

Влияние вакансионной катионодефектности на электрические и фотоэлектрические свойства твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$

© А.В. Новосад[†], В.В. Божко, Г.Е. Давидюк, О.В. Парасюк, О.Р. Герасимик, Н. Вайнорюс*, А. Сакавичюс*, В. Янонис*, В. Кажукаускас*

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

* Вильнюсский университет (Кафедра физики полупроводников и Институт прикладных наук), 10222 Вильнюс, Литва

(Получена 28 марта 2013 г. Принята к печати 15 апреля 2013 г.)

Развита технология выращивания монокристаллов твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ ($x = 0-12$) n -типа проводимости. Методом рентгеноструктурного анализа изучен механизм образования твердого раствора. Показано, что монокристаллы имеют структуру халькопирита, причем параметры элементарной ячейки зависят от состава раствора. Исследованы температурная зависимость электропроводности в интервале температур $T = 27-300$ К и спектральное распределение фотопроводности при $T \approx 30$ К. В монокристаллах $\text{CuInS}_2-\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ с содержанием ~ 8 и ~ 12 мол% ZnIn_2S_4 обнаружена индуцированная фотопроводимость и исследованы термостимулированные токи.

1. Введение

Тройное полупроводниковое соединение CuInS_2 стало одним из наиболее используемых многокомпонентных материалов в микро- и оптоэлектронике, в частности для изготовления высокоэффективных тонкопленочных солнечных элементов [1–3]. Современное развитие полупроводниковой микро- и оптоэлектроники требует создания и исследования новых материалов с прогнозируемыми свойствами. Зачастую новые вещества получают на основе традиционных соединений в пределах твердого раствора, где второй компонентой выступает соединение с родственной структурой. Соответственно решить данный вопрос можно за счет изменения компонентного состава твердого раствора, что часто ведет к плавному управлению физическими свойствами вещества.

Поэтому цель данной работы заключалась в получении и исследовании кристаллической структуры однофазных твердых растворов на основе CuInS_2 системы $\text{CuInS}_2-\text{ZnIn}_2\text{S}_4$, а также в исследовании влияния дефектов кристаллической решетки на некоторые электрические и фотоэлектрические свойства растворов.

2. Методика получения и исследования монокристаллов

Для синтеза образцов твердых растворов $\text{CuInS}_2-\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ использовались элементарные Cu , Zn , In и S (чистотой не менее 99.99 вес%). Вакумированные кварцевые ампулы с шихтой размещались в печи и нагревались до 720 К. При этой температуре проводилась выдержка в течение 48 ч, цель которой — максимальное связывание элементарной серы. После чего ампулы нагревались до температуры 1470 К, при которой выдерживались 1 ч и со скоростью 10–15 К/ч охлаждались до температуры

отжига 870 К. Продолжительность отжига составляла 500 ч, после чего ампулы закалялись в холодной воде.

Полученные образцы исследовались рентгеновским методом порошка на дифрактометре ДРОН 4-13 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. За изменением параметров элементарной ячейки (рис. 1) установлена величина твердофазной растворимости на основе низкотемпературной модификации CuInS_2 со структурой халькопирита, которая составляла 0–12 мол% ZnIn_2S_4 .

Для выяснения механизма образования твердого раствора с помощью пакета программ CSD [4] проведен рентгеноструктурный анализ раствора предельного состава. Установлено, что атомы цинка замещают дву-

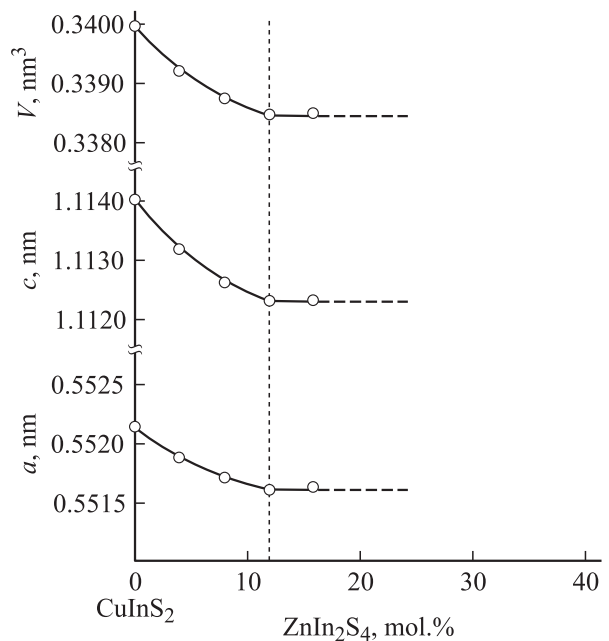


Рис. 1. Зависимости параметров элементарных ячеек от состава твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$.

