

# ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕДИ

*Л. А. Сайпулаева<sup>a\*</sup>, Ф. С. Габиров<sup>a</sup>, Н. В. Мельникова<sup>b\*\*</sup>, А. Г. Алибеков<sup>a</sup>,  
О. Л. Хейфец<sup>b</sup>, А. Н. Бабушкин<sup>b</sup>, К. В. Курочка<sup>b</sup>*

<sup>a</sup>Институт физики Дагестанского научного центра им. Х. И. Амирханова Российской академии наук  
367025, Мачачкала, Россия

<sup>b</sup>Уральский федеральный университет, Институт естественных наук  
620000, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 2 апреля 2012 г.

Представлены результаты исследований и анализа электрофизических и фотоэлектрических свойств сложных халькогенидов меди, а именно,  $\text{CuSnAsSe}_3$ , проявляющего сегнетоэлектрические свойства, и  $\text{CuInAsS}_3$ , обладающего ионной проводимостью. Установлены спектральные и температурные области фоточувствительности кристаллов. Из анализа кривых термостимулированной проводимости в  $\text{CuInAsS}_3$  оценены величины глубины залегания центров захвата носителей, проявляющихся в условиях термической активации.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Халькогениды меди  $\text{ABCD}_3$  ( $A = \text{Cu}$ ;  $B = \text{Sn}$ ,  $\text{In}$ ;  $C = \text{As}$ ;  $D = \text{S}$ ,  $\text{Se}$ ) являются новыми объектами исследования. Соединения обладают интересными физическими свойствами: сегнетоэлектрическими, пьезоэлектрическими, фотоэлектрическими, оптическими [1–4] и являются на данный момент малоизученными. В частности, остаются неразрешенными такие аспекты свойств этих материалов, как спектральные области фоточувствительности, особенности проявления реализуемых в них дефектных состояний на спектрах в условиях оптического и термического возбуждения, природа и энергетические параметры уровней соответствующих локальных центров. Поэтому задачи, связанные с установлением причин проявления перечисленных выше особенностей, в комплексе с изучением электрических свойств, являются актуальными.

В данной работе представлены результаты первых исследований фото- и термоактивационных явлений (спектров фотопроводимости (ФП)), термостимулированной проводимости (ТСП), оптиче-

ского гашения фототока (ОГФ) в  $\text{CuSnAsSe}_3$  и  $\text{CuInAsS}_3$ . Приведен также ряд результатов исследований температурных зависимостей электропроводности и диэлектрической проницаемости.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез материалов осуществлялся сплавлением исходных (не ниже ОСЧ) компонент в кварцевых контейнерах с остаточным давлением  $10^{-4}$  Па, заполненных сверхчистым аргоном до  $0.5 \cdot 10^5$  Па, из которых кислород удален с помощью отжига с титановой губкой в режиме ступенчатого нагрева. Максимальная температура синтеза составила 1323 К. Для получения однородных по составу кристаллов проводился гомогенизирующий отжиг слитков при  $T = 1163$  К. Рентгенографическая аттестация синтезированных соединений проводилась на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-3 и Shimadzu XRD 6000 (монохроматическое излучение  $K_\alpha$  на Cu). На дифрактограмме  $\text{CuInAsS}_3$  присутствует серия линий структуры халькопирита, соединение  $\text{CuSnAsSe}_3$  проиндексировано в моноклинной сингонии. Параметры решеток исследованных соединений представлены в таблице.

\*E-mail: l.saypulaeva@gmail.com

\*\*E-mail: nvm.melnikova@gmail.com

**Таблица.** Параметры решетки, электропроводность и диэлектрическая проницаемость  $\text{CuSnAsSe}_3$  и  $\text{CuInAsS}_3$

Соединение	Сингония и параметры решетки, нм	$\sigma$ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ( $T = 300 \text{ К}$ , $f = 10 \text{ кГц}$ )	$\epsilon$ ( $T = 300 \text{ К}$ , $f = 10 \text{ кГц}$ )
$\text{CuInAsS}_3$	тетрагональная, $a = 0.55184$ , $c = 1.10845$	$10^{-5}$	40
$\text{CuSnAsSe}_3$	моноклинная, $a = 0.5098$ , $b = 0.8617$ , $c = 0.7139$ , $\beta = 94.130^\circ$	$1.6 \cdot 10^{-2}$	300

Исследуемые в экспериментах образцы изготавливались из отдельных участков слитков. Контакты к образцам были получены нанесением индия на свежие сколы от моноблока, подвергнутого предварительно механической шлифовке и полировке.

Электрические свойства в области температур 78–400 К исследовались методом импедансной спектроскопии с помощью установки Solartron FRA 1174 и измерителя-анализатора импеданса RCL-2000 в области частот 10–200 кГц. Оценка электронной и ионной компонент проводимости в соединении  $\text{CuInAsS}_3$  проводилась с помощью поляризационного метода Вагнера.

