

ВОЛИНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ім. ЛЕСІ УКРАЇНКИ

Шаварова Ганна Петрівна

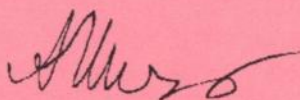
УДК 548.55+621.315.592

**Вплив дефектів структури на електричні  
і оптичні властивості монокристалів  
 $\text{CdS}$  та  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$**

01.04.10- фізика напівпровідників і діелектриків

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття вченого ступеня  
кандидата фізико-математичних наук



ЛУЦЬК - 1997



Волинському державному університеті ім.Лесі Українки,  
Міністерство освіти України.

Наукові керівники: доктор фізико-математичних наук, професор  
**Давидюк Георгій Євlampійович**  
Волинський державний університет,  
завідуючий кафедрою фізики твердого тіла;

доктор хімічних наук, професор  
**Олексеюк Іван Дмитрович**  
Волинський державний університет, ректор, заві-  
дуючий кафедрою неорганічної та фізичної хімії.

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, професор  
**Корбутяк Дмитро Васильович,**  
ІФН НАН України, завідуючий відділом  
напівпровідникових детекторів іонізуючого  
випроміювання;

кандидат фізико-математичних наук, доцент  
**Сусь Богдан Арсенгійович,**  
Військовий інститут управління і зв'язку (м.Київ),  
доцент кафедри фізики.

Провідна установа: Одеський державний університет ім.І.І. Мечникова,  
Міністерство освіти України, м.Одеса.

Захист відбудеться 26 грудня 1997 р. о 14 .30 годині на засіданні спеціалі-  
зованої вченої ради К.32.051.01 при Волинському державному університеті  
ім. Лесі Українки за адресою: 263021, м.Луцьк, вул. Потапова, 9.  
З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Волинського державного  
університету.

Автореферат розісланий 24 листопада 1997 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

Божко В.В.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми дисертації** зумовлена зростаючим використанням в квантовій електроніці і нелінійній оптиці складних низькосиметричних напівпровідникових кристалів. На основі тернарних та тетрарних халькогенідних сполук, зокрема таких як  $A^{\text{IV}}B^{\text{III}}C^{\text{VI}}_2$ , виготовляють перетворювачі частот, оптичні фільтри та різні електрооптичні елементи. Для збільшення двопронезаломлення і діапазону прозорості використовують тверді розчини систем  $A^{\text{IV}}B^{\text{III}}C^{\text{VI}}_2-D^{\text{IV}}C^{\text{VI}}_2$  [1]. В останній час виник практичний інтерес до монокристалів  $\gamma$ -фази системи  $\text{AgGaSe}_2 - \text{GeSe}_2$ , які за своїми оптичними параметрами можуть бути придатними для візуалізації випромінювання  $\text{CO}_2$ -лазерів. Проте для практичного використання даних сполук важливою є розробка технології вирощування великих, якісних монокристалів  $\gamma$ -фази ( $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  ( $0.1 \leq x \leq 0.4$ )), визначення їх основних фізичних параметрів та залежності останніх від складу. Саме цим проблемам присвячено частину дисертаційної роботи.

Як відомо, важливі для практичного використання властивості напівпровідникових сполук часто визначаються дефектами кристалічної ґратки. Зважаючи на перспективність широкого використання монокристалів  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  в нелінійній оптиці, актуальним є дослідження впливу дефектів на фізичні властивості цих речовин. Складність кристалічної структури, статистичний характер заповнення деяких позицій кристалічної ґратки, значна кількість можливих типів дефектів, зокрема дефектів заміщення, більшість з яких мають технологічну природу, ускладнюють проблему вивчення дефектів у халькогенідних тетрарних сполуках. У цьому аспекті корисною може бути інформація про відповідні структурні пошкодження в більш простих халькогенідних сполуках, таких як  $\text{CdS}$ .

Незважаючи на те, що типи дефектів у  $\text{CdS}$  і їх вплив на основні параметри цих кристалів добре вивчено, в літературі зустрічаються суперечливі відомості про моделі структурних пошкоджень, відповідальних за важливі оптичні параметри  $\text{CdS}$  та інших бінарних халькогенідних сполук.

Саме дослідженню структурних дефектів, механізмів їх утворення в халькогенідних сполуках  $\text{CdS}$  та  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  і їх впливу на фізичні властивості цих напівпровідникових матеріалів присвячено другу частину дисертаційної роботи.

**Метою роботи** була розробка технологічних умов одержання об'ємних однорідних тетрарних халькогенідних сполук  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ , дослідження їх основних параметрів залежно від складу в межах  $\gamma$ -фази ( $0.1 \leq x \leq 0.4$ ) та побудова моделі структурних пошкоджень на основі вивчення впливу технологічних і радіаційних дефектів на електричні і оптичні властивості монокристалів  $\text{CdS}$  та  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ .

**Наукова новизна** роботи полягає в тому, що вперше

- розроблено технологічні умови одержання об'ємних монокристалів  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  ( $0.1 \leq x \leq 0.4$ ), визначено їх основні фізичні параметри, встановлено характер оптичних переходів в області власного поглинання світла;

- досліджено вплив легуючої домішки міді ( $N_{\text{Cu}} \cong 10^{19} \text{см}^{-3}$ ), опромінення  $\gamma$ -квантами  $\text{Co}^{60}$  і неодимовим лазером на коефіцієнт поглинання світла в області вікна прозорості і фундаментального поглинання монокристалів  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ ;

- досліджено вплив електронної і нейтронної радіації на параметри центрів екситонної, зеленої, оранжевої, червоної і інфрачервоної люмінесценції в монокристалах CdS, встановлено основні стадії відпалу радіаційно наведених змін параметрів центрів зеленої люмінесценції.

**Практична цінність** роботи полягає в тому, що

- одержано великі ( $9 \times 9 \times 40 \text{ мм}^3$ ) монокристали  $\gamma$ -фази  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  ( $0.1 \leq x \leq 0.4$ ) з широким вікном пропускання ( $0.55 \text{ мкм} \leq \lambda \leq 15,5 \text{ мкм}$ ) і великою анізотропією показника заломлення світла, які можуть бути використані для візуалізації випромінювання  $\text{CO}_2$ -лазера;

- запропоновано спосіб зменшення коефіцієнта поглинання світла сполуками  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  (шляхом легування їх атомами міді) в області вікна прозорості;

- запропоновано радіаційну технологію збільшення квантового виходу червоної люмінесценції CdS у видимій області спектра, яка полягає у легуванні монокристалів міддю з наступним опроміненням високоенергетичними частинками;

- на основі вимірювання відношення інтенсивностей люмінесценції в смугах з максимумами при  $\lambda_m = 808 \text{ нм}$  і  $\lambda_m = 720 \text{ нм}$  монокристалів CdS:Cu запропоновано метод визначення великих інтегральних доз електронної (до  $\sim 10^{17} \text{см}^{-2}$ ) і нейтронної (до  $\sim 10^{18} \text{см}^{-2}$ ) радіації.

