І.Д. Олексеюк, О.В. Парасюк, С.В. Воронюк, О.А. Джам, В.І. Пехньо, УФЖ **51**, 381 (2006).
5. Г.Є. Давидюк, І.Д. Олексеюк, О.В. Парасюк, С.В. Воронюк, О.А. Гусак, В.І. Пехньо, УФЖ **50**, 679 (2005).
6. С.В. Воронюк, О.А. Гусак, Г.Є. Давидюк, І.Д. Олексеюк, О.В. Парасюк, Науковий вісник ВДУ. Фізичні науки **9**, 13 (2003).
7. Г.Є. Давидюк, В.П. Сачанюк, С.В. Воронюк, І.Д. Олексеюк, О.В. Парасюк, Науковий вісник ВДУ. Фізичні науки **4**, 205 (2006).
8. G.Ye. Davyduyk, V.P. Sachanyuk, S.V. Voronyuk, I.D. Olekseyuk, Y.E. Romanyuk, and O.V. Parasyuk, Physica B: Condensed Matter **373**, 355 (2006).
9. Н. Мотт, Е. Девис, *Электронные процессы в некристаллических веществах* (Мир, Москва, 1974).

Одержано 14.04.09

## ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ AgCd<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>GaSe<sub>4</sub>

В.В. Божко, Л.В. Булатецкая, Г.Е. Давидюк, О.В. Парасюк, В.П. Сачанюк, А.П. Третьяк

### Резюме

Исследованы температурная зависимость электропроводности коэффициента термо-эдс и спектральное распределение фотопроводности твердых растворов AgCd<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>GaSe<sub>4</sub> с изовалентным замещением Cd→Mn. В соответствии с рентгенофазовым анализом в системе AgCd<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>GaSe<sub>4</sub> наблюдается образование протяженного твердого раствора, предельным составом которого является AgCd<sub>0,74</sub>Mn<sub>1,26</sub>GaSe. Проанализирована фотопроводимость сплавов системы AgCd<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>GaSe<sub>4</sub>. По максимуму собственной фотопроводности оценена ширина запрещенной зоны при 297 К. В пределах твердого раствора она увеличивается от ~1,75 эВ для 100 мол.% AgCd<sub>2</sub>GaSe<sub>4</sub>–0 мол.% “AgMn<sub>2</sub>GaSe<sub>4</sub>” до 2,3 эВ для 40 мол.% AgCd<sub>2</sub>GaSe<sub>4</sub>–60 мол.% “AgMn<sub>2</sub>GaSe<sub>4</sub>”. Все однофазные твердые растворы фоточувствительные с кратностью изменения проводимости, при освещении 10<sup>3</sup> лк, равной ~ 10<sup>1</sup> – 10<sup>3</sup>, в зависимости от компонентного состава образца.

### FEATURES OF ELECTRIC AND PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF AgCd<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>GaSe<sub>4</sub> SOLID SOLUTIONS

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

Lesya Ukrainka Volyn National University  
(13, Volya Ave., Lutsk 43025, Ukraine;  
e-mail: krsh\_2@ukr.net)

### Summary

Temperature dependences of the conductivity coefficient and the thermal electromotive force, as well as the spectral distribution of photoconductivity, of AgCd<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>GaSe<sub>4</sub> solid solutions with the isovalent substitution Cd→Mn have been studied. The results of x-ray phase analysis of the AgCd<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>GaSe<sub>4</sub> system testify that an extensive solid solution with the limiting composition AgCd<sub>0,74</sub>Mn<sub>1,26</sub>GaSe emerges in it. The photoconductivity of AgCd<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>GaSe<sub>4</sub> alloys has been considered, and, by analyzing the position of intrinsic photoconductivity maximum, the band gap width at T ≈ 297 K has been evaluated. Within the solid solutions range, the gap width increases from about 1.75 eV for pure AgCd<sub>2</sub>GaSe<sub>4</sub> to 2.3 eV for the composition containing 40 mol% AgCd<sub>2</sub>GaSe<sub>4</sub> and 60 mol% “AgMn<sub>2</sub>GaSe<sub>4</sub>”. All the single-phase solid solutions turned out to be photosensitive with the multiplicity of conductivity variation at the 10<sup>3</sup>-Lx illumination ranging from about 10 to 10<sup>3</sup>, depending on the specimen composition.