[†] E-mail: novosadali@rambler.ru

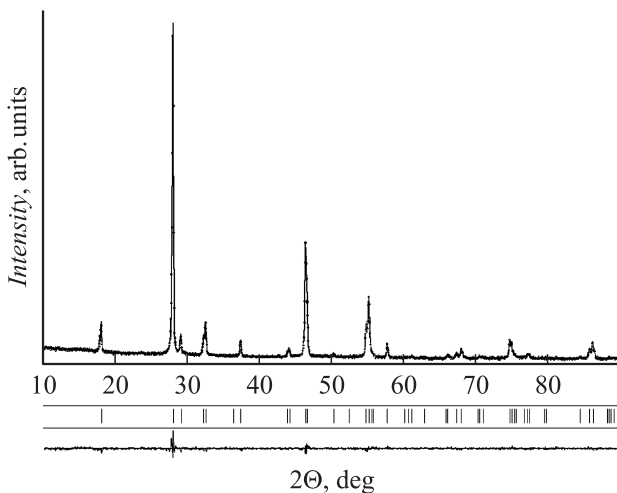


Рис. 2. Рассчитанная, теоретическая и разностная дифрактограммы твердого раствора состава $\text{Cu}_{3.14}\text{Zn}_{0.43}\text{In}_4\text{S}_8$ (12 мол% ZnIn_2S_4) при $T \approx 293$ К.

кратное число атомов меди в кристаллографической позиции (4a). Вследствие чего в структуре халькопирита образуются дополнительные тетраэдрические пустоты, количество которых пропорционально количеству атомов цинка. При таком механизме образования твердого раствора на основе CuInS_2 параметры элементарных ячеек уменьшаются в пределах твердого раствора с увеличением содержания ZnIn_2S_4 . Учитывая, что тетраэдрические радиусы ионов Cu^+ и Zn^{2+} являются практически одинаковыми (~ 0.074 нм [5]) и механизм замещения можно записать как $2\text{Cu} \rightarrow \text{Zn}^+\square$, где \square — тетраэдрическая пустота, то уменьшение параметров элементарных ячеек может быть вызвано только уменьшением размера (уплотнением) тетраэдрической пустоты.

Рассчитанная, теоретическая и разностная дифрактограммы твердого раствора состава $\text{Cu}_{3.14}\text{Zn}_{0.43}\text{In}_4\text{S}_8$ представлены на рис. 2.

Для выращивания кристаллов твердых растворов использовался горизонтальный метод Бриджмена–Стокбаргера. Технологические условия выращивания и схема установки показаны в более ранних работах [6,7]. Предварительно синтезированные поликристаллические сплавы массой 8 г были запаяны в вакуумированных кварцевых ампулах с конусным окончанием и помещены в печь, наклоненную под углом 15° . После нагрева до температуры 1470 К сплавы дополнительно гомогенизировали в течение 4 ч путем вращения ростового контейнера. Далее прекращали вращение и начинали перемещение печи (при неподвижном положении ростовых контейнеров) со скоростью 1 см/сут. Температурный градиент на фронте кристаллизации не превышал 14 К/см. После достижения зоны отжига 870 К кристаллы отжигали в течение 250 ч, затем охлаждали до комнатной температуры со скоростью 100 К/сут. В результате были получены крупноблочные кристаллы твердого раствора $\text{CuInS}_2\text{--ZnIn}_2\text{S}_4$ с содержанием 4,

8, 12 мол% ZnIn_2S_4 , размеры которых пригодны для физических исследований.

Состав выращенных кристаллов контролировался EDX-анализом. Согласно полученным результатам, содержание элементов монокристаллов хорошо согласовалось с заданным составом исходной шихты. Например, для сплавов $\text{CuInS}_2\text{--ZnIn}_2\text{S}_4$ с 12 мол% ZnIn_2S_4 найденное содержание элементов составляло $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{In}:\text{S} = 20.68:2.55:25.43:52.99$ ат%, а состав исходной шихты — $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{In}:\text{S} = 20.17:2.76:25.69:51.38$ ат%.

