

Особенности низкотемпературной электро- и фотопроводимости твердых растворов $\text{CuInSe}_2\text{—ZnIn}_2\text{Se}_4$

© В.В. Божко, А.В. Новосад[†], О.В. Парасюк, Н. Вайнорюс*, А. Сакавичюс*,
В. Янонис*, В. Кажукаускас*, А.В. Чичурин

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

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

(Получена 24 сентября 2013 г. Принята к печати 21 октября 2013 г.)

Для выращивания монокристаллов твердых растворов $\text{CuInSe}_2\text{—ZnIn}_2\text{Se}_4$ n -типа проводимости использовался горизонтальный вариант метода Бриджмена. Слабая температурная зависимость электропроводимости, большая концентрация электронов и низкая фотопроводимость монокристаллов с небольшим содержанием (5–10 мол%) ZnIn_2Se_4 свидетельствуют об их состоянии, близком к вырожденному. Установлено, что в монокристаллах $\text{CuInSe}_2\text{—ZnIn}_2\text{Se}_4$ с содержанием 15 и 20 мол% ZnIn_2Se_4 при температурах $\sim 27\text{—}110$ К доминирует прыжковый механизм проводимости. При $T \geq 110$ К прыжковая проводимость переходит в активационную. Особенностью спектрального распределения низкотемпературной (27–77 К) фотопроводимости монокристаллов с ~ 15 и ~ 20 мол% ZnIn_2Se_4 оказалось наличие одного узкого максимума с $\lambda_{\text{max}} = 1190\text{—}1160$ нм.

1. Введение

В настоящее время значительное внимание исследователей уделяется поиску новых перспективных материалов как главного источника расширения функциональных возможностей приборов полупроводниковой электроники. Магистральным направлением в решении данного задания оказалось применение многокомпонентных материалов и твердых растворов на их основе. Обусловлено это тем, что многим из них свойственна сильная зависимость свойств от атомного состава и дефектности кристаллической решетки. Важное место среди многокомпонентных полупроводниковых материалов занимают халькогенидные соединения с алмазоподобной структурой. К ним относят тернарные $\text{A}^{\text{I}}\text{C}^{\text{III}}\text{X}_2$ соединения, которые являются производными от соединений типа $\text{B}^{\text{II}}\text{X}$ ($\text{X} — \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).

Соединения CuInSe_2 , а также твердые растворы на их основе нашли применение как материалы тонкопленочных гетеропереходов солнечных элементов [1–3]. Многочисленные экспериментальные результаты показали, что физические свойства соединения CuInSe_2 и твердых растворов на его основе определяются в значительной степени точечными дефектами кристаллической решетки [4–7]. Соответственно исследование поведения дефектов в этих веществах может открыть новые пути задания их электрических и спектральных характеристик.

Поэтому цель данной работы заключалась в получении монокристаллических твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$ и в исследовании влияния дефектов кристаллической решетки на их некоторые электрические и фотоэлектрические свойства. Исследованные в работе монокристаллы твердого раствора $\text{CuInSe}_2\text{—ZnIn}_2\text{Se}_4$

соответствовали компонентному составу 5, 10, 15 и 20 мол% ZnIn_2Se_4 .

2. Методика получения и исследования монокристаллов

Для изучения системы $\text{CuInSe}_2\text{—ZnIn}_2\text{Se}_4$ был изготовлен 21 сплав с шагом 5 мол%. Синтез сплавов проводился из высокочистых элементов ($\text{Cu} — 99.99$ вес%, $\text{Zn} — 99.9999$ вес%, $\text{In} — 99.999$ вес%, $\text{Se} — 99.997$ вес%) в вакуумированных кварцевых ампулах. Для синтеза ампулы помещались в печи шахтного типа и со скоростью 50 К/ч нагревались до 1470 К. При этой температуре проводилась выдержка 4 ч. После чего ампулы медленно охлаждались (10 К/ч) до 870 К и отжигались на протяжении 250 ч. Далее ампулы со сплавами закалялись в холодной воде.