Исследования проводились в интервале температур 78–400 К с помощью автономного криостата замкнутого цикла с двухступенчатым криогенным рефрижератором DE-204SL, основанным на цикле Гиффорда–МакМагона, с использованием гелиевого водоохлаждаемого компрессора. Для предохранения исследуемого образца от окисления и уменьшения выхода летучих компонентов из объема образцов осуществлялась вакуумная откачка полости криостата до давления  $10^{-2}$  Па и для улучшения теплообмена и повышения однородности температурного поля рабочая зона заполнялась гелием. Система контроля температуры включала датчики температуры криоохладителя и образца. Точность измерения температур 0.2 К.

Низкотемпературные ( $T = 90 \text{ К}$ ) измерения спектров ФП в диапазоне  $h\nu = 0.4\text{--}1.8 \text{ эВ}$  выполня-

лись методом модуляции падающего на образец излучения при напряжениях из области линейности вольт-амперной характеристики темного тока. Отдельные измерения спектров ФП были выполнены в условиях комбинированного возбуждения образцов последовательным примесным светом и стационарным светом от галогенной лампы (ГЛ).

Спектр ОГФ в  $\text{CuInAsS}_3$  при  $T = 90 \text{ К}$  измерялся в режиме постоянного тока и уровне фототока  $I_{ft} = 1.5 \cdot 10^{-8} \text{ А}$ , возбуждаемого излучением от ГЛ.

При изучении уровней локальных центров, реализуемых в исследуемых соединениях, использовался метод термостимулированной проводимости (ТСП) [5, 6]. Образец при низкой температуре ( $T = 90 \text{ К}$ ) возбуждался светом от ГЛ или лампы накаливания, под влиянием которого «ловушечные» центры переходили в неравновесное состояние. Затем образец нагревался с постоянной скоростью и регистрировалось изменение его проводимости. Сравнение результатов таких измерений и изменений без предварительного возбуждения образца позволяет обнаружить на кривой проводимости  $I_{tsp} \sim f(T)$  пики, а при наложении нескольких пиков — широкие полосы, связанные с опустошением ловушечных центров.

Для выделения отдельных элементарных полос на кривой ТСП применялся метод термоочистки [7].

Энергетические глубины  $E_t$  залегания уровней определялись по начальному наклону кривых зависимостей  $I_{tsp} = \text{const} \cdot \exp(-E_t/kT)$  [7], полученных при анализе исходной кривой ТСП.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Электрические свойства $\text{CuSnAsSe}_3$ и $\text{CuInAsS}_3$

Удельное сопротивление материалов, оцененное из измерений на постоянном токе при комнатной температуре, составило  $\rho \approx 10^1\text{--}10^2 \text{ Ом}\cdot\text{м}$  для  $\text{CuSnAsSe}_3$ ,  $\rho \approx 10^2 \text{ Ом}\cdot\text{м}$  для  $\text{CuInAsS}_3$ . При исследовании электрических свойств высокоомных материалов существенное влияние на экспериментальные результаты оказывают процессы, связанные с блокированием носителей заряда на электродах, образованием и релаксацией объемных зарядов и приводящие к искажению величины измеряемых электрических характеристик. Метод импедансной спектроскопии позволяет выделить вклад электродных процессов в электропроводность. Анализ полученных результатов позволил выявить области частот, характеризующие объемные свойства образцов. Ча-

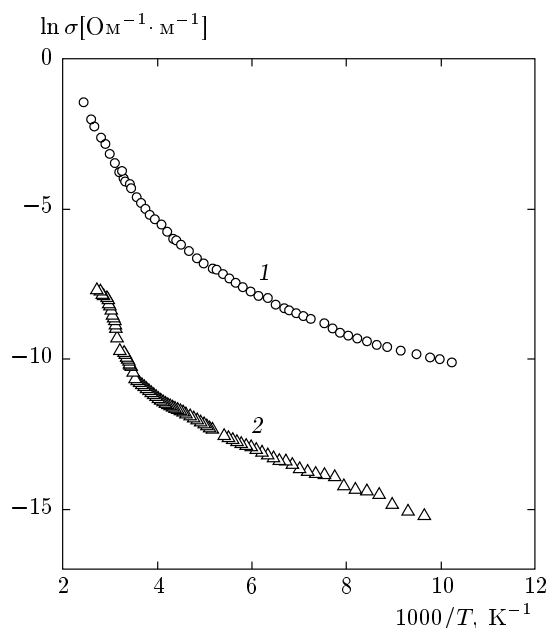


Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводности  $\text{CuSnAsSe}_3$  (1) и  $\text{CuInAsS}_3$  (2)

стотные зависимости импеданса и адмиттанса характеризуются присутствием двух хорошо разделяющихся частей: высокочастотной и низкочастотной. Высокочастотные части годографов импеданса аппроксимируются дугами полуокружностей, проходящих через начало координат, и характеризуют свойства образца, низкочастотные характеризуют влияние электродного импеданса. Граничные частоты ( $f_{gr}$ ), в окрестности которых наблюдается переход от низкочастотной ветви к высокочастотной, с уменьшением температуры уменьшаются, а радиусы окружностей растут. При фиксированных частотах  $f$  переменного напряжения, принадлежащих области частот  $f > f_{gr}$ , где отсутствует дисперсия диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь, где влиянием электродных процессов можно пренебречь, изучены температурные зависимости импеданса, электропроводности и диэлектрической проницаемости.