Таким образом, учитывая особенности образования монокристаллов твердого раствора $\text{CuInS}_2\text{--ZnIn}_2\text{S}_4$, можно утверждать, что на их физические свойства будут влиять присутствующие в структуре раствора атомы цинка, что ведет к образованию катионных вакансий в структуре халькопирита.

Исследование температурной зависимости электропроводности и термостимулированной проводимости (ТСП) проводилось в диапазоне температур $T \approx 27\text{--}300$ К. Скорость нагрева образцов составляла 10 К/мин. Спектры фотопроводимости (ФП) исследовались при $T \approx 30$ К. Источником возбуждения служила 100 Вт галогеновая лампа. С целью избежания возбуждения образцов фотонами с большой энергией ФП измерялась сначала при увеличении энергии фотонов. После этого измерение проводилось в обратном направлении. Для обеспечения стационарного режима возбуждения длительность одного измерения ФП составляла 2600 с. Электрические измерения проводились с помощью электротметра Keithley 6430 Sub-Femtoamp SourceMeter.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Спектральное распределение фотопроводимости

На рис. 3 представлены кривые спектрального распределения ФП твердых растворов $\text{CuInS}_2\text{--ZnIn}_2\text{S}_4$ с ~ 4 мол% ZnIn_2S_4 (кривые 1 и 1'). Независимо от направления сканирования максимум ФП соответствовал энергии фотонов $h\nu \approx 1.52$ эВ и, по-видимому, обусловлен собственными оптическими переходами. Форма спектров ФП монокристаллов с ~ 4 мол% ZnIn_2S_4 подобна спектру ФП монокристаллов CuInS_2 [8]. В работе [8] спектральный энергетический максимум полосы ФП при $T \approx 80$ К монокристаллов CuInS_2 составлял ~ 1.55 эВ, что близко к таковому в сплаве $\text{CuInS}_2\text{--ZnIn}_2\text{S}_4$ с наименьшим содержанием второй компоненты (~ 4 мол% ZnIn_2S_4). Поэтому можно утверждать, что для растворов с ~ 4 мол% ZnIn_2S_4 влияние вакансионной катионодефектности в структуре халькопирита на спектральное распределение ФП минимально.

Заметный рост ФП с длинноволновой стороны, начиная с $h\nu \approx 1.1\text{--}1.2$ эВ (рис. 3), может обуславливаться фотогенерацией из дефектных центров или наличием потенциального рельефа краев запрещенной зоны.