Полученные сплавы исследовались рентгеновским методом порошка на дифрактометре ДРОН 4-13 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Для обработки массивов данных и вычисления периодов элементарных ячеек использовался пакет программ PDWin. Зависимость параметров элементарной ячейки от состава раствора представлена на рис. 1. За изменением параметров элементарной ячейки установлено, что растворимость на основе CuInSe_2 со структурой халькопирита составляет 0–22 мол% ZnIn_2Se_4 .

Для определения механизма образования твердого раствора была изучена кристаллическая структура сплавов предельного состава. Все расчеты проводились с использованием пакета программ CSD [8]. Экспериментальная, рассчитанная и разностная дифрактограммы твердого раствора предельного состава ($\text{Cu}_{2.67}\text{Zn}_{0.67}\text{In}_4\text{Se}_8$) представлены на рис. 2.

Расположение атомов в кристаллографических позициях и межуатомные расстояния в твердом раство-

[†] E-mail: novosadali@rambler.ru

Кристаллографические параметры атомов в структуре $\text{Cu}_{2.67}\text{Zn}_{0.67}\text{In}_4\text{Se}_8$

Атом	КП	x	y	z	КЗП	$B_{\text{iso}} \cdot 10^2, \text{nm}^2$	Межатомные расстояния, нм	
Cu/Zn	4a	0	0	0	$0.67\text{Cu} + 0.17\text{Zn} + 0.17\Box$	0.69(5)	(Cu/Zn)–4Se	0.2454(1)
In	4b	0	0	1/2	1	0.61(5)	In–4Se	0.2550(1)
Se	8d	0.2356(4)	1/4	1/8	1	0.67(5)	Se–2(Cu/Zn)	0.2454(1)
Пространственная группа					$I - 42d$	Se–2In		0.2550(1)

Примечание. Cu/Zn — кристаллографическая позиция атомов Cu, частично занятая атомами Cu и Zn; КП — кристаллографическая позиция, КЗП — кристаллографическая занятость позиций, \Box — тетраэдрическая пустота, B_{iso} — изотропные тепловые параметры атомов.

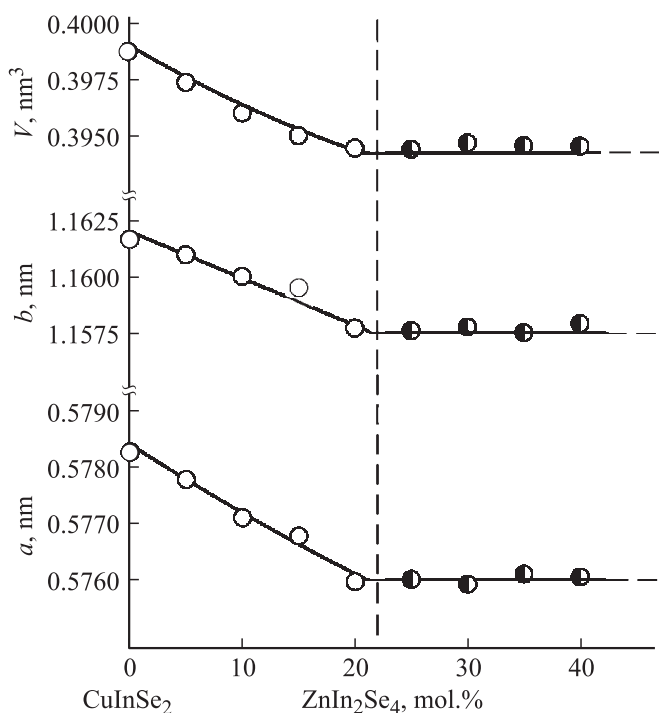


Рис. 1. Изменение параметров элементарной ячейки с составом твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$ при 870 К.

ре состава $\text{Cu}_{2.67}\text{Zn}_{0.67}\text{In}_4\text{Se}_8$ (20 мол% ZnIn_2Se_4) представлены в таблице. Как видно из представленных в таблице данных, атомы Zn замещают атомы Cu в их кристаллографических позициях. К тому же эта позиция становится частично занятой.

Таким образом, учитывая особенности образования кристаллов $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$, можно утверждать, что на их физические свойства будут влиять присутствующие в структуре раствора атомы Zn, наличие которых обуславливает образование катионных вакансий в структуре халькопирита.