Температурные зависимости удельной электропроводности и диэлектрической проницаемости соединений  $\text{CuSnAsSe}_3$  и  $\text{CuInAsS}_3$ , измеренные в области  $f > f_{gr}$ , представлены на рис. 1, 2. На температурной зависимости диэлектрической проницаемости  $\text{CuSnAsSe}_3$  наблюдался максимум ( $\epsilon_{max} = 330$ ) при  $T = 220$  К (рис. 2). Анализ температурных зависимостей электропроводности и диэлектрической проницаемости, а также большие значения ди-

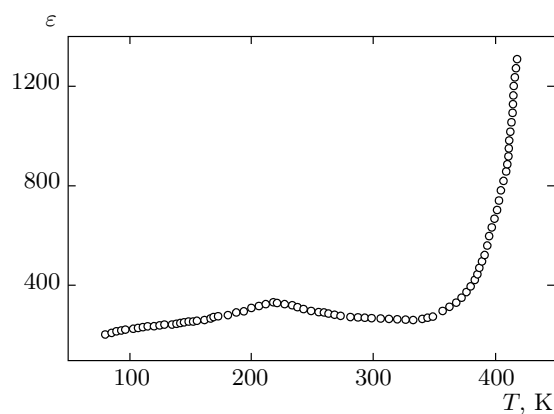


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\text{CuSnAsSe}_3$

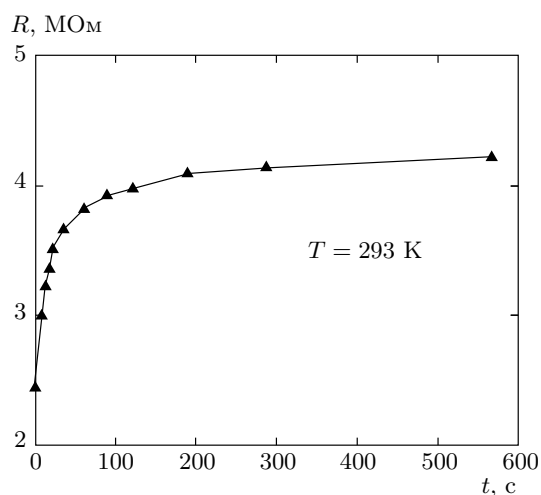


Рис. 3. Зависимость электросопротивления  $\text{CuInAsS}_3$  от времени при постоянной разности потенциалов на ячейке

электрической проницаемости позволяют говорить о проявлении в  $\text{CuSnAsSe}_3$  сегнетоэлектрических свойств. Быстрый рост диэлектрической проницаемости при увеличении температуры свыше 250 К в соединении  $\text{CuInAsS}_3$ , изменение значения энергии активации электропроводности свыше 250 К (рис. 1, кривая 2), а также наблюдаемая зависимость электросопротивления от времени при приложении постоянной разности потенциалов к ячейке с двумя блокирующими ионный компонент электродами (рис. 3) являются типичными для ионных и электронно-ионных проводников.

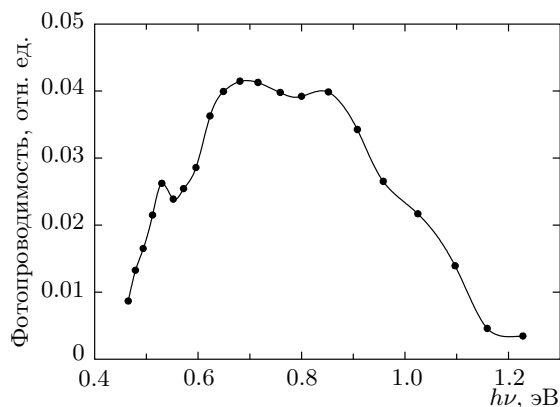


Рис. 4. Спектральное распределение ФП при  $T = 90$  К в  $\text{CuSnAsSe}_3$  (образец № 1). Охлаждение в темноте