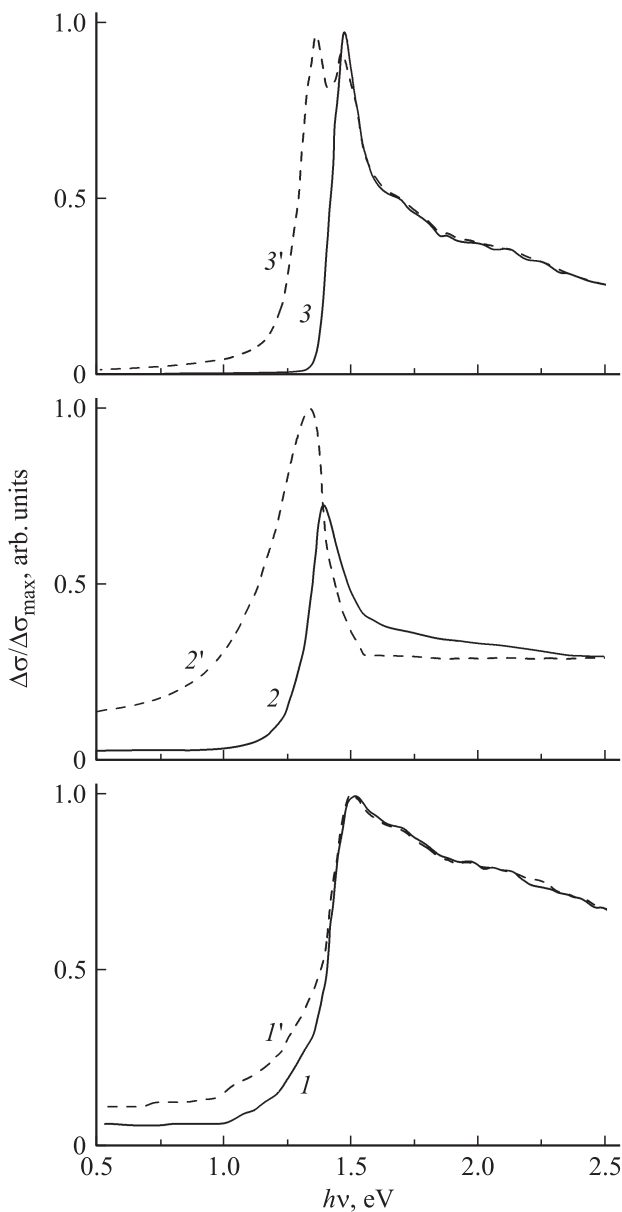


Рис. 3. Спектральное распределение фотопроводимости твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ с различным молярным содержанием ZnIn_2S_4 , мол%: 1, 1' — 4; 2, 2' — 8; 3, 3' — 12. 1, 2, 3 — энергия квантов света при сканировании образцов возрастала; 1', 2', 3' — энергия квантов света при сканировании образцов уменьшалась.

Плавный коротковолновый край спектров ФП может свидетельствовать о малой скорости поверхностной рекомбинации неравновесных носителей заряда.

Положение максимумов ФП монокристаллов $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ с содержанием ~ 8 мол% ZnIn_2S_4 зависит от направления сканирования (рис. 3, кривые 2, 2'). При измерении спектров ФП от $h\nu \approx 0.5$ до $h\nu \approx 2.5$ эВ (кривая 2) положение максимума ФП соответствует $h\nu \approx 1.40$ эВ. При обратном сканировании (от больших энергий к меньшим) максимум наблюдался при $h\nu \approx 1.32$ эВ (кривая 2'). Такое различие в положении

максимумов ФП может свидетельствовать о наличии индуцированной фотопроводимости [9,10].

Полученные таким образом результаты невозможно объяснить в рамках простой теории, связывающей индуцированную фотопроводимость с заполнением донорных уровней за счет опустошения акцепторных, без механизма рекомбинации. Соответственно для интерпретации результатов предлагается модель двуцентральной рекомбинации [9,11], согласно которой в кристалле присутствуют глубокие r -центры медленной и s -центры быстрой рекомбинации с разным сечением захвата электронов, $S_{sn}/S_{rn} \gg 10^3$, где S_{sn}, S_{rn} — сечения захвата электронов s - и r -центрами [9], а также t -уровни прилипания, расположенные у дна зоны проводимости. По отношению к r -центрам рекомбинации s -центры более отдалены от потолка валентной зоны. Роль t -уровней состоит в определении заполнения s - и r -центров электронами и соответственно перераспределении спектров ФП. Наличие r -центров рекомбинации с низким значением S_{rn} приводит к большому времени жизни электронов и к росту fotocувствительности. Индуцированную ФП обуславливают s -центры быстрой рекомбинации при их заполнении и гашение ФП — при опустошении.

Согласно данным работы [12], наиболее интенсивный максимум фотолюминесценции кристаллов CuInS_2 при $T = 85$ К соответствовал $h\nu = 1.4$ эВ и обуславливался донорно-акцепторными переходами. Энергия ионизации доноров составляла $\Delta E_D \approx 71$ мэВ, акцепторов — $\Delta E_A \approx 109$ мэВ. Величина $\Delta E_A \approx 109$ мэВ хорошо согласуется с другими данными [13–15], где ответственными за образование таких акцепторных уровней были вакансии меди (V_{Cu}). Поэтому можно утверждать, что в сплавах $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ с 8 мол% ZnIn_2S_4 ответственны за максимум ФП с $h\nu \approx 1.4$ эВ (рис. 3, кривая 2) акцепторные центры, обусловленные V_{Cu} , которыми богаты исследованные нами твердые растворы. В соединениях CuInS_2 акцепторные уровни, созданные V_{Cu} , по разным данным [1,8,16–19] расположены на расстоянии ~ 100 – 200 мэВ выше потолка валентной зоны.

