

OPTICAL AND OPTOELECTRONIC AND RADIATION SENSORS

ОПТИЧНІ, ОПТОЕЛЕКТРОННІ І РАДІАЦІЙНІ СЕНСОРИ

УДК 621.315.592

ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ТА П'ЄЗООПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$

О. В. Новосад¹, В. В. Божко¹, І. В. Кітик¹, В. Вертеліс², А. Некрошюс², В. Кажукаускас²

¹Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, м. Луцьк, 43025, e-mail: ovosa@ukr.net

²Кафедра фізики напівпровідників та Інститут прикладних наук, Вільнюський університет, LT-10222 Вільнюс, Литва, e-mail: vaidotas.kazukauskas@ff.vu.lt

ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ТА П'ЄЗООПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$

О. В. Новосад, В. В. Божко, І. В. Кітик, В. Вертеліс, А. Некрошюс, В. Кажукаускас

Анотація. Досліджені фотопровідність та ІЧ-індукований п'єзооптичний ефект в твердих розчинах $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$. На основі досліджень спектрів фотопровідності при $T \approx 300$ К встановлено, що, збільшуючи вміст Zn в $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$, можна плавно змінювати положення області максимальної fotocутливості від $\sim 0,8$ мкм, для кристалів із вмістом 4 мол. % ZnIn_2S_4 , до $\sim 0,73$ мкм, для CuInS_2 - ZnIn_2S_4 з 16 мол. % ZnIn_2S_4 . Найбільш fotocутливими виявились монокристали з 8 мол. % ZnIn_2S_4 . При більш низьких температурах (30-100 К) спостерігались довготривалі процеси релаксації фотопровідності. Максимуми температурних залежностей п'єзооптичних коефіцієнтів для зразків різного компонентного складу відповідали $T \approx 60$ К. Найвищі значення п'єзооптичних коефіцієнтів властиві монокристалом з 8 мол. % ZnIn_2S_4 .

Ключові слова: монокристали, дефекти, фотопровідність, релаксація, п'єзооптичний ефект

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПЬЕЗООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$

А. В. Новосад, В. В. Божко, И. В. Китык, В. Вертелис, А. Некрошюс, В. Кажукаускас

Аннотация. Исследованы фотопроводимость и ИК-индуцированный пьезооптический эффект в твердых растворах $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$. За результатами исследований спектров фотопроводимости при $T \approx 300$ К установлено, что, увеличивая содержание Zn в $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$, можно плавно изменять положение области максимальной fotocувствительности от $\sim 0,8$ мкм, для кристаллов с содержанием 4 мол.% ZnIn_2S_4 , до $\sim 0,73$ мкм, для CuInS_2 - ZnIn_2S_4 с 16 мол.% ZnIn_2S_4 . Наиболее fotocувствительными оказались монокристаллы с 8 мол.% ZnIn_2S_4 . При более низких температурах (30-100 К) наблюдались долговременные процессы релаксации фотопроводимости. Максимумы температурных зависимостей пьезооптических коэффициентов для образцов различного компонентного состава соответствовали $T \approx 60$ К. Наиболее высокие значения пьезооптических коэффициентов свойственны монокристаллам с 8 мол.% ZnIn_2S_4 .

Ключевые слова: монокристаллы, дефекты, фотопроводимость, релаксация, пьезооптический эффект

PHOTOELECTRICAL AND PIEZOOPTICAL PROPERTIES OF $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ SOLID SOLUTIONS

O. V. Novosad, V. V. Bozhko, I. V. Kityk, V. Vertelis, A. Nekrosius, V. Kazukauskas

The photoconductivity and IR-induced piezooptic effect of CuInS_2 - ZnIn_2S_4 solid solutions have been investigated. The results of studies of the photoconductivity spectra at $T \approx 300$ found that an increase in the concentration of Zn atoms you can smoothly change the position of the region of maximum photosensitivity to shorter wavelengths from $\sim 0,8$ μm for CuInS_2 - ZnIn_2S_4 and with 4 mol.% ZnIn_2S_4 to $\sim 0,73$ μm for CuInS_2 - ZnIn_2S_4 with 16 mol.% ZnIn_2S_4 . The most photosensitive were specimens with the 8 mol.% ZnIn_2S_4 content. At lower temperatures (30-100 K) long-term relaxation processes of photoconductivity were observed. The temperature dependence of the piezooptic coefficients maximum corresponded to $T \approx 60$ K for the alloys with various molar contents of ZnIn_2S_4 . The highest values piezooptic coefficient was observed for the alloys CuInS_2 - ZnIn_2S_4 with 8 mol.% ZnIn_2S_4 .

Keywords: solid solutions, defects, photoconductivity, relaxation, piezooptic effect

1. ВСТУП

Сполука CuInS_2 та тверді розчини на їх основі завдяки поєднанню своїх оптичних і фотоелектричних властивостей [1] використовуються в оптоелектроніці як fotocутливі матеріали. Зокрема, як поглинаючий шар тонкоплівкових гетеропереходів сонячних елементів [2-4]. Також слід відмітити, що використання твердих розчинів на основі цих та подібних матеріалів є одним із методів розширення та покращення функціональних можливостей приладів напівпровідникової електроніки. Численні експериментальні результати пока-

зали, що фізичні властивості CuInS_2 та твердих розчинів на їх основі визначаються в значній мірі точковими дефектами кристалічної решітки [5-8]. Дослідження поведінки дефектів в цих матеріалах може відкрити нові шляхи покращення їх електричних і спектральних характеристик. Відповідно, мета даної роботи полягала в дослідженні впливу дефектів кристалічної решітки та складу твердих розчинів $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ ($x=0-16$) на їх фотоелектричні та п'єзооптичні властивості.

2. МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Технологія вирощування, результати рентгеноструктурних досліджень та деякі фізичні властивості твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ представлені в роботах [9-11]. Тверді розчини $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ відповідали компонентному складові 4, 8, 12 і 16 мол. % ZnIn_2S_4 . Термоелектричними та гальваномагнітними методами встановлено, що всі сплави системи $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ належать до напівпровідників n-типу провідності. Зразки $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ з вмістом 16 мол. % ZnIn_2S_4 виявились двофазними. Склад вирощених кристалів контролювався EDX аналізом. Згідно з отриманими результатами, вміст елементів твердого розчину добре узгоджувався із заданим складом вихідної шихти. Так, наприклад, для сплавів $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ з 8 мол. % ZnIn_2S_4 знайдений вміст елементів становив $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{In}:\text{S}=21,79:1,76:25,46:50,99$ ат. %, а склад вихідної шихти – $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{In}:\text{S}=21,70:1,89:25,47:50,94$ ат. %.