За матеріалами роботи подано заявку на винахід (№ 97063242, "Спосіб одержання катодоліумінофорів на основі сульфідів цинку та/або кадмію")

**Положення, що виносяться на захист:**

1. Найбільш оптимальним методом одержання великих монокристалів  $\gamma$ -фази  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  ( $0.1 \leq x \leq 0.4$ ) є метод Бриджмена-Стокбаргера з дотриманням таких основних параметрів росту: температура зони розплаву - 1070-1230 К, зони відпалювання - 720-770 К, градієнт температур у зоні кристалізації 3-5 К/мм, швидкість росту - 0.1-0.5 мм/год., час відпалювання 120-200 год., швидкість охолодження - 5 К/год.

2. Тверді розчини  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  ( $0.1 \leq x \leq 0.4$ ) належать до прямозонних широкозонних напівпровідників р-типу провідності з шириною забороненої зони  $E_g = (2.49 - 1.3 \cdot 10^{-3}(T - 77 \text{ К})) \text{ еВ}$ , яка слабо залежить від складу

(x) в межах  $\gamma$ -фази.

3. За оптичне поглинання в області біля краю смуги власного поглинання в монокристалах  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  відповідальні структурні дефекти великих розмірів (дислокації, пори та ін.), вплив яких на оптичні параметри можна зменшити шляхом легування кристалів атомами міді.

4. За центри оранжевої люмінесценції в монокристалах CdS відповідальні комплекси, до складу яких входять атоми кисню. Відпал центрів зеленої люмінесценції ( $\lambda_m = 514$  нм) в опромінених кристалах CdS починається при температурі  $T = 360$  К і проходить за складною кінетикою зі збільшенням вкладу у випромінювання центрів люмінесценції з  $\lambda_m = 522$  нм.

5. Перебудова спектрального складу люмінесцентного випромінювання CdS:Cu-монокристалів в червоній і інфрачервоній областях при збільшенні дози електронної і нейтронної радіації обумовлена збільшенням концентрації радіаційно утворених комплексів ( $\text{Cu}_{\text{Cd}}^- - \text{V}_{\text{S}}^+$ ) і розпадом центрів ( $\text{Cu}_{\text{Cd}}^- - \text{Cu}_i^+$ ).

**Вірогідність** наукових результатів забезпечена застосуванням комплексних добре апробованих стандартних методик оптичних і електрофізичних вимірювань, хорошою повторюваністю експериментальних результатів для різних зразків однієї і тієї ж сполуки.

**Особистий внесок** автора полягає у підготовці зразків до вимірювань, проведенні експериментів по дослідженню електрофізичних, оптичних та інших параметрів CdS та  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ , участі в обробці результатів експерименту та їх інтерпретації, участі у підготовці доповідей та наукових статей до публікації.

**Апробація роботи.** Матеріали дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на наукових конференціях професорсько-викладацького складу Волинського державного університету (ВДУ) (опубліковано 9 тез доповідей), регіональному семінарі кафедр фізичного факультету ВДУ та Луцького індустріального інституту, на семінарі кафедри фізики Одеського університету, на засіданнях кафедри фізики твердого тіла та лабораторії хімії і фізики твердого тіла ВДУ, а також на міжнародних конференціях:

1. The First International Conference on Material Science of Chalkogenide and Diamond-Structure Semiconductors, Chernivtsi, Ukraine, 1994.
2. International Congress YSTM'96, Moscow, Russia, 1996.
3. IV-th NEXUSPAN Workshop on Sensors for Control of Irradiation, Odessa, Ukraine, 1997.

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 25 друкованих праць, у тому числі 6 публікацій у фахових міжнародних журналах, подано заявку на винахід.

## ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовується актуальність виконаних у роботі досліджень, сформульовано мету дисертаційної роботи, показано наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, сформульовано положення, що виносяться на захист.

**Перший розділ** присвячено огляду літературних джерел з питань дефектоутворення в напівпровідниках, впливу дефектів на фізичні властивості CdS. Описано механізми виникнення радіаційних дефектів і оцінено ймовірність реалізації кожного з них в досліджуваних кристалах з врахуванням умов опромінення зразків. Розглянуто вплив опромінення електронами, нейтронами та  $\gamma$ -квантами на електричні, фотоелектричні та оптичні властивості чистих та легованих міддю монокристалів CdS. Наведено результати вивчення відпаду радіаційних дефектів. Особливо детально проаналізовано літературні відомості про вплив опромінення на люмінесцентні спектри та висновки різних авторів про природу центрів люмінесценції в CdS.

**Другий розділ** присвячено технології вирощування монокристалів CdS і  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ , умовам їх опромінення та питанням методики експериментальних досліджень.

На основі результатів дослідження фазової діаграми  $\text{AgGaSe}_2$ - $\text{GeSe}_2$ , кристалохімічного аналізу структури фаз змінного складу розроблено технологію отримання великих і якісних монокристалів  $\gamma$ -фази методом спрямованої кристалізації розплаву. Для вирощування монокристалів  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  ( $0.10 \leq x \leq 0.4$ ) застосовувався метод Бриджмена-Стокбаргера. Одержано прозорі монокристали червоного кольору розміром  $9 \times 9 \times 40$  мм<sup>3</sup>. Аналіз літературних даних стосовно кристалічної структури монокристалів  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  ( $0.10 \leq x \leq 0.4$ ) показує, що в межах існування  $\gamma$ -фази при зменшенні  $x$  зростає кількість вакансій в підрешітці срібла і знижується симетрія структури. Одночасно, як показали наші дослідження, зменшується оптична однорідність одержаних кристалів. Монокристали  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  ( $0.10 \leq x \leq 0.4$ ) прозорі в спектральній області  $0.55 \div 15.5$  мкм, причому значення коефіцієнта пропускання в інфрачервоній області становить 55-57%.

У третьому розділі досліджуються зміни оптичних властивостей монокристалів CdS та CdS:Cu при опроміненні високоенергетичними частинками, (тобто при введенні дефектів у концентраціях, що значно перевищують концентрацію власних точкових дефектів), а також при відпаді опромінених зразків. На основі цих досліджень зроблено висновки про природу деяких оптично активних центрів у монокристалах CdS.

