

Нелинейность, оптоэлектронные свойства и их взаимосвязь для некоторых смешанных тройных дефектных халькопиритов*

С.Датта Рой

Приведены расчетные значения показателя преломления, оптической нелинейности, ширины запрещенной зоны и других параметров некоторых смешанных тройных дефектных халькопиритов. Для расчетов использовались модель связанного заряда Левайна и ее модификация Самантой и др. для множественных и смешанных структур. Нам впервые удалось показать связь ширины запрещенной зоны со средним квантовым числом, молекулярным весом и параметром смещения аниона. Эти зависимости могут оказаться крайне полезными при проектировании различных оптоэлектронных и нелинейных лазерных устройств.

Ключевые слова: дефектный халькопирит, смешанные кристаллы, запрещенная зона, квантовое число, молекулярный вес, эффективный заряд.

1. Введение

Тройные халькопириты (II-IV-V₂ и I-III-VI₂) [1–3] и их смешанные разновидности [4, 5] обладают значительным технологическим потенциалом в различных областях применения: для нелинейных лазерных устройств, оптоэлектроники, солнечных батарей, высокоскоростных транзисторов. Это связано с возможностью управления такими параметрами, как ширина запрещенной зоны, показатель преломления, коэффициент теплового расширения, которые могут подгоняться под конкретные требования. Кроме того, широкий диапазон ширин запрещенной зоны и подвижность носителей заряда в тройных полупроводниках типа ABC₂, их способность формировать различные твердые растворы и вмещать в себя примеси обеспечили возможности для создания материалов, имеющих большое технологическое значение.

Халькопириты по своей структуре являются ничем иным, как суперструктурой типа ZnS, и характеризуются наличием скорее двух катионных подрешеток, чем одной, тетрагональной дисторсией и смещением аниона из позиции, характерной для сфалерита, т. е. идеальной тетраэдрической структурой. Не только исходные (II-IV-V₂ и I-III-VI₂), но и дефектные халькопириты, принадлежащие к группам II-III-VI₄ и I-III-IV-VI₄ (особенно к последней), обладают значительным потенциалом для различных технологических применений [6, 7] из-за их сильной нелинейности, интенсивной люминесценции и высокой фоточувствительности. Тиогаллаты кадмия и ртути, имеющие запрещенную зону с прямыми переходами, чрезвычайно востребованы для производства светодиодов и лазеров, вместе с тем их остаточная проводимость используется при разработке ячеек памяти. Материалы, подобные HgGa₂S₄, HgGa₂Se₄, CdGa₂S₄, и их комбинации, а

именно HgGa₂(Te_xSe_{1-x})₄ [8], можно использовать в нелинейных устройствах и перестраиваемых фильтрах. В связи с тенденцией к расширению области применения этих кристаллов мы изучили образцы Hg(Ga_xIn_{1-x})₂Se₄, Hg(Ga_xIn_{1-x})₂Te₄, Cd(Ga_xIn_{1-x})₂Se₄, Cd(Ga_xIn_{1-x})₂Te₄, CdIn₂(Se_xTe_{1-x})₄, Zn_xCd_{1-x}Ga₂S₄, Zn_xHg_{1-x}Ga₂S₄ и впервые оценили их линейные и нелинейные оптические свойства, наименьшую ширину запрещенной зоны и эффективные заряды, сравнив полученные значения с доступными экспериментальными данными. Исследование было обусловлено тем, что перечисленные параметры играют ключевую роль в характеристике оптических свойств структуры при изменении концентрации катионов/анионов, а конечные кристаллы не всегда удовлетворяют жестким требованиям, предъявляемым к устройствам на их основе. В связи с этим нам также удалось обнаружить зависимость ширины запрещенной зоны от некоторых важных физических параметров, например среднего квантового числа, молекулярного веса и энергии смещения аниона, что является крайне важным и необходимым для проектирования устройств и понимания механизмов, управляющих такими процессами.

2. Особенности строения

Дефектная группа кристаллизуется в частично упорядоченной структуре халькопирита с пространственной группой I42d (D_{2d}¹²), подобной структуре халькопиритов A^IB^{III}C₂^{VI}. Дефектную структуру халькопирита A^{II}B^{III}C₂^{VI} можно получить последовательным замещением из сфалерита (цинковая обманка). Последовательность замещений показана на рис.1. Здесь элементарная ячейка

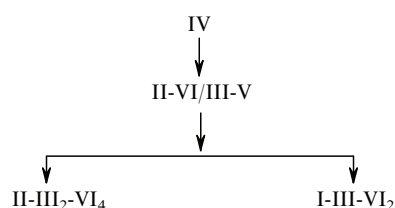


Рис.1. Получение дефектных халькопиритных структур.

* Перевод с англ. В.И.Кошечкиной.

S.Dutta Roy. Physics Department, Burdwan University, Burdwan 713104, India; web-site: buweb.buruniv.ac.in, e-mail: bwn_lord@yahoo.co.in

Поступила в редакцию 17 июля 2009 г.