Поскольку V_{Cu} создают акцепторные центры, то будет выполняться соотношение $S_{rn} \ll S_{rp}$, где S_{rp} — сечение захвата дырок, которое можно использовать в пользу предположения, что уровни, образованные V_{Cu} , являются r -центрами рекомбинации.

Согласуя положение максимумов ФП (рис. 3, кривые 2 и 2') с предложенной двуцентральной моделью рекомбинации, s -центры будут расположены на $\Delta E \approx 80$ мэВ выше от r -центров. Такое энергетическое положение в запрещенной зоне CuInS_2 может соответствовать дефектным центрам, образованным вакансиями индия (V_{In}) или дефектами замещения Cu_{In} . Учитывая то, что исследованные в работе соединения $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ Cu -дефицитные, влияние дефектов замещения Cu_{In} на ФП будет пренебрежимо мало. Точечные дефекты V_{In} в соединениях CuInS_2 , согласно [19–22], создают акцепторные уровни с энергией ионизации 150–180 мэВ.

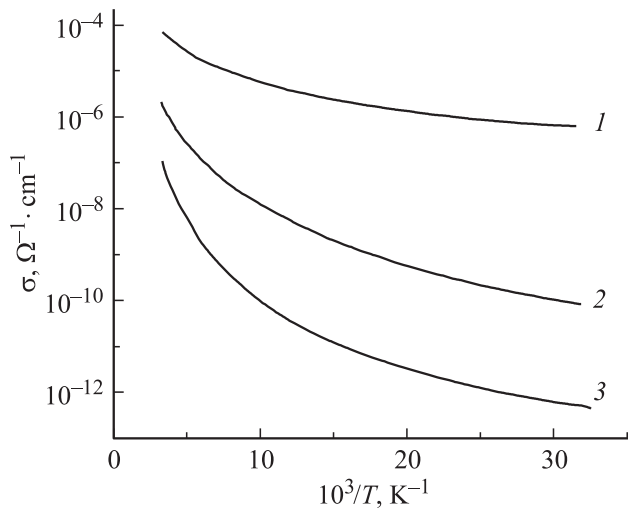


Рис. 4. Температурная зависимость электропроводности твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ с различным молярным содержанием ZnIn_2S_4 , мол%: 1 — 4, 2 — 8, 3 — 12.

Если предположить, что для этих уровней $S_{sn} \approx S_{sp}$, то, согласно [23], при предварительном освещении r -центры окажутся свободными от электронов, а s -центры — полностью заполнены, что согласуется со смещением максимума фотопроводимости при измерении спектра ФП от больших энергий к меньшим.

При низких температурах и отсутствии возбуждения мелкие ловушки, расположенные возле дна зоны проводимости, могут быть частично или полностью свободными от электронов за счет компенсации акцепторами. Под действием света электроны из s -центров рекомбинации локализуются на t -уровнях, оставаясь на них в „замороженном“ состоянии. Поэтому при предварительном освещении не наблюдается фотопроводимость, обусловленная переходами из s -центров рекомбинации в зону проводимости.

Ловушками для электронов в твердых растворах $\text{CuInS}_2\text{—ZnIn}_2\text{S}_4$ при низких температурах могут быть мелкие донорные уровни, обусловленные вакансиями серы (V_S). О донорном характере дефектов V_S с энергией ионизации $\Delta E_D \approx 35\text{—}55$ мэВ в кристаллах CuInS_2 сообщалось в [16,17]. Согласно [8,19,24], дефекты V_S образуют в запрещенной зоне CuInS_2 два донорных уровня D_1 и D_2 с энергией ионизации $\Delta E_{D1} \approx 0.035$ эВ и $\Delta E_{D2} \approx 0.063\text{—}0.072$ эВ.

Увеличение высоты пика ФП при сканировании в направлении от больших энергий к меньшим (кривая 2') можно объяснить перераспределением электронов на дефектных уровнях и наличием r -центров медленной рекомбинации.

Похожие результаты получены для образцов с содержанием ~ 12 мол% ZnIn_2S_4 (рис. 3, кривые 3, 3'). При исследовании спектрального распределения ФП, во время которого энергия фотонов увеличивалась, максимум ФП соответствовал $h\nu \approx 1.47$ эВ (рис. 3, кривая 3).