Дослідження фотоелектричних властивостей проводились на зразках у формі правильних паралелепіпедів. Середні розміри зразків становили $\sim 6 \times 2 \times 1$ мм³. Обробку поверхонь здійснювали шляхом шліфування алмазними абразивами. Релаксація і спектри фотопровідності досліджувалися при кімнатних температурах та в діапазоні температур $T \approx 30\text{-}100$ К. З метою запобігання збудженню кристалів фотонами великої енергії, фотопровідність вимірювалася спочатку при збільшенні енергії фотонів. Після цього спектри сканувалися в зворотному напрямку. Для забезпечення стаціонарного режиму фотозбудження тривалість одного сканування становила 2600 с. Кінетика наростання і спаду фотопровідності реєструвалася після освітлення зразків світловими квантами з енергією, що відповідає спектральному положенню максимумів індукованої фотопровідності. Енергетичне положення цих максимумів в твердих розчинах $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$, згідно [10, 11], відповідало енергії квантів світла 1,32 еВ, 1,35 еВ і 1,30 еВ для зразків з 8, 12 і 16 мол. % ZnIn_2S_4 . Освітлювалися зразки протягом 3000 с, після чого світло вимикалося. Електричні вимірювання проводили електрометром Keithley 6430 Sub-Femtoamp SourceMeter.

П'єзооптичні коефіцієнти вимірювали методом Сенармона [12] при довжині хвилі 3,39 мкм Ne-Ne лазера. Зразки для вимірювань готували у вигляді плоско-паралельних сколів товщиною $\sim 0,1$ мм та площею 4×4 мм². З [1] відомо, що CuInS_2 розколюється по кристаліграфічній площині (112), тому вважалося, що робочою поверхнею при дослідженні $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ є саме ця площина.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 ФОТОПРОВІДНІСТЬ

Усі зразки системи $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ виявились фоточутливими. На рис. 1. представлено залежність кратності зміни провідності сплавів при освітленні інтегральним світлом галогенної лампи розжарення від їх складу при $T \approx 300$ К. Освітленість зразків становила 10^2 лк. Кратність зміни електропровідності визначалась відношенням величини питомої електропровідності на світлі (σ_l) до величини питомої електропровідності в темноті (σ_d). Найбільш фоточутливими виявились сплави з 8 мол.% ZnIn_2S_4 , для яких $\sigma_l/\sigma_d \approx 22$ (рис. 1).

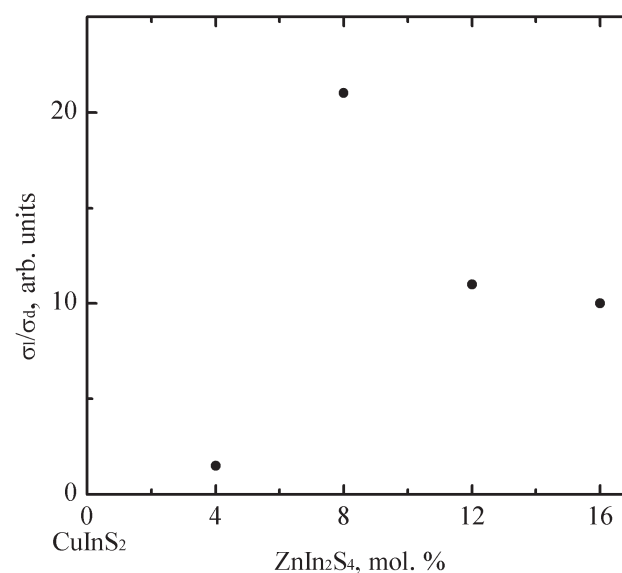


Рис. 1. Залежність кратності зміни електропровідності від складу твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$, при $T=300$ К.

На рис. 2 зображено спектри фотопровідності твердих розчинів $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$. Вважаю-

чи, що за максимумами спектрального розподілу фотопровідності відповідальні власні фотоелектричні переходи, можна оцінити ширину забороненої зони (E_g) твердих розчинів в залежності від складу. Вона виявилась близькою до величини E_g , оціненої по положенню краю смуги власного поглинання зразків [9]. На рис. 3 наведена залежність E_g від складу твердого розчину. Слід відмітити, що, згідно з [1], максимум спектра фотопровідності при 300 К у монокристалах CuInS_2 відповідає енергії квантів світла 1,49 еВ, що наближається до енергетичного положення максимуму фотопровідності в сплаві $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ з найменшим вмістом другої компоненти (4 мол. %).

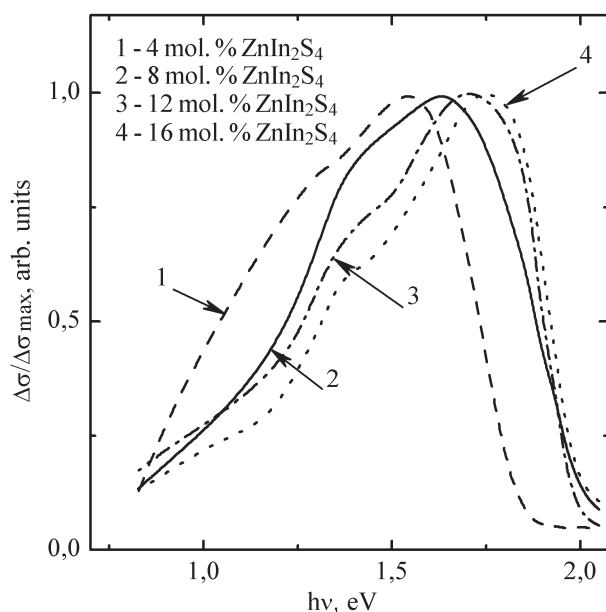


Рис.2. Спектральний розподіл фотопровідності в твердих розчинах $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ при 300 К.