Для исследования свойств твердых растворов на основе CuInSe_2 выращивались монокристаллы с шагом 5 мол%. Для роста использовался горизонтальный вариант метода Бриджмена. Подробно схема установки и процесс выращивания подобных кристаллов данным способом описаны в [9,10]. Поликристаллические сплавы массой 8 г, предварительно синтезированные из высоко-

кочистых элементов, были запаяны в вакуумированные кварцевые ампулы с конусным окончанием. Ампулы помещались в горизонтальную печь, наклоненную под углом 10° . После нагрева до 1470 К расплавы гомогенизировали 4 ч и начинали перемещение печи со скоростью 2 см/сутки при неподвижном положении ростовых контейнеров. Температурный градиент на фронте кристаллизации составлял 14 К/см. После достижения изотермической зоны при 870 К кристаллы отжигали в течение 250 ч и затем охлаждали до комнатной температуры со скоростью 100 К/сутки.

Состав выращенных кристаллов контролировался EDX-анализом. Измерения проводились для средней части кристалла. Результаты анализа состава показали, что содержание элементов в выращенных монокристаллах и состав исходной шихты удовлетворительно согласуются между собой. Так, например, для сплавов $\text{CuInSe}_2\text{--ZnIn}_2\text{Se}_4$ с 20 мол% ZnIn_2Se_4 найденное содержание элементов составляло Cu:Zn:In:Se = 18.11:3.29:26.62:51.98 ат%, а состав исходной шихты — Cu:Zn:In:Se = 17.39:4.35:26.09:52.17 ат%.

Для исследований электрических и фотоэлектрических свойств путем шлифовки и полировки алмазными абразивами изготавливались образцы в виде прямоугольных параллелепипедов. Средние размеры образцов со-

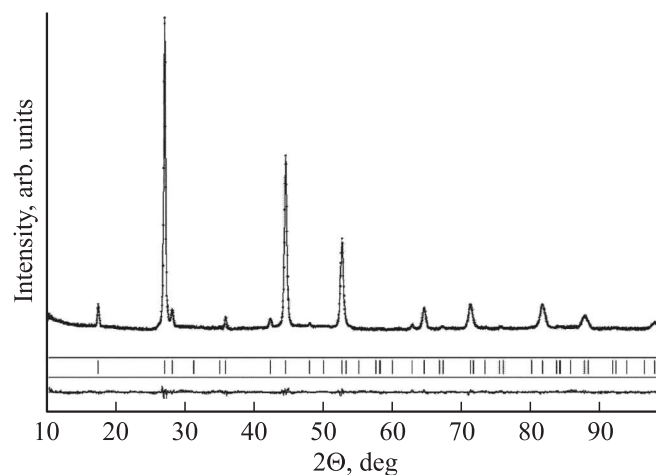


Рис. 2. Экспериментальные, рассчитанные и разностные дифрактограммы кристаллов $\text{Cu}_{2.67}\text{Zn}_{0.67}\text{In}_4\text{Se}_8$.

ставляли $0.5 \times 1 \times 5$ мм. Электрические контакты делали вплавлением чистого индия.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Электрические свойства

По знаку термоэдс было установлено, что монокристаллы твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$ имеют электронный тип проводимости. Удельная электропроводимость (σ) монокристаллов с содержанием 5–10 мол% ZnIn_2Se_4 при $T \approx 300$ К составляла $\sim 3.3\text{--}3.6 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ и слабо зависела от температуры (рис. 3, 4). В образцах с содержанием 5 мол% ZnIn_2Se_4 в диапазоне температур $\sim 180\text{--}300$ К наблюдается уменьшение σ с ростом температуры (рис. 3), что может свидетельствовать о наступлении металлической проводимости.