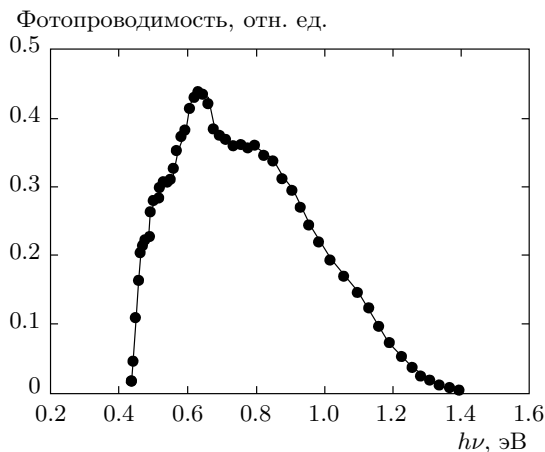


Рис. 5. Спектральное распределение ФП при  $T = 90$  К в  $\text{CuSnAsSe}_3$  (образец № 2). Охлаждение в темноте

### 3.2. Фотоэлектрические свойства соединений $\text{CuSnAsSe}_3$ и $\text{CuInAsS}_3$

#### Соединение $\text{CuSnAsSe}_3$

На рис. 4 и 5 представлены спектры ФП при  $T = 90$  К в двух образцах, изготовленных из одного и того же монокристалла  $\text{CuSnAsSe}_3$ . На рисунках видно, что в области энергий возбуждающего излучения  $h\nu \approx 0.4\text{--}1.4$  эВ спектральное распределение ФП носит сложный характер. На спектре образца № 1 наблюдались ряд полос с максимумами  $h\nu_m \approx 0.53, 0.69, 0.84$  эВ и структура вблизи  $h\nu \approx 0.98$  эВ (рис. 4). На спектре образца № 2 полосы ФП менее разрешены (рис. 5), что указывает на неравномерность распределения соответ-

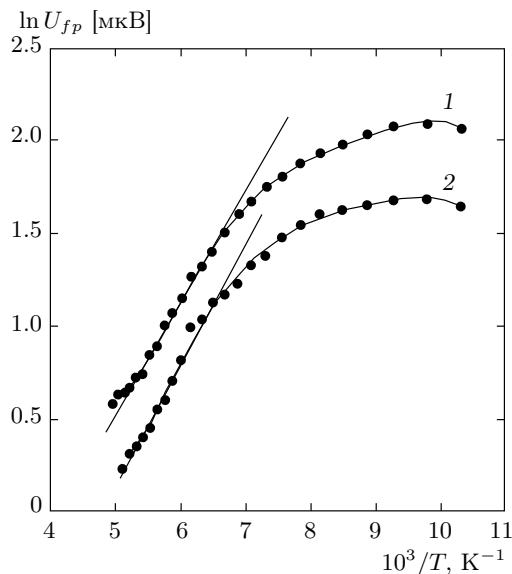


Рис. 6. Температурная зависимость ФП, возбуждаемой энергиями фотонов  $h\nu = 0.649$  эВ (кривая 1) и  $h\nu = 0.759$  эВ (кривая 2) из области фоточувствительности  $\text{CuSnAsSe}_3$  (образец № 1),  $E_a = 0.12$  эВ

ствующих локальных центров в исходном кристалле  $\text{CuSnAsSe}_3$ .

Наблюдение серии полос на спектральном распределении ФП  $\text{CuSnAsSe}_3$  в области фоточувствительности  $h\nu \approx 0.4\text{--}1.4$  эВ свидетельствует о реализации в кристалле серии глубоких центров, проявляющих при  $T = 90$  К оптическую активность. Полагаем, что в роли этих центров могут выступать структурные дефекты кристалла типа вакансий, а также комплексы отдельных компонент.

Для установления термической стабильности центров, ответственных за полосы на спектрах, в частности, полосы  $h\nu_m \approx 0.69$  эВ (рис. 4), исследовались температурные зависимости ФП при энергиях возбуждающих фотонов  $h\nu \approx 0.649, 0.759$  эВ из областей на возрастающем и убывающем крыльях полосы  $h\nu_m \approx 0.69$  эВ (рис. 6, кривые 1, 2). Из рисунка следует, что с ростом температуры сигналы ФП из области полосы  $h\nu_m \approx 0.69$  эВ постепенно уменьшаются и при температурах  $T > 200$  К кристалл  $\text{CuSnAsSe}_3$  становится нефоточувствительным. Энергия активации гашения, оцененная по линейным участкам зависимости  $\ln U_{fp} \propto f(10^3/T)$ , в обоих случаях составляла  $E_a \approx 0.125$  эВ.