Велика розмитість максимумів фоточутливості та залежність їх положення від складу твердого розчину, а також фоточутливості в домішковій області спектрального розподілу фотопровідності (очевидно, обумовлена фотозбудженням електронів з акцепторних рівнів, пов'язаних з катіонними вакансіями) ставить тверді розчини $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ в ряд перспективних матеріалів для фотодатчиків світла ближньої інфрачервоної області з широким спектром фоточутливості.

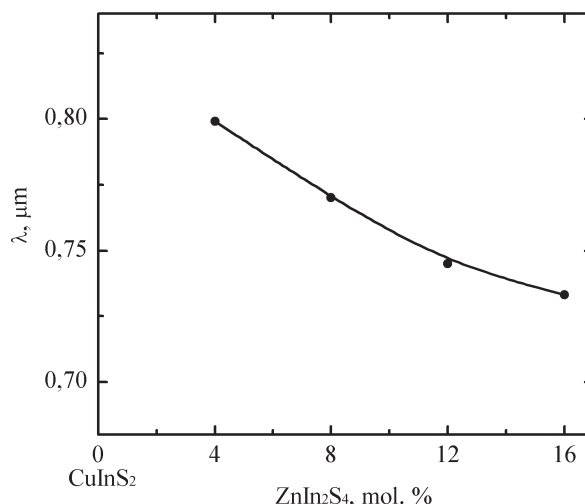


Рис. 3. Залежність положення максимуму фотопровідності твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ від складу при $T=300$ К.

В [10, 11] повідомлялося, що особливістю низькотемпературної ($T \approx 30$ К) фотопровідності монокристалів $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ з вмістом 8 і 12 мол. % ZnIn_2S_4 виявилася домішкова та індукована фотопровідність [13]. Для інтерпретації отриманих в [10, 11] результатів запропонована модель двохцентрової рекомбінації, згідно з якою домішкова та індукована фотопровідність обумовлюється переходами електронів у валентну зону з акцепторних рівнів, утворених V_{Cu} і V_{In} відповідно. Вважалося, що V_{In} виконують роль s -центрів, а r -центри рекомбінації обумовлюються V_{Cu} . Два донорні рівні D_1 і D_2 , відповідальними за утворення яких виявилися V_{S} , виконують роль рівнів прилипання (t -рівнів). Термічна енергія активації (E_D) рівнів прилипання в [10, 11] визначалася зі спектрів термостимульованої провідності. Величини E_{D1} та E_{D2} становили 0,016 еВ і 0,081 еВ для монокристалів з 12 мол. % ZnIn_2S_4 та 0,023 еВ і 0,117 еВ для монокристалів з 12 мол. % ZnIn_2S_4 .

Результати дослідження спектрів фотопровідності при більш високих температурах (до 100 К) представлені на рис. 4 і полягають в наступному:

- збільшення висоти максимуму індукованої фотопровідності в порівнянні з домішковою (короткохвильовий максимум) можна пояснити тим, що по мірі заповнення t -рівнів все більша частина збуджуваних в s -зону електро-

нів може взяти участь в провідності. Причому, час захоплення на t -рівні більший за час життя вільних електронів;

- зменшення різниці у висоті максимумів домішкової та індукованої фотопровідності при більш високих температурах, $T \approx 75$ К та $T \approx 80$ К для зразків з 8 і 12 мол. % $ZnIn_2S_4$ (рис. 4.) обумовлюється настанням часткової або повної термічної активації електронів з t -рівнів. Слід відмітити, що в [10, 11] при ~ 70 К і ~ 80 К для зразків з 8 і 12 мол. % $ZnIn_2S_4$ спостерігалися максимуми термостимульованої провідності;

- зменшення E_g зі зростанням температури обумовлює зміщення максимумів домішкової фотопровідності в довгохвильову область електромагнітного спектру. Для монокристалів з 8 мол. % $ZnIn_2S_4$ таке зміщення продемонстроване нахилом прямої лінії на рис. 4. Зміщення положення відбувається з температурним коефіцієнтом $4,3 \cdot 10^{-4}$ еВ/К, що узгоджується з коефіцієнтом температурної зміни E_g інших халькогенідних сполук [14, 15].

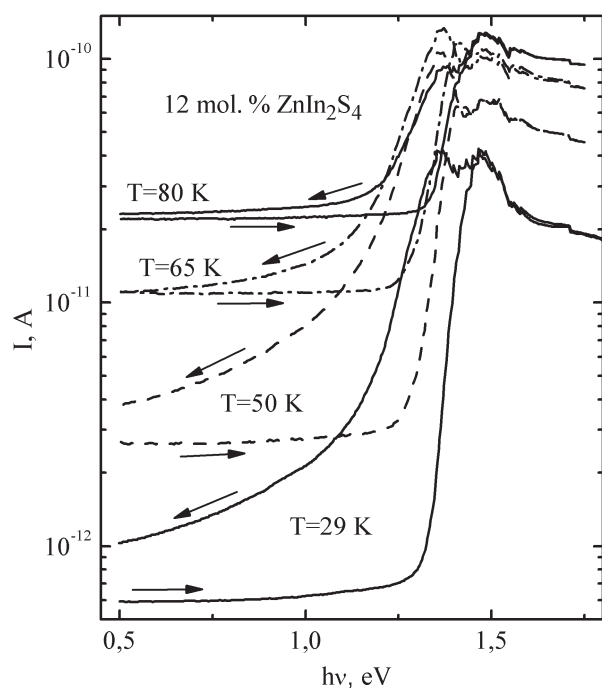


Рис. 4. Спектри фотопровідності твердих розчинів $CuInS_2-ZnIn_2S_4$ з вмістом 8 та 12 мол. % $ZnIn_2S_4$ при різних температурах (см. стр.117).

3.2. РЕЛАКСАЦІЯ ФОТОПРОВІДНОСТІ

На рис. 5-7 представлені результати досліджень кінетики наростання і спаду фотопровідності в кристалах $CuInS_2-ZnIn_2S_4$ з вмістом 8, 12 і 16 мол. % $ZnIn_2S_4$, з яких видно, що релаксаційні процеси є складними та довготривалими. Напівпровідники, в яких спостерігається довготривала релаксація, використовуються як матеріали для створення довгорелаксуючих фоторезисторів та елементів фотопам'яті [16]. Крім того, дослідження релаксації фотопровідності є одним із найбільш інформативних методів щодо визначення параметрів локалізованих станів в забороненій зоні напівпровідника та часу життя вільних носіїв заряду [17, 18].