Холловская концентрация и подвижность электронов при $T \approx 300$ К составляли $n \approx 3.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $\mu \approx 60 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ в образцах с содержанием 5 мол% ZnIn_2Se_4 и $n \approx 5.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $\mu \approx 40 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ в образцах с 10 мол% ZnIn_2Se_4 . Большое значение концентрации свободных электронов и поведение температурной зависимости электропроводимости $\sigma(T)$ может свидетельствовать о состоянии этих кристаллов, близком к вырожденному. Согласно [11], в CuInSe_2 вырождение наступает при $n > 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что хорошо согласуется с нашими данными. Уменьшение подвижности электронов

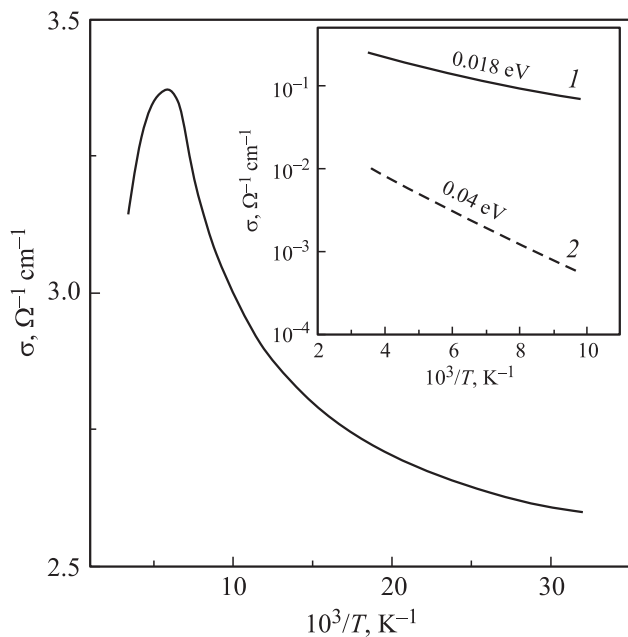


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводимости твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$ с содержанием 5 мол% ZnIn_2Se_4 . На вставке состав соответствует ZnIn_2Se_4 , мол%: 1 — 15, 2 — 20.

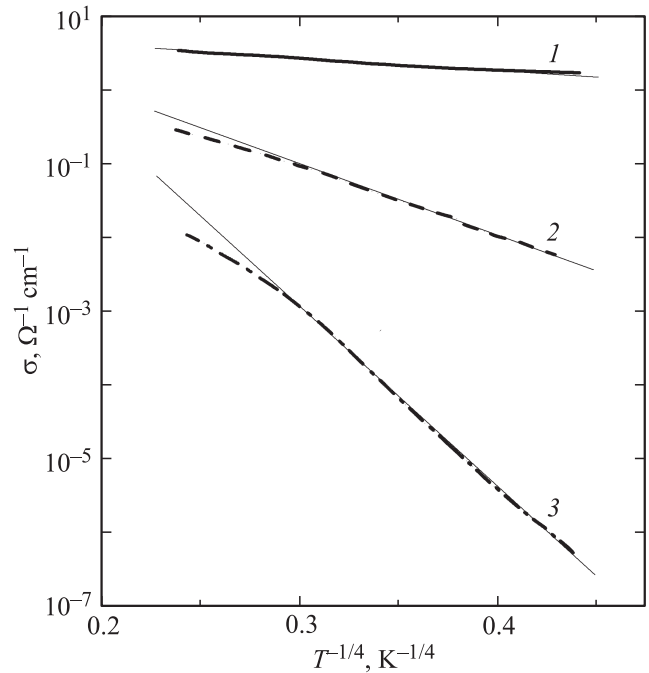


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводимости в координатах Мотта твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$ с различным молярным содержанием ZnIn_2Se_4 , мол%: 1 — 10, 2 — 15, 3 — 20.

с увеличением содержания ZnIn_2Se_4 может обуславливаться ростом дефектности кристаллов.

Вырождение кристаллов $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ с 5 и 10 мол% ZnIn_2Se_4 можно объяснить наличием мелких донорных центров, в качестве которых часто выступают антиструктурные дефекты In_{Cu} , что согласуется с ионными радиусами Cu, которые входят в формулу соединения как одновалентный элемент, $r(\text{Cu}^+) = 0.98$ нм, и трехвалентного атома In, $r(\text{In}^{3+}) = 0.92$ нм [12]. При этом хорошо исполняется критерий Гольшмидта для твердых растворов.