При сканировании в обратном направлении, вместе с индуцированной фотопроводимостью с $h\nu \approx 1.35$ эВ, наблюдалась примесная фотопроводимость с $h\nu \approx 1.47$ эВ (рис. 4, кривая 3'). Наличие двух максимумов ФП может обуславливаться увеличением количества акцепторов, обусловленных V_{Cu} , вследствие чего возрастает вероятность рекомбинации на этих центрах неравновесных электронов. Другими словами, на r -центрах после предварительного освещения остается некоторое количество электронов, переходы которых в зону проводимости обусловят длинноволновый максимум ФП.

Смещение максимумов примесной и индуцированной ФП в коротковолновую область, по сравнению с ФП сплавов с ~ 8 мол% ZnIn_2S_4 , может быть следствием увеличения ширины запрещенной зоны (E_g) с возрастанием содержания второй компоненты в растворе [25].

3.2. Термостимулированная проводимость

По знаку термоэдс для образцов $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ при комнатной температуре обнаруживается электронный тип проводимости. Результаты исследований температурной зависимости электропроводности показаны на рис. 4. Для всех образцов температурная зависимость электропроводности оказалась неэкспоненциальной функцией, что может свидетельствовать о сложном механизме термической активации носителей заряда. Как видно из рис. 4, с увеличением содержания ZnIn_2S_4 удельная электропроводимость твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ уменьшается. Частично это можно объяснить увеличением концентрации катионных вакансий, которые в халькогенидных полупроводниках являются акцепторами, компенсирующими мелкие доноры. Подтверждением сказанного является наличие примесной и индуцированной фотопроводимости в образцах с ~ 8 и ~ 12 мол% ZnIn_2S_4 .

Для определения энергетического положения ловушек в образцах, которым свойственна индуцированная фотопроводимость, исследовались термостимулированные токи, которые, как известно [9], обуславливаются термическим выбросом электронов с предварительно заполненных засветкой центров прилипания в зону проводимости.

Результаты исследования ТСП монокристаллов $\text{CuInS}_2\text{—ZnIn}_2\text{S}_4$ с содержанием ~ 8 мол% ZnIn_2S_4 представлены на рис. 5 (кривые 1–3). Спектр ТСП (кривая 3) получен вычитанием темнового тока (кривая 1) от тока измеренного после предварительной засветки кристалла (кривая 2). Освещались кристаллы при $T \approx 27$ К фотонами с энергией $h\nu \approx 1.32$ эВ, соответствующей максимуму индуцированной ФП. В исследуемом интервале температур спектр ТСП имеет один максимум (рис. 5, кривая 3) при температуре $T \approx 70$ К. При увеличении или уменьшении энергии фотонов, по отношению к $h\nu \approx 1.32$ эВ, максимум ТСП становился менее выраженным. Как видно из рис. 5, на кривой ТСП, представленной в полулогарифмическом

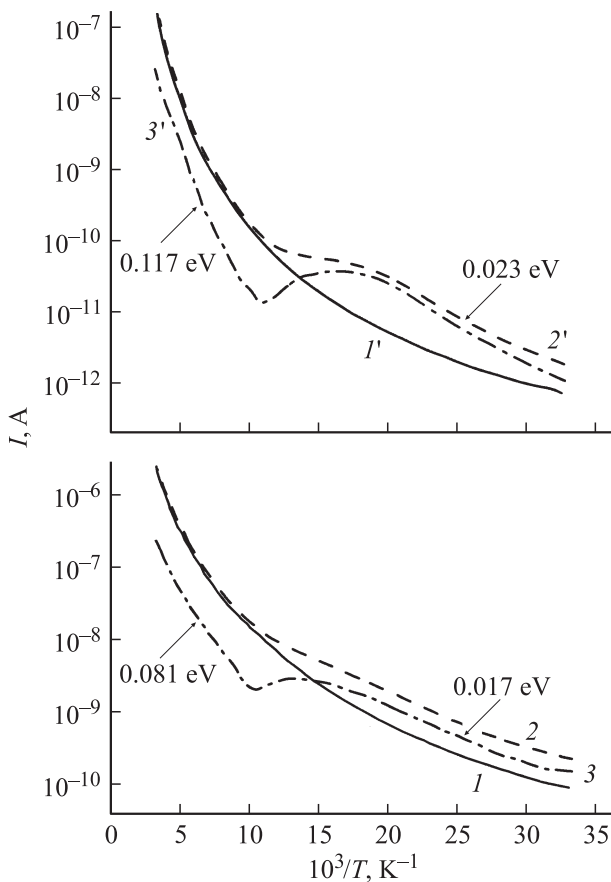


Рис. 5. Термостимулированные токи твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ с различным молярным содержанием ZnIn_2S_4 , мол%: 1, 2, 3 — 8; 1', 2', 3' — 12. 1, 1' — темновые токи; 2, 2' — токи после засветки образцов; 3, 3' — термостимулированные токи.