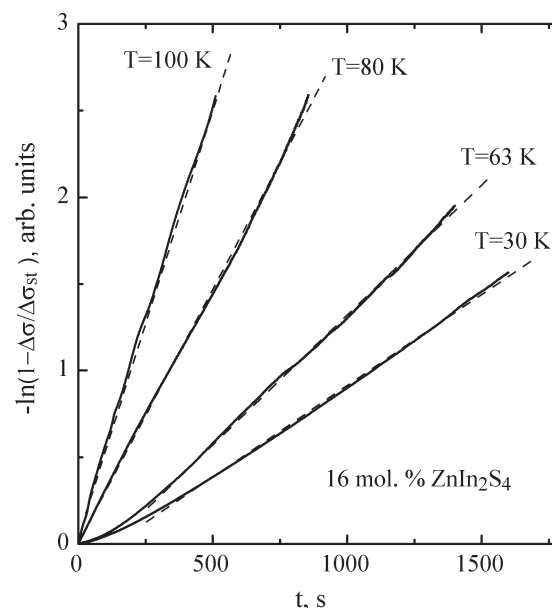


Рис. 5. Кінетика наростання фотопровідності в кристалах $CuInS_2-ZnIn_2S_4$ з 12 та 16 мол. % $ZnIn_2S_4$ при різних температурах (см. стр. 117).

Згідно [16, 19], на даний час існує дві основні, доповнюючі одна одну, моделі процесів довготривалої релаксації фотопровідності. Слід відмітити, що в більшості випадків розділення механізмів релаксації, які охоплюють обидві моделі, є досить складним завданням. Першою з'явилась модель, в основі якої лежить уявлення про захоплення нерівноважних носіїв заряду сильно локалізованими станами в околі точкових дефектів (пастками) або домішок з глибокими енергетичними рівнями

в забороненій зоні. Що і призводить до сповільнення рекомбінації вільних носіїв заряду. Друга модель ґрунтується на просторовому розділенні електронів та дірок потенціальними бар'єрами, які утворюються просторовими неоднорідностями біля поверхні кристалу та в області кластерів дефектів, генерованих світлом або бомбардуванням високоенергетичними зарядженими частинками. Внаслідок чого електронам для переходу в область, де є дірки, необхідно подолати цей потенціальний бар'єр, який ще називають рекомбінаційним.

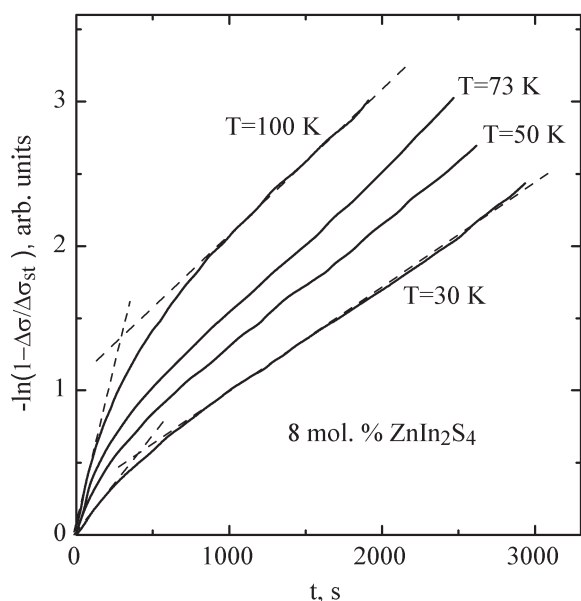


Рис.6. Кінетика наростання фотопровідності в монокристалах $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ з 8 мол.% ZnIn_2S_4 при різних температурах.

З [13, 18] відомо, що при домішковому збудженні фотопровідності в напівпровідниках криві наростання фотопровідності описуються формулою

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_{st} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right), \quad (1)$$

де τ_1 – час релаксації фотопровідності після увімкнення світла, $\Delta\sigma_{st}$ – стаціонарна нерівноважна провідність.

На рис. 5 зображено криві наростання фотопровідності твердих розчинів $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ з 12 та 16 мол. % ZnIn_2S_4 при різних температурах. У вказаному на рис. 5 масштабі в зна-

чному часовому інтервалі вони описуються прямими лініями, по нахилу яких визначається час релаксації фотопровідності після початку фотозбудження (τ_1). Визначені таким методом τ_1 представлені в табл. I. Великі значення τ_1 ($\sim 10^2\text{-}10^3$ с) свідчать, як вже відмічалось вище, або про участь мілких рівнів прилипання, або про участь рекомбінаційних бар'єрів в релаксації фотопровідності.

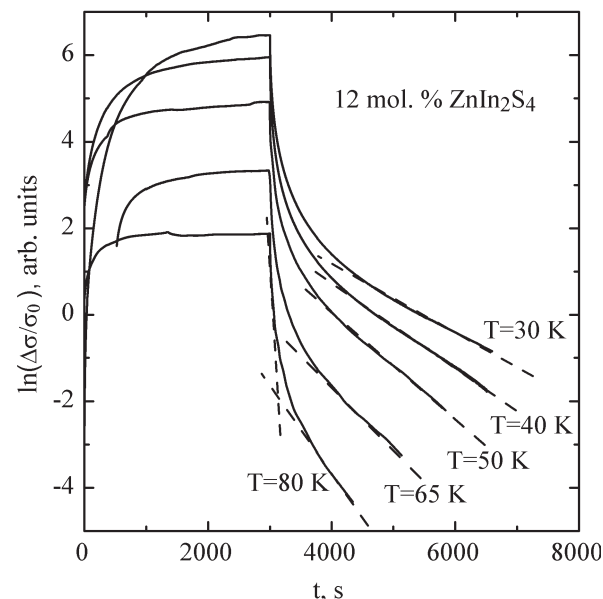
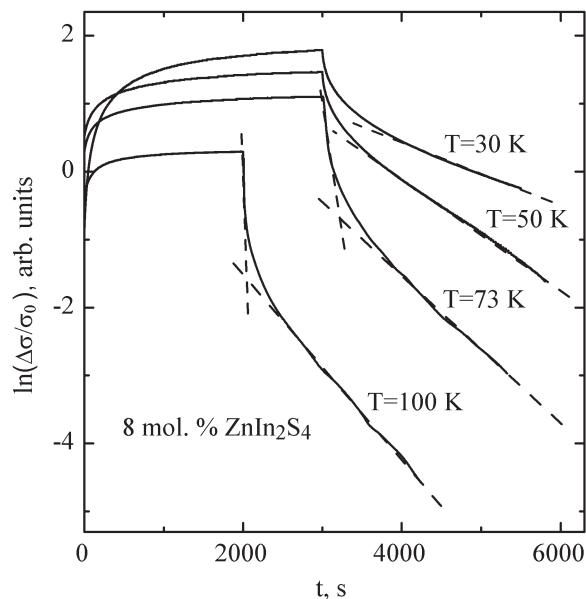


Рис.7. Кінетика наростання і спаду стаціонарної фотопровідності в монокристалах $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ з 8 і 12 мол.% ZnIn_2S_4 при різних температурах.