Температурные зависимости электропроводимости монокристаллов $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ с содержанием 10, 15 и 20 мол% ZnIn_2Se_4 представлены на рис. 4. С увеличением содержания второй компоненты σ монокристаллов $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ уменьшается и при $T \approx 300$ К составляет $\sim 1.4 \cdot 10^{-1} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ и $\sim 9 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ для растворов с содержанием 15 и 20 мол% ZnIn_2Se_4 соответственно. Это может быть вызвано увеличением концентрации катионных вакансий (V_{Cu}), которые в халькогенидных полупроводниках исполняют роль акцепторов, компенсирующих мелкие доноры. Соответственно наиболее скомпенсированными и дефектными оказались кристаллы состава 80 мол% CuInSe_2 — 20 мол% ZnIn_2Se_4 (рис. 4). Вследствие увеличения степени компенсации концентрация свободных электронов уменьшилась и при $T \approx 300$ К составила $\sim 6.7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $\sim 8.4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ для монокристаллов с содержанием 15 и 20 мол% ZnIn_2Se_4 .

Как видно с рис. 4, экспериментальные зависимости $\sigma(T)$ в интервале температур $\sim 27-110$ К хорошо спрямляются в координатах Мотта. Это свидетельствует о переносе заряда путем прыжковой проводимости электронов с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми (E_F). Температурная зависимость электропроводимости в таком случае описывается уравнением

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-T_0/T)^{1/4}. \quad (1)$$

Здесь параметр T_0 определяется по формуле

$$T_0 = \lambda/k_B N_F a^3, \quad (2)$$

где λ — безразмерный коэффициент, имеющий значение ~ 16 ; k_B — постоянная Больцмана, N_F — плотность состояний вблизи E_F , a — радиус локализации электрона вблизи E_F .

Из наклона прямых $\sigma(T)$ (рис. 4) для кристаллов $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ с содержанием 10, 15 и 20 мол% ZnIn_2Se_4 проведена оценка параметра T_0 . Для образцов с 20 и 15 мол% ZnIn_2Se_4 он составил $T_0 \approx 10^7$ К и $T_0 \approx 2 \cdot 10^5$ К, что свойственно полупроводниковым соединениям [13]. Для кристаллов с 10 мол% ZnIn_2Se_4 наблюдается значительное уменьшение параметра T_0 к величинам, несоответствующим прыжковой проводимости. Проведенные авторами работы [14] расчеты показали, что в пленках CuInSe_2 радиус локализации электрона вблизи E_F составляет $a \approx 2$ нм. Принимая $a \approx 2$ нм для твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$, согласно уравнению (2), получим, что $N_F \approx 2.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1}$ и $N_F \approx 10^{20} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1}$ в образцах с 20 и 15 мол% ZnIn_2Se_4 соответственно.

При температурах $T > 110$ К прыжковая проводимость переходит в активационную (см. вставку на рис. 3) и температурная зависимость электропроводимости подчиняется закону

$$\sigma = \sigma_A \exp(-E_A/k_B T). \quad (3)$$

Для исследованных твердых растворов $\sigma_A \approx 10^{-1}-10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, что свойственно для неупорядоченных полупроводников [15], к которым часто относят кристаллы с большой концентрацией дефектов [13,15]. Обуславливается такая проводимость термоактивацией носителей заряда с локализованных состояний возле уровня Ферми в запрещенной зоне на локализованные состояния хвоста зоны проводимости.

Определена по наклону $\sigma(T)$, в координатах Арениуса (см. вставку на рис. 3), термическая энергия активации составила $E_A \approx 0.018$ эВ для образцов с 15 мол% ZnIn_2Se_4 и $E_A \approx 0.04$ эВ для образцов с 20 мол% ZnIn_2Se_4 . Так как все исследованные образцы имели n -тип проводимости, то преобладающими в кристаллах являются донорные уровни. Соответственно при $T \approx 110-300$ К ответственными за термически активированные переходы с $E_A \approx 0.018$ эВ и