В монокристалах CdS спостерігались відомі лінії люмінесценції: зелена з довжиною хвилі в максимумі  $\lambda_m = 514$  нм, оранжева ( $\lambda_m = 605$  нм), червона ( $\lambda_m = 720$  нм), інфрачервона ( $\lambda_m = 1.03$  мкм). За центри зеленої (3-) люмінесцен-

ції в більшості літературних джерел вважаються відповідальними дефекти в підрешітці S, але деякі автори пов'язують 3-люмінесценцію з вакансіями кадмію ( $V_{Cd}$ ) в монокристалах CdS і CdS:Cu при 77 К спостерігалась зелена люмінесценція з  $\lambda_m = 514$  нм з чіткими фононними повтореннями, яка збуджувалась тільки зона-зонним світлом ( $h\nu \geq 2.56$  eV). Наші дослідження показали, що центри 3-люмінесценції однакові в опромінених і неопромінених монокристалах. При дозах опромінення до  $10^{17}$  см<sup>-2</sup> дозові залежності 3-люмінесценції в монокристалах CdS і CdS:Cu лінійні (що характерно для первинних радіаційних точкових дефектів), причому в CdS і CdS:Cu швидкість введення центрів 3-люмінесценції однакова. Враховуючи наведені вище експериментальні дані, а також деякі літературні факти, робимо висновок, що центрами 3-люмінесценції можуть бути дефекти в підрешітці сірки, а саме: розподілені донорно-акцепторні (ДА) пари ( $S_i^- - V_s^+$ ) ( $S_i^-$  - міжвузлові атоми сірки,  $V_s^-$  - вакансії сірки) або  $S_i^-$ .

Зменшення інтенсивності 3-люмінесценції починається при температурах відпалу ( $T_{від}$ ) понад 350-370 К і супроводжується складною кінетикою відпалу. При  $T_{від} > 390$  К форма спектру 3-люмінесценції змінюється. Смуга 3-люмінесценції стає складною, що зумовлено зменшенням інтенсивності випромінювання в максимумі з  $\lambda_m = 514$  нм і появи максимуму з  $\lambda_m = 522$  нм. За ці максимуми відповідальні комплекси з різними спектрами збудження і поляризаційними характеристиками. При  $T_{від} = 470-490$  К люмінесценція в опромінених і відпалених зразках зумовлена тільки центрами люмінесценції з  $\lambda_m = 522$  нм, які є термостабільними при цих температурах. Як відомо з літературних джерел,  $V_s$  нерухомі до  $T_{від} = 520$  К. Тому процеси, що відбуваються при відпалі центрів 3-люмінесценції можна пояснити збільшенням рухливості  $S_i$  при  $T_{від} \geq 350$  К. Згідно із запропонованою в роботі моделлю трансформація центрів 3-люмінесценції з  $\lambda_m = 514$  нм в центри з  $\lambda_m = 522$  нм при відпалі опромінених зразків пояснюється утворенням тримерних центрів, до складу яких, крім дефектів у підрешітці сірки, входять  $Cd_i$ .

Суттєву роль в утворенні центрів оранжевої люмінесценції (О-центрів) ( $\lambda_m = 605$  нм) в монокристалах CdS, як відомо з літератури, відіграють  $Cd_i$ . Автори [2] вважають, що роль О-центрів виконують складні тримерні комплекси. Є літературні відомості про те, що до складу О-центрів входять атоми кисню. Таким чином, природу центрів О-люмінесценції в CdS далеко не встановлено. При її уточненні нами застосовано методи радіаційної фізики. Досліджувались спектральні характеристики і дозові залежності інтенсивності О-люмінесценції "чистих" і легованих міддю монокристалів сульфід кадмію при електронному опроміненні. Форма спектральних смуг люмінесценції і її збудження, а також поляризаційні характеристики після опромінення не змінювались, що свідчить про тотожність О-центрів, утворених електронною

радіацією, таким самим центрам до опромінення. Інтенсивність О-люмінесценції в “чистих” і деяких легованих кристалах, в яких вихідна оранжева люмінесценція незначна, зростає з дозою опромінення, досягає максимуму при  $\Phi = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  і при подальшому збільшенні дози спадає. В монокристалах з домінуючою О-люмінесценцією її інтенсивність завжди зменшується після опромінення.

Нелінійність дозової залежності О-випромінювання, її насичення і зменшення інтенсивності люмінесценції при  $\Phi > 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  свідчать, що О-центри утворюються як вторинні дефекти при електронному опроміненні. Швидкість введення центрів оранжевої люмінесценції в монокристалах CdS:Cu менша, ніж у “чистих” зразках. Це свідчить про те, що атоми Cu не входять до складу О-центрів ( $\lambda_m = 605 \text{ нм}$ ). Очевидно, останні містять атоми деякої неконтрольованої домішки, присутньої як в “чистих”, так і в легованих кристалах. Роль такої домішки можуть відігравати атоми кисню. Зростання інтенсивності О-люмінесценції “чистих” монокристалів CdS з дозою опромінення можна пояснити, якщо вважати, що до складу О-центрів входять точкові дефекти, генеровані електронною радіацією. Оскільки, як відомо з літературних даних, вакансії при температурах опромінення ( $T = 290 \text{ К}$ ) нерухомі, вступати в квазі-хімічні реакції з іншими дефектами можуть міжвузлові атоми. Враховуючи отримані експериментальні результати та літературні дані, можна зробити висновок, що до складу комплексів, відповідальних за О-люмінесценцію, входять  $\text{Cd}_i$  та, можливо, атоми кисню. Така модель добре пояснює дозову залежність інтенсивності О-випромінювання. В “чистих” зразках з малою вихідною концентрацією  $\text{Cd}_i$ , які використовувались у даній роботі, більшість атомів кисню вільні і, взаємодіючи з радіаційно введеними  $\text{Cd}_i$ , вони утворюють О-центри. Тому в цих кристалах в початковий момент опромінення спостерігається найбільша швидкість введення центрів оранжевої люмінесценції. При великих дозах значна частина атомів кисню захоплює радіаційно утворені  $\text{Cd}_i$  (відбувається насичення стоків, якими для  $\text{Cd}_i$  є атоми кисню) і швидкість введення О-центрів зменшується. При подальшому опроміненні ( $\Phi > 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ) концентрація О-центрів залишається практично незмінною (концентрація вільних атомів кисню незначна), але зростає концентрація швидких та інших центрів випромінювальної і безвипромінювальної рекомбінації, тому інтенсивність О-люмінесценції зменшується. Як відомо з літератури, леговані Cu монокристали збагачені  $\text{Cd}_i$ , які можуть захоплюватись атомами кисню. Цим пояснюється велика інтенсивність О-люмінесценції у вихідних легованих зразках і менша швидкість введення О-центрів при їх опроміненні порівняно з “чистими” зразками. Смуга О-люмінесценції в CdS та CdS:Cu є складною. Центри О-люмінесценції з  $\lambda_m = 605 \text{ нм}$  термостабільні і оптично ізотропні. Високоенергетичну частину

О-смуги ( $\lambda_m \approx 570$  нм), яка стає більш помітною після опромінення і особливо після відпау опромінених зразків, можна пов'язати зі складними анізотропними комплексами.