Таблиця І.
Часові параметри релаксаційних процесів в твердих розчинах $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$.

8 мол. % ZnIn_2S_4					12 мол. % ZnIn_2S_4				16 мол. % ZnIn_2S_4			
T, K	τ_1, c	τ_2, c	τ_3, c	τ_4, c	T, K	τ_1, c	τ_3, c	τ_4, c	T, K	τ_1, c	τ_3, c	τ_4, c
30	600	1418	78	1550	30	1060	~10	1250	30	924	100	1700
50	290	1165	50	1150	40	903	~10	995	63	600	60	820
73	207	1041	33	870	65	538	~10	660	80	322	41	610
100	137	862	15	680	80	400	~10	500	100	210	24	470

Оскільки в роботі досліджувалась релаксація фотопровідності, обумовлена світлом з домішкової області, то аналіз результатів експерименту більш доцільно проводити з використанням довготривалої моделі релаксації, обумовленої захопленням вільних носіїв заряду точковими центрами локалізації (пастками). Слід зазначити, що в такому випадку час релаксації фотопровідності не буде рівним часу життя фотозбуджених носіїв струму, а значно перевищуватиме його, оскільки значна частина електронів буде запасатись на t -рівнях, що, в свою чергу, обумовлює появу великого часу релаксації. Також, в порівнянні з міжзонною рекомбінацією, до зростання часу релаксації призводитиме ще й те, що основним каналом рекомбінаційних процесів є переходи електронів на дефектні центри [13, 18]. В даному випадку - на r - або s - центри рекомбінації. Слід відмітити, що довготривалі процеси релаксації фотопровідності спостерігались в інших напівпровідникових сполуках [20-22].

При $T \approx 30-60$ K в зразках з 12 і 16 мол. % ZnIn_2S_4 на початковій стадії спостерігається відхилення від експоненційної залежності фотопровідності з часом (рис. 5.). Більш детальний аналіз показав, що фотопровідність після початку фотозбудження лінійно зростає з часом. Така поведінка наростаючої релаксації фотопровідності, згідно з літературними даними [13, 18], спостерігається у випадку слабого заповнення електронами рівнів при-

липання, тобто в сильно скомпенсованих напівпровідниках, до яких належать сполуки $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ з великим вмістом ZnIn_2S_4 . Причина появи лінійних ділянок полягає в тому, що рівновага між s -зоною та t -рівнями встановлюється через деякий час від початку фотозбудження. На наступних стадіях, після встановлення рівноваги між s -зоною та t -рівнями, одночасно з фотозбудженням електронів відбувається їх рекомбінація через r та s -центри і, відповідно, наростаюча релаксація фотопровідності описується формулою (1).

Як видно з рис. 6, при зменшенні вмісту ZnIn_2S_4 до ~8 мол. % на кривих наростання фотопровідності в координатах $-\ln(1 - \frac{\Delta\sigma}{\Delta\sigma_{st}}) - t$

можна виділити дві прямолінійні ділянки. На початковій стадії наростання фотопровідності відбувається з часом τ_1 (табл. І.). Приблизно через 500 с після початку освітлення час релаксації фотопровідності набуває значень τ_2 (табл. І.), причому $\tau_2 > \tau_1$. Із зростанням температури обидві величини τ_1 і τ_2 змінюються в сторону зменшення. Причиною такої поведінки τ_1 і τ_2 може бути зменшення концентрації V_{Cu} , внаслідок чого відбувається перерозподіл електронів на дефектних центрах. Аналогічні результати спостерігались в Ge з домішкою Cu [13].

У твердих розчинах $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ з найменшим вмістом другої компоненти (~4 мол. %

ZnIn₂S₄) довготривала релаксація фотопровідності не спостерігалась. Цей факт узгоджується з даними роботи [10, 11], згідно з якими в монокристалах Cu_{1-x}Zn_xInS₂ з 4 мол. % ZnIn₂S₄ так само, як і в чистих сполуках CuInS₂, максимум фотопровідності обумовлюється власними оптичними переходами. Причиною такої поведінки фотоелектричних властивостей, на нашу думку, є малий вміст атомів Zn. Які, як відомо [10, 11], при утворенні твердого розчину Cu_{1-x}Zn_xInS₂ заміщають атоми Cu в їх кристалографічній позиції 4a з утворенням тетраедричних пустот (один атом Zn заміщує два атоми Cu), внаслідок чого виникають V_{Cu} (*r*-центри повільної рекомбінації), концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту ZnIn₂S₄, що призводить до зростання ступеня компенсації електронів дірками.

З рис.7. видно, що після припинення фотозбудження, релаксація фотопровідності в монокристалах з 8 і 12 мол. % ZnIn₂S₄ характеризується наявністю принаймні двох каналів рекомбінації нерівноважних носіїв заряду. Для двохфазних твердих розчинів Cu_{1-x}Zn_xInS₂ з вмістом 16 мол.% ZnIn₂S₄ результати досліджень аналогічні. Процес релаксації фотопровідності у такому випадку добре описується сумою двох експонент:

$$\Delta\sigma = A \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) + B \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_4}\right), \quad (2)$$

де $A \approx B \approx \Delta\sigma_{st}$. По нахилу прямолінійних ділянок залежності провідності від часу (рис.7.) в напівлогарифмічному масштабі визначалися часи релаксації фотопровідності τ_3 та τ_4 . Згідно з проведеними розрахунками, релаксація фотопровідності має «швидку» та «повільну» компоненти з характерними часами релаксації, які при $T \approx 30$ К становили $\tau_3 \sim 10^1$ с та $\tau_4 \sim 10^3$ с. З підвищенням температури, як видно з табл.І., час релаксації фотопровідності зменшується. Швидкий канал релаксації фотопровідності, який спостерігається на початкових стадіях, на нашу думку, обумовлюється переходами електронів на *s*-центри швидкої рекомбінації. Повільна складова релаксації відбувається внаслідок рекомбінації на *r*-центрах.