Наблюдаемое падение ФП в  $\text{CuSnAsSe}_3$  с ростом температуры, скорее всего, обусловлено термическим опустошением уровней соответствующих

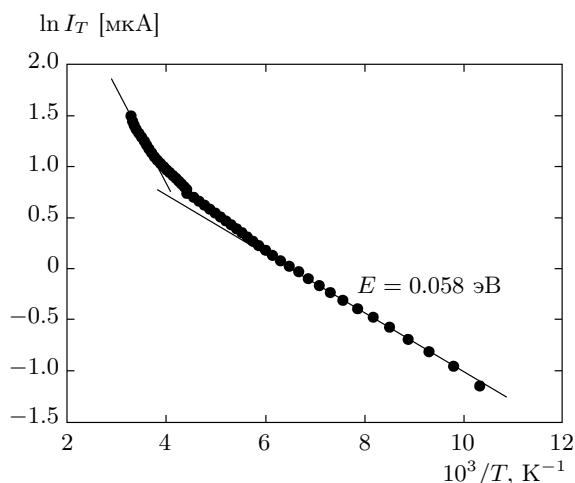


Рис. 7. Температурная зависимость темнового тока в  $\text{CuSnAsSe}_3$  (образец № 1)

центров носителями, захваченными в процессе охлаждения до  $T = 90$  К, и переходом образца в состояние с высокой проводимостью. Действительно, измерения показали, что исследуемый образец  $\text{CuSnAsSe}_3$  (№ 1) после охлаждения в темноте при  $T = 90$  К, при которой происходит замораживание носителей на центрах, имел удельное сопротивление  $\rho \approx 5.4 \cdot 10^6$  Ом·м, тогда как уже при  $T = 202$  К, когда кристалл становился нефоточувствительным,  $\rho \approx 4.7 \cdot 10^2$  Ом·м. Последующее повышение температуры до  $T = 295$  К приводило к дальнейшему понижению удельного сопротивления до  $6.4 \cdot 10^1$  Ом·м, что почти на пять порядков меньше по сравнению с  $\rho$  при  $T = 90$  К.

Таким образом, переход кристалла  $\text{CuSnAsSe}_3$  в низкоомное состояние с ростом температуры является одной из причин потери его фоточувствительности и невозможности проведения измерений ФП при  $T > 200$  К.

Температурная зависимость темнового тока  $\text{CuSnAsSe}_3$  в интервале  $T = 90$ – $300$  К носит активационный характер (рис. 7). Следует отметить, что увеличение температуры образца, приведшее к падению сигналов ФП из областей наблюдения полос на спектре, сопровождалось возрастанием темнового тока  $I_T$  в интервале  $T = 90$ – $300$  К (рис. 7). При этом в области  $T = 90$ – $166$  К на зависимости  $\ln I_T \propto f(10^3/T)$  наблюдался участок линейного роста тока с энергией активации  $E_a \approx 0.06$  эВ. Последующий рост температуры приводил к увеличению скорости возрастания  $I_T$  и увеличению энергии активации ( $E_a \approx 0.17$  эВ)

(рис. 7). Полагаем, что темновой ток обусловлен дырками, термически возбуждаемыми из акцепторных центров, которые расположены на  $0.06$ – $0.2$  эВ выше потолка валентной зоны.

Гашение фотосигнала, связанного с центрами, ответственными за спектры ФП в  $\text{CuSnAsSe}_3$ , с ростом температуры является, возможно, следствием реализации и другого механизма. В частности, им может быть термически стимулированный распад оптически активных комплексов, формирующихся в процессе охлаждения образцов, с генерацией свободных носителей.

Как и в полупроводниках не с очень высоким сопротивлением (менее  $10^3$  Ом·м) [8], проведение измерений спектров ТСП в  $\text{CuSnAsSe}_3$  ( $\rho \approx 10^1$ – $10^2$  Ом·м) было затруднено из-за высокого уровня темнового тока. Поэтому изучение особенностей проявления дефектных состояний в условиях термической их активации не представлялось возможным.

Таким образом, в поведении фотоэлектрических и электрических свойств материала  $\text{CuSnAsSe}_3$  выявлена корреляция в исследованной области температур. Установлено, что при комнатной температуре кристалл не обнаруживает фоточувствительность в области  $h\nu = 0.4$ – $1.5$  эВ и слабо реагирует на возбуждение интегральным светом. Предварительное освещение образца после охлаждения в темноте интегральным светом или светом от галогеновой лампы не приводило к наблюдению индуцированной неравновесной фотопроводимости, т. е. к неравновесному заполнению дефектных состояний, что позволяет предположить, что дефектные состояния, ответственные за спектральное распределение фотопроводимости, в процессе охлаждения находятся в заполненном носителями состоянии. Характер изменения фоточувствительности с изменением температуры может определяться эффектами, связанными с поляризацией, и сегнетоэлектрическими свойствами материала.

#### Соединение $\text{CuInAsS}_3$

Как упоминалось ранее, кристаллы  $\text{CuInAsS}_3$  характеризовались более высокими удельными сопротивлениями ( $\rho \geq 10^6$  Ом·м при  $T = 295$  К), что позволяло проводить фотоэлектрические измерения в широком температурном интервале ( $T = 90$ – $300$  К). Результаты комплекса фото- и термоактивационных исследований (ФП, ТСТ, ОГФ и  $I_T \propto f(T)$ ) представлены ниже. Измерения проводились, как и в случае  $\text{CuSnAsSe}_3$ , на двух образцах (№ 1, № 2), изготовленных из одного моноблока.