Відомо, що червона Ч-смуга люмінесценції в CdS складається з двох підсмуг: короткохвильової або високоенергетичної (ЧВ) та довгохвильової або низькоенергетичної (ЧН). В досліджуваних нами нелегованих монокристаллах CdS при 77К ми спостерігали лише ЧВ-смугу ( $\lambda_m = 720$  нм). Опромінення цих зразків електронами з  $E = 1.2$  MeV мало впливає на інтенсивність смуги з  $\lambda_m = 720$  нм. Згідно з літературними даними, за ЧВ-смугу відповідальні комплекси ( $V_{Cd}^- - V_S^+$ ) або ( $Cu_{Cd}^- - V_S^+$ ) [3]. Легування монокристалів CdS міддю збільшує інтенсивність Ч-люмінесценції в 2 - 3 рази, але при цьому її максимум зсувається в інфрачервону область  $\lambda_m = 808$  нм. Аналіз методом Аленцева-Фока показав, що смугу Ч-люмінесценції монокристалів CdS:Cu можна розкласти на елементарні складові - ЧВ- і ЧН-смуги, добре відомі в літературі. Параметри ЧВ-смуг монокристалів CdS:Cu і CdS повністю співпадають. Очевидно, природа цих центрів однакова. При опроміненні електронами з  $E = 1.2$  MeV Ч-смуга монокристалів CdS:Cu зазнає складної перебудови. Максимум Ч-люмінесценції CdS:Cu при опроміненні зсувається в область вищих енергій. При цьому інтенсивність ЧВ-смуги зростає, а ЧН-падає при збільшенні дози опромінення. Експериментально встановлено, що лише в легованих міддю зразках спостерігається інтенсивна ЧН-смуга. Вважаємо, що моделлю ЧН-центра може бути комплекс ( $Cu_{Cd}^- - Cu_i^+$ ). Аналогічні комплекси спостерігались у ZnS. Ця модель підтверджується і енергетичними розрахунками. Опромінення електронами приводить до утворення, в основному, точкових дефектів в кадмієвій і сірковій підрешітках і розпаду частини DA-пар ( $Cu_{Cd}^- - Cu_i^+$ ) [4] з утворенням вільних  $Cu_i^+$ . Це веде до зменшення люмінесценції з  $\lambda_m = 808$  нм.  $Cu_i^+$ , активно взаємодіючи з радіаційно утвореними  $V_{Cd}^-$ , утворюють центри  $Cu_{Cd}^-$ , які, взаємодіючи із введеними при опроміненні  $V_S^+$ , створюють комплекси ( $Cu_{Cd}^- - V_S^+$ ), відповідальні за ЧВ-люмінесценцію, що і спостерігалось у проведених нами дослідженнях.

Механізм перебудови червоної люмінесценції в монокристаллах CdS:Cu може знайти практичне використання. До складу більшості промислових люмінофорів входять монокристали CdS, леговані різними домішками. Для збільшення квантового виходу люмінесценції монокристали піддають складній термохімічній обробці. Запропонована нами радіаційна технологія, яка ґрунтується на опроміненні CdS:Cu, веде до збільшення квантового виходу люмінесценції у видимій червоній області спектра в декілька разів. Крім того, на основі відношення інтенсивностей люмінесценції в смугах ЧВ і ЧН CdS:Cu-монокристалів можна здійснювати вимірювання великих доз електронної радіації ( $1 \div 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ).

Як відомо з літератури, нейтронне опромінення ( $E=2$  МеВ) веде до утворення великих скупчень дефектів з лінійними розмірами поля просторового заряду  $100 - 200 \text{ \AA}$  - кластерів дефектів (КД). За характером впливу на енергетичну структуру зон КД подібні до інших структурних пошкоджень великих розмірів технологічного походження, що створюють гладке випадкове поле, яке веде до плавного викривлення зон.

До доз опромінення  $\Phi=5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  суттєвих змін у спектрах поглинання, екситонних спектрах відбивання і люмінесценції не спостерігалось. При великих дозах ( $\Phi \geq 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ) відзначалось зменшення інтенсивності всіх смуг люмінесценції (різне для кожної спектральної лінії), збільшення напівширини смуг, незначне зміщення максимумів у довгохвильову область. О-люмінесценція повністю зникала. Не спостерігалось різниці в спектрах люмінесценції CdS і CdS:Cu, тоді як до опромінення вона була суттєвою. Такі особливості поведінки люмінесценції в опромінених швидкими нейтронами монокристалах CdS і CdS:Cu пояснюються впливом електричних і пружних полів КД, утворених швидкими нейтронами, на параметри центрів випромінювальної рекомбінації. Зникнення О-люмінесценції підтверджує запропоновану нами модель центрів цієї люмінесценції. КД є хорошими стоками для атомів різних домішок, у тому числі і для атомів кисню, що зменшує концентрацію останніх у матриці кристала і, відповідно, інтенсивність О-люмінесценції. Практично однакова структура і інтенсивність спектрів люмінесценції "чистих" і легованих Cu зразках, опромінених великими дозами швидких нейтронів, свідчить про однаковість дефектного стану їх матриць. Це можна пояснити виходом атомів міді в легованих монокристалах на КД, які є для них ефективними стоками. Це підтверджується також результатами дослідження краю смуги власного поглинання в CdS і CdS:Cu, опромінених нейтронами.

**В четвертому розділі** наведено результати досліджень електрофізичних і оптичних властивостей монокристалів  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  ( $0.1 \leq x < 0.4$ ) і впливу на них структурних та радіаційних дефектів. У літературі практично відсутні відомості про електричні, оптичні та інші фізичні властивості досліджуваних нами тетрарних сполук.

Температурна залежність питомої провідності  $\sigma$  монокристала  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ , виміряна в інтервалі  $200 \div 400 \text{ К}$  описується експоненціальним рівнянням:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/2kT), \quad (1)$$

де  $E$  - термічна енергія активації провідності. Експериментально визначені значення  $E$  становлять: для нелегованих кристалів  $E = (1.4 \pm 0.2) \text{ еВ}$ , для легованих міддю зразків  $E = (1.1 \pm 0.1) \text{ еВ}$ .

Вимірювання термо-ЕРС "чистих" і легованих Cu ( $N_{\text{Cu}} = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) монокристалів виявило, що вони мають р-тип провідності. Одержані нами кое-

фіцієнти термо-ЕРС та темновий питомий опір монокристалів  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  при кімнатній температурі (залежно від складу  $x$ ) подано в таблиці 1.