Згідно з теоретичними даними [18], при наявності центрів прилипання час релаксації фотопровідності повинен зменшуватись зі зростанням температури у відповідності з рівнянням

$$\tau = \tau_n \cdot \left(1 + \frac{N_t}{N_c} \cdot \exp\left(\frac{E_m}{kT}\right)\right), \quad (3)$$

де τ_n - час життя вільних нерівноважних електронів, N_t - концентрація центрів прилипання, N_c - ефективна густина електронних станів в зоні провідності, E_m - енергетична відстань від дна зони провідності до рівня електронної пастки.

Як слідує з формули (3), при збільшенні температури час релаксації фотопровідності зменшується, наближаючись до величини τ_n . Очевидно, що чим менша температура та більша концентрація пасток в напівпровіднику, тим суттєвіше час релаксації фотопровідності відрізняється від часу життя нерівноважних носіїв заряду. Про велику концентрацію пасток в досліджуваних сполуках свідчить індукована фотопровідність. Таким чином, припускаючи, що в досліджуваному інтервалі температур $\tau \gg \tau_n$, формулу (3) можна записати у вигляді

$$\tau = \tau_n \cdot \frac{N_t}{N_c} \cdot \exp\left(\frac{E_m}{kT}\right).$$

Це, в свою чергу, дає можливість по нахилу температурних залежностей часу релаксації ($\ln \tau(1/T)$) оцінити E_m . Як слідує з рис.8, значення τ для сплавів різного компонентного складу добре описуються прямою лінією в координатах $\ln \tau - (1/T)$. По нахилу прямих, представлених на рис. 8, визначені значення E_m становили 0,11 еВ, 0,15 еВ та 0,18 еВ для сполук Cu_{1-x}Zn_xInS₂ з 8, 12 та 16 мол.% ZnIn₂S₄. Отримані таким методом величини енергії глибини залягання *t*-центрів виявились близькими до значень температурної енергії активації цих центрів, яка визначалась із спектрів термостимульованої провідності в [10, 11].

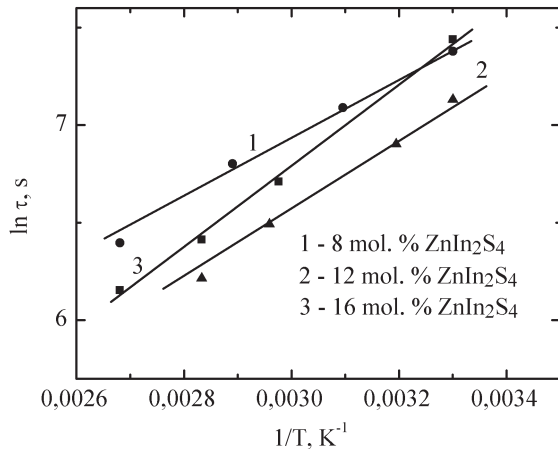


Рис.8. Залежність часу релаксації повільної складової релаксації фотопровідності від температури в твердих розчинах $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$.

3.3. П'ЄЗООПТИЧНИЙ ЕФЕКТ

На рис. 9 представлені результати досліджень ІЧ-індукованого п'єзооптичного ефекту. Максимальні значення п'єзооптичних коефіцієнтів спостерігались в твердих розчинах $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ з 8 мол. % ZnIn_2S_4 . Що може обумовлюватись специфічним вкладом фононної підсистеми за рахунок появи ангармонічних фононів [23-26]. Досліджуваний ефект був максимальний для діагонального п'єзооптичного коефіцієнта.

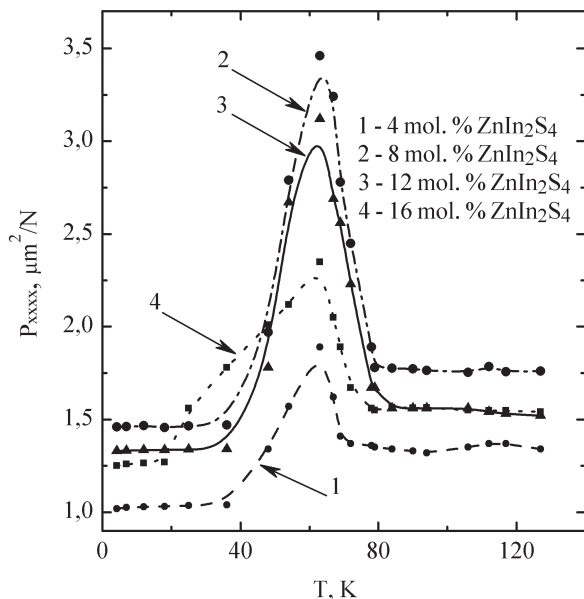


Рис.9. Залежність п'єзооптичних коефіцієнтів у твердих розчинах $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$.

Проведені нами дослідження демонструють суттєву залежність фотоіндукованого п'єзооптичного ефекту в температурному інтервалі 50 - 60 К, що вказує на перспективність використання твердих розчинів $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ в якості ІЧ-керуваних матеріалів.

4. ВИСНОВКИ

Таким чином, згідно з проведеними в роботі дослідженнями встановлено, що кінетика релаксації фотопровідності в сполуках $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ при низьких температурах характеризується наявністю, принаймні, двох типів релаксаційних процесів: повільного і швидкого з характерним часом $\tau \sim 10^1$ с та $\tau \sim 10^3$ с відповідно. Контролюються релаксаційні процеси s -центрами швидкої і r -центрами повільної рекомбінації.

Найвищі значення п'єзооптичних коефіцієнтів та найвища фоточутливість спостерігались в монокристалах з 8 мол. % ZnIn_2S_4 . Велика розмитість максимумів фотопровідності при $T \approx 300$ К і залежність їх положення від складу твердого розчину, а також фоточутливість в домішкочній області спектрального розподілу фотопровідності, ставить тверді розчини $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ в ряд перспективних матеріалів для фотодатчиків ближньої інфрачервоної області з широким спектром фоточутливості.