$E_A \approx 0.04$ эВ, вероятно, являются переходы (донорный уровень)–(зона проводимости). Согласно [7,16,17], донорные центры в CuInSe_2 , энергия активации которых ($E_A \approx 0.01-0.025$ эВ) хорошо согласуется с нашими данными, обуславливаются антиструктурными дефектами In_{Cu} . Следует подчеркнуть, что дефекты In_{Cu} и Cu_{In} всегда присутствуют в монокристаллах CuInSe_2 . По мнению авторов работы [17], In_{Cu} и Cu_{In} образуются вследствие фазового перехода сфалерит–халькоперит после кристаллизации CuInSe_2 и охлаждения до комнатной температуры. Кроме того, из-за особенностей образования $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$ при увеличении x возрастет концентрация V_{Cu} , что способствует увеличению числа дефектов In_{Cu} . Исходя из этого, можно предположить, что именно дефекты In_{Cu} определяют ход $\sigma(T)$ при $T \approx 110-300$ К (уравнение 3). Напротив, поскольку сплавы $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$ Cu -дефицитные, концентрация дефектов Cu_{In} уменьшается при росте x . Дефекты Cu_{In} создают акцепторные уровни, расположенные на $0.05-0.08$ эВ выше потолка валентной зоны [16,17].

О природе дефектных центров, ответственных за формирование зоны локализованных состояний, по которой проходит моттовский канал проводимости, можно только предположить, что они создаются V_{Cu} . В пользу данного предположения свидетельствует сильная зависимость полученных значений N_F от состава твердого раствора, и соответственно от концентрации V_{Cu} . При этом энергетическое положение такой зоны будет определять положение E_F при низких температурах ($T < 110$ К). Согласно [17], в соединениях CuInSe_2 вакансии меди создают акцепторные уровни, расположенные на 0.7 эВ выше потолка валентной зоны.

3.2. Фотоэлектрические свойства

Важным параметром твердых растворов на основе CuInSe_2 , который может определить перспективность их использования в оптоэлектронике, есть фоточувствительность. Твердые растворы с невысоким содержанием ZnIn_2Se_4 (5–10 мол%) оказались практически не фоточувствительными. Низкую фоточувствительность этих образцов можно объяснить невысокой концентрацией фотовозбужденных носителей заряда по сравнению с темновой концентрацией носителей заряда. С увеличением содержания ZnIn_2Se_4 фоточувствительность образцов возрастает, что в основном связано с уменьшением темновой электропроводимости образцов.

На рис. 5 и 6 представлены спектры фотопроводимости твердых растворов $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ с 15 и 20 мол% ZnIn_2Se_4 . Особенностью полученных спектров является наличие только одного узкого максимума с энергетическим положением $h\nu \approx 1.04-1.07$ эВ.

Из рис. 6 видно, что с уменьшением температуры спектральный максимум полосы фотопроводимости смещается в коротковолновую область, что может быть следствием температурного увеличения E_g . Полная ширина спектра на полувысоте изменяется в сторону

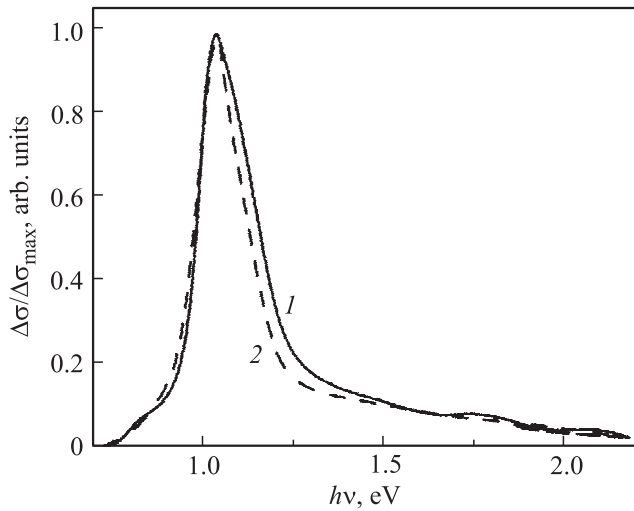


Рис. 5. Спектральные распределения фотопроводимости при 77 К твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$ с различным молярным содержанием ZnIn_2Se_4 , мол%: 1 — 15, 2 — 20.