Таблиця 1. Коефіцієнти термо-ЕРС  $\alpha$  та темновий питомий опір  $\rho$  монокристалів  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$

Монокристал	$\alpha$ , мВ·К <sup>-1</sup>	$\rho$ , Ом·см
$\text{AgGaSe}_2$ ·9 $\text{GeSe}_2$ ( $x=0.12$ )	$0.018 \pm 0.006$	$(1+5) \cdot 10^9$
$\text{AgGaSe}_2$ ·4 $\text{GeSe}_2$ ( $x=0.20$ )	$0.088 \pm 0.012$	$(5+10) \cdot 10^7$
$\text{AgGaSe}_2$ ·3 $\text{GeSe}_2$ ( $x=0.25$ )	-	$(2+3) \cdot 10^7$
$\text{AgGaSe}_2$ ·3 $\text{GeSe}_2$ ·Cu ( $x=0.25$ )	$0.25 \pm 0.01$	$(3+5) \cdot 10^7$

Дірковий тип провідності монокристалів  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ , найбільш ймовірно, зумовлений тим, що стехіометричні вакансії в підретітці срібла є акцепторами. За розрахунками, що добре збігаються з даними рентгеноструктурного аналізу, їх концентрація досягає значення  $\sim 3 \cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$ . Можливо, енергія активації темної провідності  $E=1.4$  еВ визначається термічною енергією іонізації дірок з цих центрів.

Питомий опір зменшується зі збільшенням  $x$  (табл. 1). Легування міддю суттєво не впливає на опір монокристала. Незмінність типу провідності і мала зміна питомого опору досліджуваних монокристалів при легуванні міддю свідчить, що атоми міді, очевидно, виходять на різні стоки (структурні дефекти великих розмірів технологічного походження), якими багаті дані сполуки. Аналогічне явище спостерігалось нами при опроміненні  $\text{CdS}:\text{Cu}$  нейтронами, коли вводяться КД.

Діелектрична проникність  $\epsilon$ , визначена через ємність, становить приблизно 7. Одержане значення  $\epsilon$  вказує на те, що дані кристали є полярними діелектриками, в яких здійснюються два види поляризації: дипольна і електронна. Частково вклад у поляризацію в монокристалах  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  може давати іонна поляризація. Тангенс кута діелектричних втрат  $\text{tg}\delta$  в монокристалах  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  порівняно великий, він має значення, близьке до одиниці. Це можна пояснити нещільністю упаковки, наявністю пустих місць у решітці, неоднорідністю структури.

Оскільки інформацію про дефектний стан напівпровідника та його зонну структуру дає дослідження поглинання на краю смуги фундаментальних переходів, вперше вивчалось поглинання монокристалів  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  в спектральній області  $0.5 \div 0.95$  мкм. Проведені дослідження спектральної залежності  $k$  на краю смуги власного поглинання ( $3 \cdot 10^1 \text{см}^{-1} \leq k \leq 10^3 \text{см}^{-1}$ ) в тетрарних халькогенідних сполуках  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  ( $0.12 \leq x < 0.4$ ) (рис.1)

показали, що ця залежність має такий самий характер, як і в бінарних халькогенідних матеріалах [5].

Поглинання в області (I), в якій спостерігається повільне зростання  $k$  зі збільшенням  $\hbar\omega$ , зумовлене великомасштабними збуреннями потенціального рельєфу кристала, викликаними дефектами великих розмірів. Значне поглинання світла в цій області ( $k=3\div10\text{ см}^{-1}$ ) обмежує практичне використання досліджуваних сполук. Легування міддю ( $N_{\text{Cu}}=10^{19}\text{ см}^{-3}$ ) зменшує коефіцієнт поглинання світла в спектральній області I (рис.1, крива 3). Таке просвітлення монокристалів  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ , що покращує перспективу їх технічного використання, можна, найбільш імовірно, пояснити наступним чином. При легуванні атоми міді осідають на структурних дефектах великих розмірів, відповідальних за поглинання світла в області I, і зменшують поля просторового заряду та деформаційних напруг великомасштабних структурних пошкоджень, що, у свою чергу, зменшує поглинання і розсіювання світла дефектами в цій області спектра.

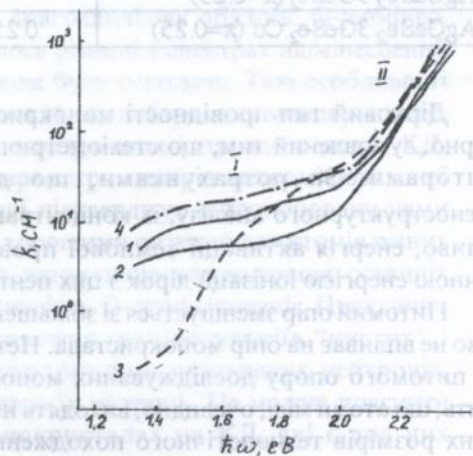


Рис.1. 1 -  $x=0.12$ ; 2 -  $x=0.25$ ; 3 -  $x=0.25$ , легувані  $\text{Cu}$ , ( $N_{\text{Cu}}=10^{19}\text{ см}^{-3}$ ), 4 -  $x=0.12$ , опромінені  $\gamma$ -квантами дозою  $10^{19}\text{ см}^{-2}$ .  $T=300\text{ К}$ .

Друга частина спектрального розподілу поглинання (рис.1, область II) зумовлена переходами між хвостами густини станів, наявність яких викликана існуванням теплового руху атомів (динамічний безпорядок) та точкових заряджених дефектів (статичний безпорядок). Тому в частині II частотна залежність  $k$  має експоненціальний характер:

$$k(\omega) = k_0 \exp\left(-\frac{E_g - \hbar\omega}{\Delta_0}\right), \quad (2)$$

де  $k_0$  - коефіцієнт, який залежить від якості кристала;  
 $E_g$  - константа, близька до ширини забороненої зони;

$\Delta_0$  - характеристична енергія.

Рентгеноструктурні дослідження показали, що в елементарній комірці  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  до 30 % місць (залежно від  $x$ ) не зайняті атомами срібла, тобто ці речовини належать до сполук зі стехіометричними вакансіями. Як відомо, в таких кристалах статичний безпорядок обумовлений ймовірнісним характером розподілу атомів по вільних місцях. Очевидно, саме це є основною причиною розмиття краю смуги власного поглинання в області II. Використовуючи частотні залежності коефіцієнта поглинання на краю смуги власного поглинання при різних температурах, ми експериментально визначили  $\Delta_0$ . Одержане значення  $\Delta_0$  виявилось рівним 0.04 eV для монокристалів з  $x=0.12$  і  $\Delta_0=(0.03 - 0.035)$  eV для  $x=0.25$ , тобто  $\Delta_0$  зменшується зі збільшенням  $x$ , що узгоджується з висновками рентгеноструктурних досліджень: зі збільшенням  $x$  зменшується кількість вільних місць в елементарній комірці, при цьому спостерігається більша однорідність одержаних зразків.  $\Delta_0$  не залежало від температури до  $\sim 480$  K (до цієї температури проводились вимірювання). Це свідчить про домінуючу роль статичного безпорядку у формуванні хвостів густини станів в  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ .

Використовуючи експериментально визначені значення  $\Delta_0$  та  $\varepsilon$ , ми за формулою Бонч-Бруевича оцінили концентрацію заряджених точкових дефектів  $n_i$ , відповідальних за розмиття краю фундаментального поглинання. Наші розрахунки дають  $n_i \approx 10^{20} \text{см}^{-3}$ . Одержане нами значення  $n_i$  дещо менше від того, яке випливає із результатів рентгеноструктурного аналізу для різних значень  $x$ :  $n_p \approx (3 - 7) \cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$ . Можливо, не всі стехіометричні вакансії беруть участь у формуванні хвостів густини станів, відповідальних за область II. Частина стехіометричних вакансій внаслідок флуктуацій їх розподілу формують вакансійні скупчення, які можуть бути, разом із дислокаціями й іншими дефектами великих розмірів, відповідальними за поглинання в частині I спектрального розподілу  $k$  (рис. 1). Крім того, частина стехіометричних вакансій, наприклад, ті, які попадають в поле дефектів великих розмірів, можуть міняти свій зарядовий стан (внаслідок зміни положення рівня Фермі) і бути нейтральними, мало впливаючи на структуру фундаментального поглинання.

Опромінення  $\gamma$ -квантами  $\text{Co}^{60}$  кристалів  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  дозою  $10^{19} \text{см}^{-2}$  практично не впливає на поглинання в області II, за яке відповідальні точкові дефекти, але збільшує коефіцієнт поглинання в білякрайовій області I (рис. 1, крива 4). Подібне явище спостерігалось нами в CdS при опроміненні електронами сильно дефектних кристалів.

Третя частина спектрального розподілу  $k$  знаходиться в області сильного поглинання і зумовлена міжзонними переходами електронів. Для багатьох халькогенідних сполук  $A_2B_6$ , зокрема CdS, в цій області  $k$  має кореневу

залежність від  $\hbar\omega$ . Вимірювання, проведені на тонких кристалах ( $d < 0.1$  мм), дають частотну залежність в цій області таку саму, як і в  $A_2B_6$ , тобто вона має кореневий характер. Це свідчить про те, що в досліджуваних кристалах екстремуми валентної зони і зони провідності знаходяться в одній точці зони Брилюена, біля якої зони сферичні. Ширина забороненої зони  $E_g$ , визначена із залежностей  $k^2(\hbar\omega)$ , для кристалів з різними значеннями  $x$  становить при  $T = 291$  К ( $2.26 \pm 0.02$ ) еВ і практично не залежить від  $x$ . Температурна залежність  $E_g$  при  $T > 77$  К добре описується рівнянням:

$$E_g = E_{g77} - \alpha(T - 77 \text{ К}), \quad (3)$$

де  $E_{g77}$  - ширина забороненої зони при 77 К;

$\alpha$  - коефіцієнт, рівний  $(1.3 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$  еВ/К для нелегованих зразків і

$\alpha = (1.5 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$  еВ/К для легованих кристалів.

Оскільки одержане нами значення  $E_g$  відрізняється від літературних даних [1], ми дослідили спектральний розподіл фотопровідності монокристалів  $Ag_{0.12}Ga_{0.12}Ge_{0.88}Se_2$  при кімнатній температурі. Сполуки  $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$  малофоточутливі, фоточутливість в області максимуму ( $\lambda = 0.55$  мкм) не перевищує значення  $S^* = 10^{-6} \div 10^{-5}$  А·см<sup>2</sup>/В·Вт. Спектральний розподіл фотопровідності складається з області власної фотопровідності з максимумом при  $\lambda = 0.55$  мкм ( $\hbar\omega = 2.25$  еВ), що добре узгоджується із шириною забороненої зони монокристала  $Ag_{0.12}Ga_{0.12}Ge_{0.88}Se_2$  при кімнатній температурі, і домішкової області, яка простягається до  $\lambda \approx 0.95$  мкм ( $\hbar\omega \approx 1.38$  еВ). Домішкова фоточутливість зумовлена фотозбудженням носіїв з локалізованих станів у забороненій зоні.

Монокристали  $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$  є широкозонними і високоомними напівпровідниками р-типу провідності, отже рівень Фермі знаходиться в них у нижній половині забороненої зони поблизу її середини. Тому енергетичні стани, які можуть бути присутні у верхній половині забороненої зони, не зайняті електронами, що утруднює їх спостереження. На ці енергетичні стани можуть здійснюватись фотопереходи електронів з валентної зони, що проявляється в домішковому поглинанні і фотопровідності. Мала фоточутливість кристалів  $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$ , очевидно, зумовлена великою концентрацією і широким енергетичним спектром дефектних станів у забороненій зоні, які можуть виконувати роль центрів безвипромінювальної рекомбінації, про що свідчить відсутність люмінесценції в досліджуваних кристалах.

Оцінено променеву міцність  $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$ . Запропоновано модель, яка пояснює руйнування кристалів лазерним випромінюванням.

## ВИСНОВКИ

1. Розроблено технологічні умови одержання великих ( $9 \times 9 \times 40$  мм<sup>3</sup>) однорідних кристалів  $\gamma$ -фази системи  $\text{AgGaSe}_2 - \text{GeSe}_2$ .

2. Встановлено основні фізичні параметри тетраїчних фаз  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  ( $0.1 \leq x \leq 0.4$ ). Монокристали вказаних фаз належать до прямозонних напівпровідників р-типу провідності із шириною забороненої зони  $E_g = (2.49 - 1.3 \cdot 10^{-3}(T - 77 \text{ K}))$  eV, яка практично не залежить від значення  $x$ .

3. Досліджено вплив технічно важливої домішки міді, лазерного опромінення і опромінення  $\gamma$ -квантами  $\text{Co}^{60}$  на електричні та оптичні властивості монокристалів  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ . Легування міддю зменшує приблизно на порядок коефіцієнт поглинання сполуки в області вікна пропускання ( $0.55 \text{ мкм} \leq \lambda \leq 15.5 \text{ мкм}$ ). Запропоновано модель механізму взаємодії структурних дефектів з атомами легуючих домішок і радіаційними дефектами.

4. Уточнено основні стадії високотемпературного ( $T > 350 \text{ K}$ ) відпалу і перебудови в монокристалах  $\text{CdS}$  радіаційних дефектів, відповідальних за зелену люмінесценцію.

5. На основі дослідження дозових залежностей інтенсивності оранжевої люмінесценції ( $\lambda_m = 605 \text{ нм}$ ) в спеціально не легованих і легованих міддю монокристалах  $\text{CdS}$  при електронному опроміненні запропоновано модель О-центрів. До їх складу входять міжвузлові атоми кадмію та атоми кисню.