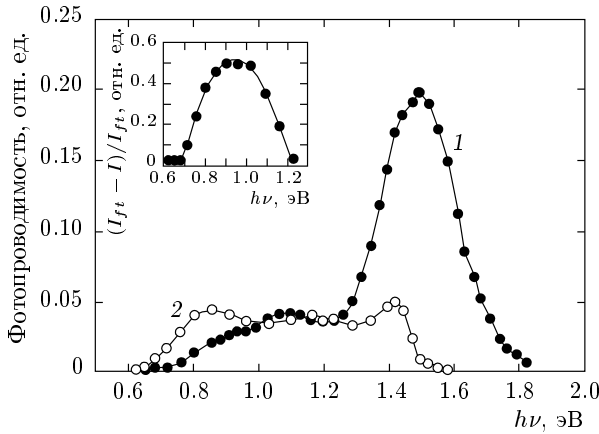


Рис. 8. Спектры ФП в  $\text{CuInAsS}_3$  (образец № 1) при  $T = 295$  К (кривая 1) и при  $T = 96$  К (кривая 2). Спектр 2 измерен в присутствии постоянной подсветки от ГЛ. На вставке — спектр гашения фототока в  $\text{CuInAsS}_3$

На рис. 8 приведены спектры ФП образца  $\text{CuInAsS}_3$  (№ 1), измеренные при  $T = 295$  К (кривая 1) и после охлаждения в темноте до  $T = 90$  К (кривая 2). Как следует из рис. 8, кристалл при  $T = 295$  К обнаруживает фоточувствительность в широком интервале энергий  $h\nu \approx 0.6\text{--}1.8$  эВ. При этом спектр ФП характеризуется интенсивной полосой  $h\nu_m \approx 1.5$  эВ и размытой полосой со слабовыраженной структурой в низкоэнергетической области и с красной границей  $h\nu_{red} \approx 0.65$  эВ. В рамках представлений о проявлении кристаллом  $\text{CuInAsS}_3$  полупроводниковых свойств можно полагать, что полоса  $h\nu_m \approx 1.5$  эВ обусловлена фотопроводимостью в области собственного поглощения. Ширина запрещенной зоны, оцененная по полуширине с длинноволновой стороны полосы  $h\nu_m \approx 1.5$  эВ, составляла  $E_g \approx 1.32$  эВ.

Наблюдение ФП при  $T = 295$  К в низкоэнергетической области ( $h\nu < 1.3$  эВ) спектра с  $h\nu_{red} \approx 0.65$  эВ свидетельствует о присутствии в  $\text{CuInAsS}_3$  (№ 1) локальных центров с глубокими уровнями, ответственных за эту ФП (рис. 8, кривая 1). На образце  $\text{CuInAsS}_3$  (№ 2) ФП при  $T = 295$  К в области  $h\nu < 1.3$  эВ проявляется уже в виде хорошо разрешенной широкой полосы с  $h\nu_m \approx 1.0$  эВ и полушириной  $h\nu \approx 0.4$  эВ (рис. 9, кривая 1). Различия проявления низкоэнергетической ФП в образцах № 1, 2, скорее всего, является следствием концентрационного различия в распределении соответствующих дефектных состояний по объему кристалла.

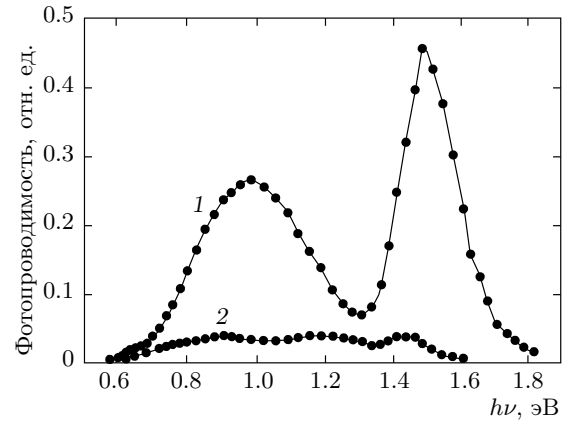


Рис. 9. Спектры ФП в  $\text{CuInAsS}_3$  (образец № 2) при  $T = 295$  К (кривая 1) и при  $T = 90$  К (кривая 2). Спектр 2 измерен в присутствии постоянной подсветки от галогенной лампы

Понижение температуры до  $T = 90$  К приводило к росту сопротивления образцов на несколько порядков ( $R \geq 5$  ГОм) и соответственно резкому уменьшению сигналов ФП по всей области спектра. Поэтому измерения спектров ФП при  $T = 90$  К проводились в условиях комбинированного возбуждения (последовательным излучением из области фоточувствительности  $h\nu \approx 0.6\text{--}1.8$  эВ и стационарным светом от галогеновой лампы) (рис. 8, 9, кривые 2) при поддержании уровня фонового тока постоянным. Присутствие стационарной подсветки приводит к изменению таких параметров, определяющих фотопроводимость, как время жизни и подвижность неравновесных носителей заряда и, соответственно, к некоторому росту фотосигналов.