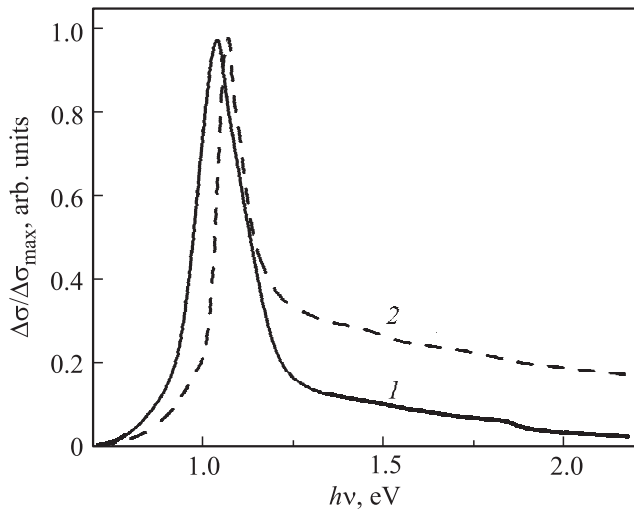


Рис. 6. Изменение спектра фотопроводимости твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$ с содержанием 20 мол% ZnIn_2Se_4 при понижении температуры. 1 — 77 К, 2 — 27 К.

уменьшения от 175 мэВ при $T = 77$ К до 110 мэВ при $T = 27$ К. Такое поведение спектров фотопроводимости свойственно для оптических переходов с участием примесных уровней.

Уменьшение полуширины пика фотопроводимости твердых растворов $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ с понижением температуры, помимо всех прочих причин, можно объяснить перезарядкой дефектных центров при захвате носителей заряда. Это ведет к уменьшению потенциала случайного электрического поля, связанного с флуктуациями концентрации дефектов (вакансий в катионной подрешетке) в образце. Подобное наблюдалось в работе [18].

Значение термического коэффициента изменения положения максимума фотопроводимости составляет $\sim 5.5 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, что близко к термическому коэффициенту изменения E_g в тонких пленках CuInSe_2 и других халькогенидных соединениях [19]. С понижением температуры наблюдается некоторое (\sim в 3 раза) увеличение $\Delta\sigma$ в коротковолновой области спектра (кривая 2, рис. 6). Подобное поведение спектров фотопроводимости наблюдается и при температурах, близких к комнатным [20]. Скорее всего, это связано с явлением „замороженной фотопроводимости“, наблюдаемой в неупорядоченных полупроводниках, характеризующимся выраженным потенциальным рельефом краев запрещенной зоны [21].

4. Заключение

Таким образом, в работе развита технология выращивания монокристаллов твердых растворов $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ n -типа проводимости. Установлено, что растворимость на основе CuInSe_2 со структурой халькопирита составляет 0–22 мол% ZnIn_2Se_4 . Параметры элементарной ячейки в пределах однофазной растворимости зависят от состава твердого раствора. Увеличение концентрации атомов цинка обуславливает рост концентрации V_{Cu} , которые образуют глубокие акцепторные центры, компенсирующие мелкие доноры. Мелкими донорами являются антиструктурные дефекты In_{Cu} . Изменение таким образом степени компенсации кристаллов позволяет эффективно контролировать их электрические и фотоэлектрические свойства.

Показано, что состояние монокристаллов $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ с небольшим содержанием второй компоненты (5–10 мол% ZnIn_2Se_4) близко к вырожденному. В температурном интервале $\sim 27\text{--}110$ К в сплавах, содержащих 15 и 20 мол% ZnIn_2Se_4 , доминирует прыжковый механизм проводимости. При $T \geq 110$ К прыжковая проводимость переходит в активационную. Увеличение содержания ZnIn_2Se_4 приводит к увеличению фоточувствительности твердых растворов.

Работа частично финансирована Литовским советом по науке, заявка TAP-LU-13-021.

Список литературы

- [1] L. Stolt, J. Hodstrom, J. Kessler, M. Ruckh, K.-O. Velthaus, H.W. Schock. Appl. Phys. Lett., **62** (6), 597 (1993).
- [2] H.W. Schock. Sol. Energy Mater. Solar Cells, **34** (1–4), 19 (1994).
- [3] V. Alberts, J.H. Schon, M.J. Witcomb, E. Bucher, U. Ruhle, H.W. Schock. J. Phys. D, **31** (20), 2869 (1998).
- [4] P.M. Gorley, V.V. Khomyak, Yu.V. Vorobiev, J. Gonzalez-Hernandez, P.P. Horley, O.O. Galochkina. Solar Energy, **82** (2), 100 (2008).