6. Запропоновано радіаційну технологію збільшення квантового виходу люмінесценції в червоній області спектра ( $\lambda_m = 720 \text{ нм}$ ) в монокристалах  $\text{CdS}:\text{Cu}$ . Розроблено модель механізму взаємодії радіаційних дефектів з атомами міді, які входять до складу випромінювальних центрів.

7. Досліджено вплив дефектів великих розмірів, які вводяться в монокристали  $\text{CdS}$  при нейтронному опроміненні, на параметри центрів випромінювальної рекомбінації.

СПИСОК ОСНОВНИХ ДРУКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ  
ДИСЕРТАЦІЇ:

1. Олексюк І.Д., Давидюк Г.Е., Богданюк Н.С., Божко В.В., Шаварова А.П., Горгут Г.П. Получение и свойства монокристалла  $\text{Ag}_{0.12}\text{Ga}_{0.12}\text{Ge}_{0.88}\text{Se}_2$  // Изв.РАН. Неорганические материалы.-1993.-Т.29, №5.-С.617-619.

2. Давидюк Г.Е., Богданюк Н.С., Шаварова А.П. Дозовая зависимость интенсивности зеленой люминесценции монокристаллов сульфида кадмия при облучении электронами с  $E = 1.2 \text{ МэВ}$  // ФТП.-1994.-Т.28, в.11.-С.2056-2061.

3. Богданюк Н.С., Давидюк Г.Е., Шаварова А.П. Отжиг центров зеленой люминесценции сульфида кадмия // ФТП.-1995.-Т.29, в.2.-С.201-208.
4. Богданюк Н.С., Давидюк Г.Е., Шаварова А.П. Центры красной люминесценции в монокристаллах CdS и CdS:Cu и их преобразование при электронном облучении // ФТП.-1995.-Т.29, в.2.-С.357-361.
5. Давидюк Г.Е., Манжара В.С., Богданюк Н.С., Шаварова А.П., Булатецкий В.В. Влияние нейтронного облучения на спектры люминесценции монокристаллов сульфида кадмия // Изв.РАН. Неорганические материалы.-1997.-Т.33, №1.-С.20-22.
6. Давидюк Г.Е., Манжара В.С., Богданюк Н.С., Шаварова А.П., Булатецкий В.В. Влияние электронной и нейтронной радиации на спектры оранжевой люминесценции специально не легированных и легированных медью монокристаллов сульфида кадмия // ФТП.-1997.-Т.31, в.4.-С.390-392.
7. Давидюк Г.Е., Богданюк М.С., Шаварова Г.П. Люмінесценція монокристалів CdS, опромінених швидкими нейтронами реактора // Наукові нотатки (серія фізико-математична). - Вип.другий.-Луцьк: Луцький індустріальний інститут, 1994.-С.82-90.
8. Давидюк Г.Е., Божко В.В., Богданюк М.С., Шаварова Г.П. Вплив структурних дефектів радіаційного походження на оптичні та електричні властивості монокристалів сульфід кадмію // Науковий вісник ВДУ (фізичні, хімічні, математичні науки, інформатика).-Луцьк: Волинський державний університет ім. Лесі Українки.-1997.-№4.-С.4-8.
9. Халькогенідні і галогенідні напівпровідникові фази в системах  $Me^I(Me^{II}, Me^{III})-V^{VI}-X(G)$  /Олексеюк І.Д., Парасюк О.В., Горгут Г.П., Піскач Л.В., Гуляк О.В., Кадикало Е.М., Шаварова Г.П., Федонюк А.А., Змій О.Ф., Олексеюк С.Т., Сиса Л.В., Давидюк Г.Е., Богданюк М.С., Падалко А.М., Пирого С.А.; Волин. держ. ун-т.-Луцьк, 1995.-209 с.-Укр.- Деп. в ДНТБ України 28.02.95, №540 - Ук 95.
10. Давидюк Г.Е., Богданюк Н.С., Змій О.Ф., Шаварова А.П., Божко В.В. Образование радиационных дефектов в сильнолегированных монокристаллах сульфида кадмия //Луц. гос. пед. ин-т.-Луцк, 1992.-9 с. - Деп. в УкрИНТЭИ 10.07.92 г., № 1055-Ук92.
11. Олексеюк И.Д., Давидюк Г.Е., Богданюк Н.С., Шаварова А.П., Божко В.В., Горгут Г.П., Ломзин А.Ф., Змій О.Ф. Получение и свойства монокристаллов  $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$  ( $0.1 \leq x \leq 0.4$ ) //Луц. гос. пед. ин-т.-Луцк, 1992.-14 с. - Деп. в УкрИНТЭИ 20.10.92 г., № 1699-Ук92.
12. Олексеюк И.Д., Давидюк Г.Е., Божко В.В., Богданюк Н.С., Шаварова А.П., Горгут Г.П., Федосов С.А. Оптические и фотоэлектрические свойства монокристаллов  $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$  ( $x=0,12-0,25$ ) //Луц. гос. пед. ин-т.-Луцк, 1993.-11 с. - Деп. в ДНТБ України 04.08.93 р., № 1660-Ук93.
13. Давидюк Г.Е., Богданюк М.С., Шаварова Г.П. Дозові залежності основних смуг люмінесценції сульфід кадмію при опроміненні швидкими

електронами // Волин. держ. ун-т.-Луцьк, 1993.-18 с. - Деп.в.ДНТБ України 25.01.94, №185 - Ук 94.

14. Давидюк Г.Є., Богданюк М.С., Шаварова Г.П. Відпал і перебудова центрів зеленої люмінесценції в електронно опромінених з  $E=1,2$  МеВ монокристалів сульфиду кадмію // Волин. держ. ун-т.-Луцьк, 1994.-19 с. - Деп. в. ДНТБ України 07.02.94, № 244 - Ук 94.

15. Олексеюк І.Д., Давидюк Г.Є., Булатецький В.В., Шаварова Г.П., Федосов С.А., Горгут Г.П. Вплив  $\gamma$ -радіації на оптичні властивості твердих розчинів  $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$  ( $0.12 \leq x \leq 0.4$ ) // Матеріали XI наукової конференції професорсько-викладацького складу та студентів університету.- Серія фізична.- Луцьк: Волин. держ. ун-т.- 1994.-С. 18.

16. Шаварова Г.П., Давидюк Г.Є., Богданюк М.С. Природа центрів швидкої рекомбінації в опромінених електронами з  $E=1,2$  МеВ монокристалах сульфиду кадмію // Матеріали 41 наукової конференції професорсько-викладацького складу та студентів університету.- Серія фізична.- Луцьк: Волин. держ. ун-т.-1995.-С. 3-5.