Робота виконувалась за підтримки Державного агентства з питань науки, інновацій та інформатизації України (Договір № М/106-2014) та Литовською радою з науки, заявка ТАР-LU – 13 – 021.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] V. A. Ivanov, I. A. Viktorov, V. F. Gremenok. Radiative and photoelectric properties of CuInS_2 single crystals // Technical Physics. 47(9), pp. 1197-1198 (2002).
- [2]. R. Scheer, T. Walter, H.W. Schock, M.L. Fearheiley, H.J. Lewerenz. CuInS_2 based thin film solar cell with 10.2% efficiency // Appl. Phys. Lett., 63(24), pp. 3294-3297 (1993).
- [3]. A. Mere, O. Kijatkina, H. Rebane, J. Krustok, M. Krunks. Electrical properties of sprayed CuInS_2 films for solar cells // J. Phys. Chem. Of Solids, 64(9-10), pp. 2025-2029 (2003).
- [4]. Dongwook Lee and Kijung Yong. ZnO-based nanostructuring strategy using an optimized

solution process in CuInS_2 superstrate photovoltaics // *J. Phys. Chem. C*, 118(15), pp. 7788–7800 (2014).

[5]. A.W. Verheijen, L.J. Giling, J. Bloem. The region of existence of CuInS_2 // *Mater. Res. Bull.*, 14(2), pp. 237-240 (1979).

[6]. H.Y. Ueng, H.L. Hwang. Defect identification in undoped and phosphorus doped CuInS_2 based on deviations from ideal chemical formula // *J. Appl. Phys.*, 22(2), pp. 434-440 (1987).

[7]. N. Lablou, G. Massé, *J. Appl. Phys. Donor-acceptor pair transitions in CuInS_2* // *J. Appl. Phys* 52(2), pp. 978-982 (1981).

[8]. Rohana Garuthara, Ruwan Wijesundara, Withana Siripala. Characterization of CuInS_2 thin films prepared by electrodeposition and sulfurization with photoluminescence spectroscopy // *Solar Energy Mater & Solar Cells*, 79(2), pp. 331-338 (2003).

[9]. V.V. Bozhko, H.Ye. Davydyuk, O.V. Novosad, V.R. Kozher, O.V. Parasyuk. Osoblyvosti elektroprovodnosti, termo-ERS ta optychnogo poglynnannya tverdyx rozchyniv CuInSe_2 - ZnIn_2Se_4 ta CuInS_2 - ZnIn_2S_4 // *Nauk. Visn. Vol. Nacz. Untu im. Lesi Ukrayinky: Fiz. Nauky*, 18, s. 3-10 (2008).

[10]. V.V. Bozhko, A.V. Novosad, G.E. Davydyuk, V.R. Kozher, O.V. Parasyuk, N. Vainorius, V. Janonis, A. Sakavičius, V. Kazukauskas. Electrical and photoelectrical properties of CuInS_2 - ZnIn_2S_4 solid solutions // *J. Alloys Comp.*, 553, pp. 48-58 (2013).

[11]. V.V. Bozhko, A.V. Novosad, G.E. Davydyuk, O.V. Parasyuk, V.R. Kozher, O.R. Gerasymyk, N. Vainorius, V. Janonis, A. Sakavicius, V. Kazukauskas. Influence of cation-vacancy imperfection on the electrical and photoelectric properties of the $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ alloy // *Semiconductors*, 48(3), pp. 286-291 (2014).

[12]. N. Gololobov. Infrared laser-induced piezo-optics in $\text{Sb}_2\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x$ - BaC_{12} - PbCl_2 glass // *J. Mod. Opt.* 60(5), pp. 387-390 (2013).

[13]. S.M. Ryivkin. Fotoelektricheskie yavleniya v poluprovodnikah. *Fizmatgizd*, M. 496 s. (1963).

[14]. V.A. Ivanov, V.F. Gremenok, E.P. Zaretskaya, O.N. Sergeeva, I.A. Viktorov, V.B. Zalesskiy. Opticheskie svoystva tonkih plenok $\text{Zn}_{2-2x}\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Se}_2$, prednaznachennyih dlya primeneniya v solnechnykh elementah // *Sborn. tr. mezhdun. nauchn. konf. «Aktualnyie problemyi fiziki tverdogo tela»*, 26-28 oktyabrya 2005 g. – Minsk, s. 426-429.

[15]. L.L. Kazmerski, C.C. Shien. Photoconductivity effects in CuInS_2 , CuInSe_2 and CuInTe_2 thin films // *Thin Sol. Films*, 41(1), pp. 35-41 (1997).

[16]. V.S. Vavilov, P.C. Euthymioun, G.E. Zardas. Persistent photoconductivity in semiconducting III-V compounds // *Physics-uspekhi*, 42(2), pp. 199-201 (1999).

[17]. Yu.V. Vorobyev, V.N. Dobrovolskiy, V.I. Strikha *Metody issledovaniya poluprovodnikov. Vysshaya shkola, Kiev*. 232 s. (1982).

[18]. V.V. Serdyuk, G.G. Chemeresyuk, M. Terek. Fotoelektricheskie protsessyi v poluprovodnikah. *Vysshaya shkola, Kiev-Odessa*. 151 s. (1982).

[19]. M.S. Yunusov, M. Karimov, B.L. Oksegendler. On the mechanisms of long-term relaxation of the conductivity in compensated $\text{Si}<\text{B}, \text{S}>$ and $\text{Si}<\text{B}, \text{Rh}>$ as a result of irradiation // *Semiconductors*, 32(3), pp. 238-240 (1998).

[20]. T.L. Maiorova, V.G. Kluyev, T.V. Samofalova. Photoconductivity of pyrolytic CdS films alloyed with Cs // *Semiconductors*, 45(5), pp. 567-571 (2011).

[21]. S.E. Mal'khanov. Slow photoconductivity relaxation due to radiation defects in p-type Si // *Semiconductors*, 33(5), pp. 529-530 (1999).

[22]. E.P. Skipetrov, E.A. Zvereva, A.V. Golubev, V.E. Slynko. Photoconductivity of the $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ alloys doped with gallium and ytterbium // *Applied physics*, (2), pp. 72-77 (2006).