Как видно на рисунках, при  $T = 90$  К с уменьшением фоточувствительности по спектру одновременно обнаруживается температурное смещение ( $h\nu \approx 0.03$  эВ) в сторону низких энергий как полосы собственной ФП, так и красной границы  $h\nu_{red}$ . При этом в области  $h\nu < 1.3$  эВ на спектре проявляются полосы низкой интенсивности  $h\nu_m \approx 0.85$  эВ и  $h\nu_m \approx 1.13$  эВ, разделенные минимумом при  $h\nu_{min} \approx 0.95$  эВ (кривые 2 на рис. 8 и 9).

Как показали наши исследования, в этой же области  $h\nu < 1.3$  эВ в  $\text{CuInAsS}_3$  (№ 1) при  $T = 90$  К наблюдается оптическое гашение фототока (ОГФ). Спектральное распределение его при уровне фототока  $I_{ft} = 1.15 \cdot 10^{-8}$  А приведено на вставке к рис. 8 и проявляется в виде полосы с  $h\nu_m \approx 0.95$  эВ и  $h\nu_{red} \approx 0.65$  эВ. Очевидно, наблюдение минимума при  $h\nu_{min} \approx 0.95\text{--}1.0$  эВ на спектре ФП при  $T = 90$  К

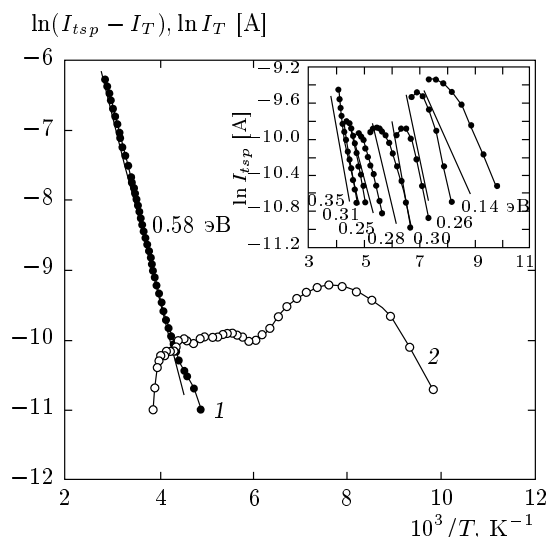


Рис. 10. Температурная зависимость темного тока  $I_T$  (кривая 1) и термостимулированного тока после вычета  $I_T$  (кривая 2) в  $\text{CuInAsS}_3$  (образец № 2). На вставке — кривые анализа ТСП методом термоочистки. Цифры на кривых — глубины залегания соответствующих уровней

является результатом влияния ОГФ. С другой стороны, совпадение областей проявления низкоэнергетической ФП как при  $T = 295$  К, так и при  $T = 90$  К и ОГФ, красных границ  $h\nu_{red} \approx 0.65$  эВ в этой области, а также полуизолирующий характер образцов  $\text{CuInAsS}_3$  позволяют сделать вывод о связи этих эффектов с глубокими компенсированными акцепторами с уровнем  $E_{v+} = 0.65$  эВ, располагаемым почти в середине запрещенной зоны.

### 3.3. Термостимулированная проводимость в $\text{CuInAsS}_3$

В комплексе изучения свойств кристаллов  $\text{CuInAsS}_3$  интерес представляет исследование термостимулированных явлений. В этом аспекте одним из наиболее распространенных методов получения информации, в частности, об уровнях нерекombинационного захвата носителей является изучение кривых термостимулированной проводимости (ТСП) [5, 6].

На рис. 10, 11 приведены кривые ТСП в образцах  $\text{CuInAsS}_3$  (№ 1, № 2) (кривые 2) после вычета влияния темного тока, рост которого с увеличением  $T$  наблюдался в области  $T > 202$  К (см. кривые 1). Температурные зависимости темного тока  $I_T \propto f(T)$  обнаруживали линейные участки с энергиями активации  $E_a \approx 0.51$ – $0.58$  эВ, что сви-

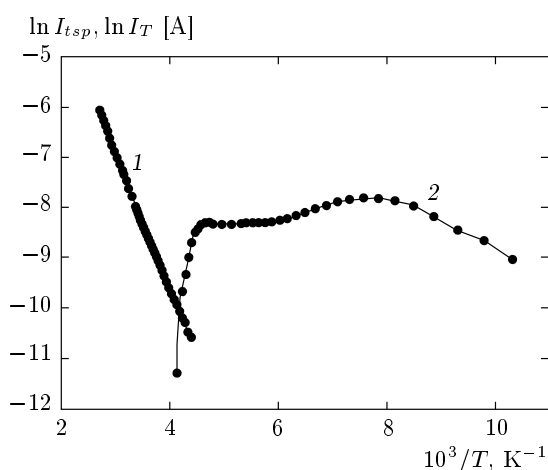


Рис. 11. Термостимулированная проводимость (кривая 1) и температурная зависимость темного тока (кривая 2) в  $\text{CuInAsS}_3$  (образец № 1)