17. Богданюк М.С., Давидюк Г.Є., Шаварова Г.П., Хіврич В.І. Екситонна люмінесценція монокристалів CdS, опромінених електронами та нейтронами // Матеріали 41 наукової конференції професорсько-викладацького складу та студентів університету.- Серія фізична.- Луцьк: Волин. держ. ун-т.-1995.-С. 5-7.

18. Шаварова Г.П., Джам О.А., Горгут Г.П., Вовк П.В. Оптичні і електричні властивості монокристалів  $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$  ( $x=0.25$ ), легованих міддю // Матеріали XLII наукової конференції професорсько-викладацького складу та студентів Волинського державного університету ім. Лесі Українки.-Ч. I.-Луцьк: Волин. держ. ун-т.-1996.-С. 57-58.

19. Bogdanyuk N.S., Davidiyuk G.E. and Shavarova A.P. Transformation of the red luminescence centers in CdS and CdS:Cu single crystals induced by electron bombardement // Proc. IV-th NEXUSPAN Workshop on Sensors for Control of Irradiation.- Odessa (Ukraine).- 1997.- P. 52-53.

### Список цитованої літератури

1. Бадиков В.В., Тюлюпа А.Г., Шевырдяева Г.С., Шеина С.Г. Твердые растворы в системах  $AgGaS_2 - GeS_2$ ,  $AgGaSe_2 - GeSe_2$  // Неорганические материалы.-1991.- №2.-С. 248-251.

2. Эмиров Ю.Н., Остапенко С.С., Ризиханов М.А., Шейнкман М.К. Структура центров оранжевого свечения в сульфиде кадмия // ФТП.-1982.-Т.16, в.8.-С.1371-1376.

3. Ермолович И.Б., Матвиевская И.Г., Пекарь Г.С., Шейнкман М.К. Люминесценция монокристаллов CdS, легированных различными донорами и акцепторами // УФЖ-1973.-Т.18, № 5.-С.733-741.

4. Цмоць В.М., Давидюк Г.Є., Богданюк Н.С. и др. Перестройка дефектов в облученных быстрыми электронами монокристаллах сульфида

кадмия // Изв. вузов. Физика.- 1988.-№5.- С.5-9.

5. Кочелап В.А., Кулиш Н.Р., Лисиця М.П. и др. Влияние частоты управляющего излучения на параметры оптических ключей на основе эффекта насыщения поглощения //УФЖ. - 1990. - Т.35. - №9. - С. 1319-1330.

Шаварова Г.П. Вплив дефектів структури на електричні і оптичні властивості монокристалів  $CdS$  та  $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$ .-Рукопис.

Дисертація на здобуття вченого ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 - фізика напівпровідників і діелектриків.- Волинський державний університет ім.Леси Українки, Луцьк, 1997.

Дисертацію присвячено вивченню фізичних властивостей нелінійної сполуки  $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$  ( $0.1 \leq x \leq 0.4$ ) та побудові моделей механізму взаємодії структурних дефектів з атомами легуючої домішки міді та радіаційними дефектами в монокристалах  $CdS$  та  $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$ . Удосконалено технологію вирощування монокристалів  $\gamma$ -фази системи  $AgGaSe_2 - GeSe_2$ , показано, що легування міддю зменшує коефіцієнт поглинання цих кристалів в області вікна прозорості. Встановлено їх основні оптичні та електрофізичні параметри, залежність останніх від компонентного складу та зовнішніх факторів (опромінення  $\gamma$ -квантами). Уточнено стадії високотемпературного відпалу радіаційних дефектів, відповідальних за зелену люмінесценцію в монокристалах  $CdS$ . Запропоновано радіаційну технологію збільшення квантового виходу люмінесценції у видимій червоній області спектра. Досліджено вплив структурних дефектів великих розмірів на оптично активні центри в  $CdS$  та  $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$ .

Ключові слова: халькогеніди, тетрарні сполуки, сульфід кадмію, дефекти, опромінення, провідність, коефіцієнт поглинання, люмінесценція.

Шаварова А.П. Влияние дефектов структуры на электрические и оптические свойства монокристаллов  $CdS$  и  $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$ .-Рукопись.

Дисертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 - физика полупроводников и диэлектриков.- Волинский государственный университет им.Леси Украинки, Луцк, 1997.

Дисертация посвящена изучению физических свойств нелинейного соединения  $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$  ( $0.1 \leq x \leq 0.4$ ) и построению моделей механизма взаимодействия структурных дефектов с атомами легирующей примеси меди и радиационными дефектами в монокристаллах  $CdS$  и  $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$ . Усовершенствована технология выращивания монокристаллов  $\gamma$ -фазы системы  $AgGaSe_2 - GeSe_2$ , показано, что легирование медью уменьшает коэффициент поглощения этих кристаллов в области окна пропускания. Установлены их основные оптические и электрофизические параметры, зависимость последних от компонентного состава и внешних факторов

(облучения  $\gamma$ -квантами). Уточнены стадии высокотемпературного отжига радиационных дефектов, ответственных за зеленую люминесценцию в монокристаллах CdS. Предложена радиационная технология повышения квантового выхода люминесценции в видимой красной области спектра. Исследовано влияние крупномасштабных структурных дефектов на оптически активные центры в CdS и  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ .

Ключевые слова: халькогениды, тетрарные соединения, сульфид кадмия, дефекты, облучение, проводимость, коэффициент поглощения, люминесценция.

Shavarova A.P. Influence of structure defects on electrical and optical properties of CdS and  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  single crystals.- Manuscript.

Thesis for Candidate of science degree by speciality 01.04.10-physics of semiconductors and dielectrics.- Lesya Ukrainka Volyn State University, Lutsk, 1997.

The dissertation is devoted to the investigation of the physical properties of the unlinear compound  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  ( $0.1 \leq x \leq 0.4$ ) and to the working out the models for the interaction mechanism of structure defects with the dopant atoms and radiation-induced defects in CdS and  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  single crystals. The method for obtaining single crystals of the  $\gamma$ -phase of the  $\text{AgGaSe}_2$  -  $\text{GeSe}_2$  system was improved. It was shown that doping with copper decreases the absorption coefficient in the region of the transparency window. The main optical and electrophysical properties of  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  single crystals and their dependence on the composition and external agents ( $\gamma$ -irradiation) were established. The stages of the high-temperature annealing of the radiation-induced defects, responsible for the green luminescence in CdS single crystals were adjusted. The radiation technology for increasing of the red-luminescence quantum output was suggested. The effect of the large structure defects on the optical centers in CdS and  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  single crystals was investigated.

Key words: chalcogenides, quaternary compounds, cadmium sulfide, defects, irradiation, conductivity, absorption coefficient, luminescence.

430839

AB 39.061  
**AB 39.061**

Підписано до друку 20.11.97р. Тираж 100 прим. Зам. № 156 Безплатно. Замовне.  
Вдруковано на "RISO" МП "ЦБС"Луцьк, Кременецька 38, т.(03322) 4-57-58