масштабе, наблюдаются два прямолинейных участка, по наклону которых определялась термическая энергия активации электронов с t -уровней. Значения энергии активации в разных температурных интервалах указаны на рис. 5.

Результаты аналогичных исследований ТСП растворов $\text{CuInS}_2\text{--ZnIn}_2\text{S}_4$ с ~ 12 мол% ZnIn_2S_4 представлены на рис. 5 кривыми 1'–3'. Смещение положения максимума ТСП до $T \approx 80$ К и соответственно увеличение тепловой энергии активации электронов с уровней прилипания (рис. 5) можно объяснить ростом E_g при увеличении содержания ZnIn_2S_4 в сплаве $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$.

Низкотемпературная ($T \approx 30\text{--}70$ К) составляющая ТСП с термической энергией активации 0.017 эВ для образцов с ~ 8 мол% ZnIn_2S_4 и 0.023 эВ для образцов $\text{CuInS}_2\text{--ZnIn}_2\text{S}_4$ с ~ 12 мол% ZnIn_2S_4 может обуславливаться термическими переходами из мелкого донора D_1 в зону проводимости. Тепловые переходы с термической энергией активации 0.081 и 0.117 эВ (рис. 5) могут соответствовать переходам электронов с донорного уровня D_2 в зону проводимости.

С другой стороны, неэкспоненциальный рост электропроводности с увеличением температуры, а также маленькие значения энергий термической активации могут обуславливаться наличием потенциального рельефа краев зон.

4. Заключение

Таким образом, согласно описанной в работе технологии, получены монокристаллические твердые растворы $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ ($x = 0\text{--}12$) n -типа проводимости, электрические и фотоэлектрические свойства которых зависят от состава твердого раствора.

Увеличение содержания атомов Zn в исследованных монокристаллах приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки и увеличению количества акцепторов, созданных V_{Cu} . Показано, что увеличение концентрации V_{Cu} приводит к уменьшению электропроводности монокристаллов.

Особенностью низкотемпературной ($T \approx 30$ К) фотопроводности монокристаллов $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ с содержанием ~ 8 и ~ 12 мол% ZnIn_2S_4 является примесная и индуцированная фотопроводимость. Для интерпретации полученных результатов предложена модель двухцентровой рекомбинации, согласно которой примесная и индуцированная фотопроводимость обуславливаются переходами в валентную зону с акцепторных уровней, образованных V_{Cu} и V_{In} соответственно. Донорные уровни, обусловленные V_{S} , выполняют роль мелких ловушек, термическая энергия активации которых определена со спектров термостимулированных токов.

Список литературы

- [1] А.Б. Вербичский, Я.И. Верцимаха, П.Н. Луцик, С.Л. Студзинский, С. Березнев, Ю. Коис. ФТП, **40** (2), 202 (2006).
- [2] Г.С. Сеидли, М.Г. Гусейналиев, Г.И. Исаков. Альтерн. энерг. и экол., **31** (11), 46 (2005).
- [3] S.J. Ahn, C.W. Kim, J.H. Yun, J. Gwak, S. Jeong, B.-H. Ryu, K.H. Yoon, J. Phys. Chem. C, **114** (17), 8108 (2010).
- [4] L.G. Akselrud, P.Yu. Zavalij, Yu.N. Grin, V.K. Pecharsky, B. Baumgartner, E. Wolfel. Mater. Sci. Forum, **133–136**, 335 (1993).
- [5] A.F. Hollemann, N. Wiberg. *Lehrbuch der anorganischen Chemie* (Berlin, Walter de Gruyter, 1995).
- [6] O.V. Parasyuk, Z.V. Lavrynyuk, O.F. Zmiy, Y.E. Romanyuk. J. Cryst. Growth, **311** (8), 2381 (2009).
- [7] Y.E. Romanyuk, K.M. Yu, W. Walukiewicz, Z.V. Lavrynyuk, V.I. Pekhnyo, O.V. Parasyuk. Sol. Energy Mater. & Solar Cells, **92** (11), 1495 (2008).
- [8] В.А. Иванов, И.А. Викторов, В.Ф. Гременок. ЖТФ, **72** (9), 134 (2002).
- [9] В.В. Сердюк, Г.Г. Чемересюк, М. Терек. *Фотоэлектрические процессы в полупроводниках* (Киев–Одесса, Выш. шк., 1982).
- [10] Richard H. Bube. *Photoelectronic Properties of Semiconductors* (Cambridge University Press, 1992).