- [5] S. Niki, R. Suzuki, S. Ishibashi, T. Ohdaira, P.J. Fons, A. Yamada, H. Oyanagi, T. Wada, R. Kimura, T. Nakada. *Thin Sol. Films*, **387** (1–2), 129 (2001).
- [6] Fouad Abou-Elfotouh, D.J. Dunlavy, D. Cahen, R. Noufi, L.L. Kazmerski, K.J. Bachmann. *Progr. Cryst. Growth and Characterization*, **10** (15–17), 365 (1984).
- [7] J.H. Schon, E. Bucher. *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **57** (3), 229 (1999).
- [8] L.G. Akselrud, P.Yu. Zavalij, Yu.N. Grin, V.K. Pecharsky, B. Baumgartner, E. Wolfel. *Mater. Sci. Forum*, **133–136**, 335 (1993).
- [9] O.V. Parasyuk, Z.V. Lavrynyuk, O.F. Zmiy, Y.E. Romanyuk. *J. Cryst. Growth*, **311** (8), 2381 (2009).
- [10] 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).
- [11] A. Amara, A. Drici, M. Guerioune. *Phys. Status Solidi A*, **195** (2), 411 (2003).
- [12] А.И. Ефимов, Л.П. Белорукова, И.В. Василькова, В.П. Чечев. *Свойства неорганических соединений* (Л., Химия, 1983).
- [13] В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, Р. Кайпер, А.Г. Миронов, Р. Эндерлайн, Б. Эссер. *Электронная теория неупорядоченных полупроводников* (М., Наука, 1981).
- [14] Т.М. Гаджиев, А.А. Бабаев, Р.М. Гаджиева, Дж.Х. Магомедова, П.П. Хохлачев. *Неорг. матер.*, **44** (12), 1436 (2008).
- [15] Н. Мотт, Е. Девис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1974).
- [16] C. Rincon, R. Marque. *J. Phys. Chem. Sol.*, **60** (11), 1865 (1999).
- [17] М.А. Абдуллаев, Дж.Х. Магомедова, Р.М. Гаджиева, Е.И. Теруков, Ю.А. Николаев, Ю.В. Рудь, П.П. Хохлачев. *ФТП*, **35** (8), 906 (2001).
- [18] Г.Е. Давидюк, В.В. Галян, А.Г. Кевшин, В.С. Манжара, В. Кажукаускас. *Вестн. Волын. нац. ун-та. Физ. науки*, № 9, 19 (2008).
- [19] L.L. Kazmerski, C.C. Shien. *Thin Sol. Films*, **41** (1), 35 (1977).
- [20] 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).
- [21] М.К. Шейнкман, А.Я. Шик. *ФТП*, **10** (2), 209 (1976).

Редактор Т.А. Полянская

Specific features of the low-temperature electrical conductivity and photoconductivity of $\text{CuInSe}_2\text{—ZnIn}_2\text{Se}_4$ solid solutions

V.V. Bozhko, O.V. Novosad, O.V. Parasyuk, N. Vainorius*, A. Sakavicius*, V. Janonis*, V. Kazukauskas*, A.V. Chichurin

Lesya Ukrainka Eastern European National University, 43025 Lutsk, Ukraine

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

Abstract For the growing of $\text{CuInSe}_2\text{—ZnIn}_2\text{Se}_4$ crystals, the horizontal variant of the Bridgman method was chosen. $\text{CuInSe}_2\text{—ZnIn}_2\text{Se}_4$ single crystals are found to be *n*-type semiconductors. The weak temperature dependence of the electrical conductivity, high electron density for solid solutions with the contents 5–10 mol% ZnIn_2Se_4 and low photoconductivity testify that the corresponding state of crystals is close to a degenerate one. In the crystals with ~ 15 and ~ 20 mol% ZnIn_2Se_4 a variable range hopping conduction mechanism dominates at $\sim 27\text{—}110$ K and a thermally activated conductivity at $T \geq 110$ K was observed. Feature of the spectral distribution of their photoconductivity at 27–77 K is the presence of a narrow peak with $\lambda_{\text{max}} \approx 1190\text{—}1160$ nm.