[23]. H. Ali Reshak, S. Auluck, I.V. Kityk, Y. Al-Douri, R. Khenata, A. Bouhemadou. Electronic properties of orthorhombic LiGaS_2 and LiGaSe_2 // *Appl. Phys.* 94(2), pp. 315-320 (2009).

[24]. A.H. Reshak, R. Khenata, I.V. Kityk, K.J. Plucinski, S. Auluck. X-ray photoelectron spectrum and electronic properties of a noncentrosymmetric chalcopyrite compound HgGa_2S_4 : LDA, GGA, and EV-GGA // *Phys. Chem. B*, 113(17), pp. 5803–5808 (2009).

[25]. J. Ebothe, W. Gruhn, A. Elhichou, I.V. Kityk, R. Dounia, M. Addou. Giant piezooptics effect in the ZnO-Er^{3+} crystalline films deposited on the glasses // *Opt. Laser Technol.* 36(3), pp. 173-180 (2004).

[26]. A. Majchrowski, I.V. Kityk, J. Ebothe. Influence of YAB: Cr^{3+} nanocrystallite sizes on two-photon absorption of YAB: Cr^{3+} // *Phys. Status Solidi (B)*, 241(13), pp. 3047–3055 (2004).

Стаття надійшла до редакції 18.12.2014 р.

Виявлені неточності до статті

ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ТА П'ЄЗОопТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ

$\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$, автори: О. В. Новосад, В. В. Божко, І. В. Кітик, В. Вертеліс, А. Некрошюс, В. Кажукаускас

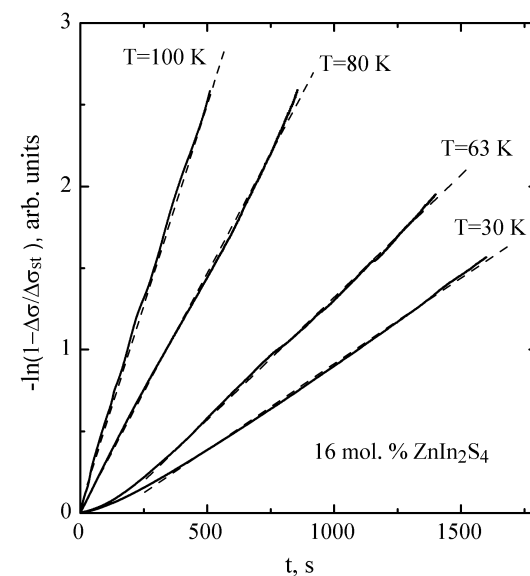
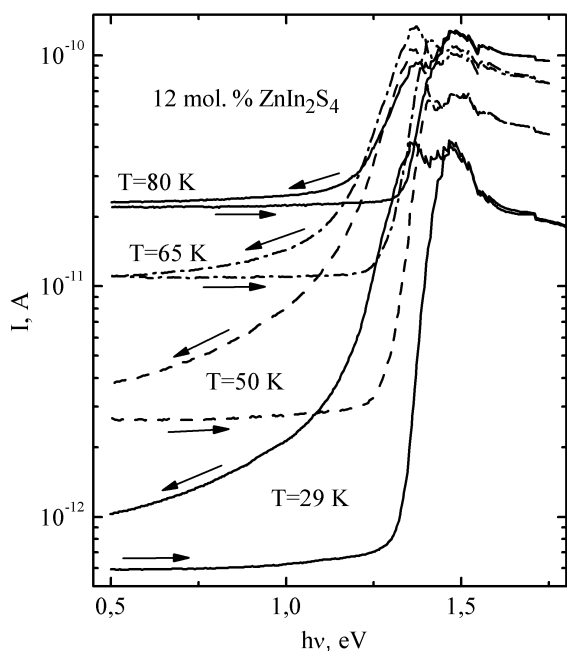
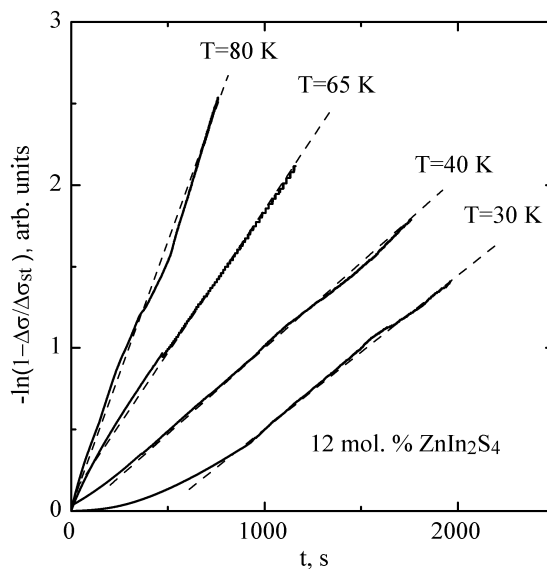
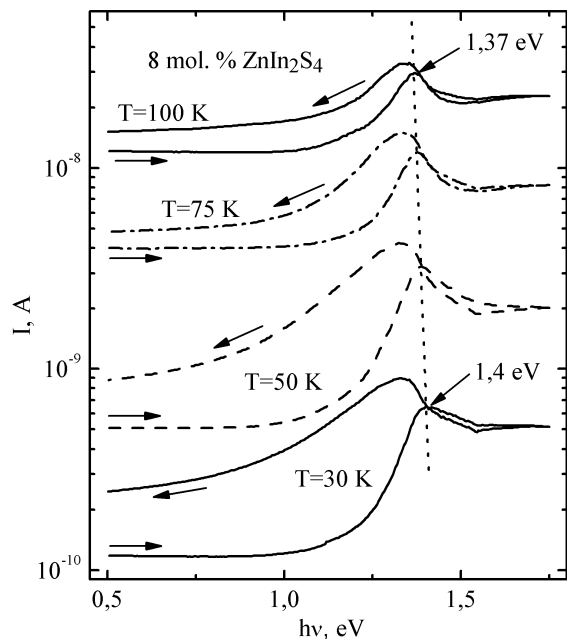


Рис. 4. Спектри фотопровідності твердих розчинів $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ з вмістом 8 та 12 мол. % ZnIn_2S_4 при різних температурах

Рис. 5. Кінетика наростання фотопровідності в кристалах $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ з 12 та 16 мол. % ZnIn_2S_4 при різних температурах