- [11] Peter T. Landsberg, *Recombination in Semiconductors* (Cambridge University Press, 1991).
- [12] Rohana Garuthara, Ruwan Wijesundara, Withana Siripala. *Sol. Energy Mater & Solar Cells*, **79** (3), 331 (2003).
- [13] A.W. Verheijen, L.J. Giling, J. Bloem. *Mater. Res. Bull.*, **14** (2), 237 (1979).
- [14] H.Y. Ueng, H.L. Hwang. *J. Appl. Phys.*, **62** (2), 434 (1987).
- [15] N. Lablou, G. Massé. *J. Appl. Phys.*, **52** (2), 978 (1981).
- [16] H.Y. Ueng, H.L. Hwang. *J. Phys. Chem. Sol.*, **51** (1), 11 (1990).
- [17] P. Lange, H. Neff, M.L. Fearheiley, K.J. Bachmann. *J. Electron. Mater.*, **14** (6), 667 (1985).
- [18] J.J.M. Binsma, L.J. Giling, J. Bloem. *J. Luminesc.*, **27** (1), 35 (1982).
- [19] M. Iwai, T. Onishi, K. Abe, Y. Miyoshi, K. Wakita. *Матер. Междунар. конф. „Fizika-2005“* (Баку, Азербайджан, 2005) № 211, с. 804.
- [20] H.L. Hwang, L.M. Liu, M.H. Yang, J.S. Chen, J.R. Chen, C.Y. Sun. *Sol. Energy Mater.*, **7** (2), 225 (1982).
- [21] B. Tell, J.L. Shay, H. M. Kasper. *J. Appl. Phys.*, **43** (5), 2469 (1972).
- [22] J.M. Binsma, L.J. Giling, J. Bloem. *J. Cryst. Growth*, **50** (2), 429 (1980).
- [23] С.М. Рывкин. *Фотоэлектрические явления в полупроводниках* (М., Физматгиз, 1963).
- [24] J. Van Gheluwe, J. Versluys, D. Poelman, J. Verschraegen, M. Burgelman, P. Clauws. *Thin Sol. Films*, **511–512**, 304 (2006).
- [25] Г.Е. Давидюк, В.В. Божко, А.В. Новосад, В.Р. Козер, О.В. Парасюк. *Вестн. Волын. нац. ун-та. Физ. науки*, № 18, 19 (2009).

Редактор Т.А. Полянская

Influence of cation-vacancy imperfections in electrical and photoelectric properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ solid solutions

O.V. Novosad, V.V. Bozhko, H.E. Davydyuk,
O.V. Parasyuk, O.R. Gerasymyk, N. Vainorius*,
A. Sakavichus*, V. Janonis*, V. Kazukauskas*

Lesya Ukrainka Eastern European National University,
43025 Lutsk, Ukraine

* Semiconductor Physics Department and Institute
of Applied Research, Vilnius University,
10222 Vilnius, Lithuania

Abstract Growth technology of $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ ($x = 0-12$) solid solution single crystals with n -type conductivity has been developed. To study the mechanism of formation of the solid solutions under investigation, we used the method of X -ray diffraction analysis. It is shown that the single crystals reveal chalcopyrite structure, and the cell parameters depend on the composition of the solid solution. The temperature dependences of electrical conductivity in the temperature region $T = 27-300$ K and photoconductivity spectral distributions at $T \approx 30$ K have been investigated. In single crystals of $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ with ~ 8 and ~ 12 mol% ZnIn_2S_4 induced photoconductivity detected and thermally stimulated currents investigated.