детельствует о присутствии акцепторных центров с уровнями  $0.51$ – $0.58$  эВ выше потолка валентной зоны. Термический перевод дырок с последних в валентную зону в области  $T > 202$  К и обуславливает ход кривой зависимости  $I_T \propto f(T)$  (кривые 1). При этом в определенном температурном интервале часть дырок из валентной зоны может быть захвачена центрами рекомбинации, на которых могут рекомбинироваться электроны, термически возбуждаемые с ловушечных центров, ответственных за спектр ТСП. Очевидно, это приведет к гашению ТСП в этой области температур. Важным доказательством этого является факт действительно наблюдения гашения на кривой ТСП в интервале  $T \approx 220$ – $250$  К (рис. 10, 11, кривые 2). А в области температур  $T < 202$  К, где гашение ТСП не имело места, кривые в обоих образцах  $\text{CuInAsS}_3$  обнаруживали близкое сходство, проявляясь с широкой полосой с максимумом вблизи  $T \approx 127$  К (кривые 2).

Анализ кривой ТСП в  $\text{CuInAsS}_3$  (№ 2) методом «термической очистки» приводит к выводу об ответственности за данный спектр системы квазидискретных уровней из интервала  $E_c = 0.14$ – $0.35$  эВ. Энергии ионизации  $E_t$  оценивались исходя из величины наклона начальных участков кривых ТСП,  $\ln I_{tsp} \propto f$ . Значения  $E_t$  ловушек в электронвольтах показаны вблизи соответствующих кривых ТСП.

Таким образом, одновременные исследования дефектных состояний в кристалле  $\text{CuInAsS}_3$  оптическими и термическими методами показывают, что уровни  $E_c = 0.14$ – $0.35$  эВ по данным ТСП проявляются независимо от характера спектров ФП, т. е. в

условиях оптической активации, а обнаруживаются при термической активации, поэтому можно констатировать их термическую активность и отнести к медленным  $\beta$ -центрам прилипания электронов [5, 9].

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлена корреляция в поведении фотоэлектрических и электрических свойств материала  $\text{CuSnAsSe}_3$  в исследованной области температур. Установлено, что при комнатной температуре кристалл не обнаруживает fotocувствительности в области  $h\nu = 0.4\text{--}1.5$  эВ и слабо реагирует на возбуждение интегральным светом. Предварительное освещение образца после охлаждения в темноте интегральным светом или светом от галогеновой лампы не приводило к наблюдению индуцированной неравновесной фотопроводимости, т. е. к неравновесному заполнению дефектных состояний, что позволяет предположить, что дефектные состояния, ответственные за спектральное распределение фотопроводимости ( $T = 90$  К), в процессе охлаждения находятся в заполненном носителями состоянии. Характер изменения fotocувствительности с изменением температуры может определяться эффектами, связанными с поляризацией и сегнетоэлектрическими свойствами материала.

Определены глубины залегания центров захвата носителей в  $\text{CuInAsSe}_3$ , проявляющихся в условиях термической активации, методом ТСП.

Исследования выполнены частично в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. О. Л. Хейфец, Л. Я. Кобелев, Н. В. Мельникова, Л. Л. Нугаева ЖТФ **77**, 90 (2007).
2. O. L. Kheifets, N. V. Melnikova, and A. N. Babushkin, *Proc. Int. Conf. «Phase Transitions, Crit. and Nonlinear Phenomena in Condensed Matter»*, Makhachkala (2007), p. 334.
3. O. L. Kheifets, N. V. Melnikova, L. A. Saipulaeva et al., *Book of Abs. 46<sup>th</sup> EHPRG Conf.* (2008), p. 86.
4. O. L. Kheifets, N. V. Melnikova, A. N. Babushkin et al., *Book of Abs. 46<sup>th</sup> EHPRG Conf.* (2008), p. 117.
5. С. М. Рывкин, *Фотоэлектрические явления в полупроводниках*, Физматгиз, Москва (1963), с. 494.
6. В. Н. Вертопрахов, Е. Г. Сальман, *Термостимулированные токи в неорганических веществах*, Наука, Новосибирск (1979), с. 330.
7. I. Woods and K. H. Nicholas, *Brit. J. Appl. Phys.* **15**, 1361 (1964).
8. G. F. Garlik and A. F. Gibson, *Proc. Phys. Soc.* **69**, 574 (1948).
9. А. Милнс, *Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках*, Мир, Москва (1977), с. 562.