дефектной структуры (HgGa_2Se_4) содержит два формульных элемента и семь атомов. В такой дефектной тройной структуре ($\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$) четыре различных катиона занимают вакансию в матрице, и, таким образом, можно получить две возможные конфигурации. Элементами матриц А и В могут быть как ($\text{A}^{\text{II}}-\square$) и ($\text{B}^{\text{III}}-\text{B}^{\text{III}}$), так и ($\text{A}^{\text{II}}-\text{B}^{\text{III}}$) и ($\text{B}^{\text{III}}-\square$), если использовать формулу $\text{A}^{\text{II}}-\text{B}_2^{\text{III}}-\square\text{C}_4^{\text{VI}}$, где \square означает вакансию. Эта вакансия представляет собой упорядоченный дефект, причем попытки занять ее оказываются безрезультатными, что говорит о том, что дефект является внутренним. Таким образом, можно сказать, что макроскопические свойства тройных дефектных халькопиритов связаны с микроскопическим вкладом базовых структурных элементов II-VI, III-VI, III-VI и \square -VI, образующих бесконечно повторяемую структуру.

Многие соединения с такой структурой были выращены Ханом и Стриком [9]. В элементарной ячейке дефектного халькопирита 24 связи, тогда как в нормальном их 32. Концентрация валентных электронов в этом соединении составляет 4.57, а упорядоченных дефектов в катионной подрешетке – 25 %, в то время как в нормальном халькопирите концентрация валентных электронов равна 4. Это повышает интерес к исследованию дефектных структур, поскольку они обладают такими важными свойствами, как крайне затрудненная активация, сильная фотопроводимость и стойкость к излучению. Последнее свойство крайне привлекательно для лазеров большой мощности. Кроме того, явления переключения, эффекты памяти и частичное разупорядочивание для этого типа структур указывают на необходимость дальнейших детальных исследований. Нелинейность, в принципе, также обеспечивает тепловое взаимодействие между различными электромагнитными модами. Для этих структур были выявлены некоторые важные зависимости, например увеличение показателя преломления при уменьшении ширины запрещенной зоны, уменьшение ширины запрещенной зоны с увеличением периода решетки и увеличение нелинейной восприимчивости с ростом показателя преломления. Эти зависимости играют ключевую роль в характеристике технологического потенциала полупроводников.

3. Теория и метод оценки

Требования, предъявляемые к материалам для нелинейных оптических устройств, весьма жесткие и инициируют поиск новых материалов, например, путем изменения концентрации катионов или анионов либо за счет использования искусственных структур на основе сверхрешеток и гетероструктур. Несмотря на достигнутые успехи, некоторые фундаментальные параметры, такие как, например, ширина запрещенной зоны, ионизуемость и восприимчивость (линейная и нелинейная), все еще неизвестны, являясь при этом крайне важными параметрами, необходимыми для лучшего понимания величин эффективных зарядов, энергии связи или энергии связи для примесей.

Диэлектрическая постоянная и показатель преломления полупроводникового материала являются очень важными физическими параметрами как с теоретической, так и с практической точки зрения, потому что они имеют большое значение при проектировании широкого круга сложных полупроводниковых устройств. С другой стороны, оптическая нелинейность – один из ключевых

параметров при оценке материалов с точки зрения их использования в некоторых устройствах для получения смешанных частот. Кроме того, структура с высоким показателем преломления обычно имеет более высокую нелинейность, что способствует поиску новых материалов с большими показателями преломления.

Шен [10] и Веррет [11] использовали матрицу плотности и дипольное приближение для получения выражения для нелинейных восприимчивостей в рамках теории возмущений [12]. Из нескольких подходов [13–16] для оценки нелинейности материалов модель связанного заряда Левайна [15, 16] оказалась наиболее перспективной, а Саманта с коллегами вычислил оптическую нелинейность некоторых смешанных тройных систем [17] и дефектных кристаллов [17, 18], внося в модель необходимые изменения. Линейные и нелинейные оптические свойства полупроводникового кристалла можно определить на основе правильно составленной геометрической суммы соответствующих свойств образующих его химических связей. Кристаллическая структура халькопирита, являясь нецентросимметричной, обладает фундаментальным свойством – отличным от нуля нелинейным оптическим тензором, который может достигать больших значений. Поскольку дефектные халькопириты используются в различных оптоэлектронных и нелинейных лазерных устройствах, изучение этого материала представляется крайне важным. Для структуры типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ полная восприимчивость определяется как

$$\chi = \frac{1}{4}(\chi_{\text{AC}} + 2\chi_{\text{BC}} + \chi_{\text{CC}}).$$

Полная нелинейность (или дельта Миллера Δ) – это сумма частных вкладов различных типов связей, которую можно записать как

$$\Delta = \sum [F\Delta(E_{\text{h}}(x)) + F\Delta(C(x))].$$

Согласно модели связанного заряда Левайна выражение для дельты Миллера для кристаллов $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ можно записать в виде

$$\Delta_{pqr}(x) = F\{A_{pqr}^{\text{II-VI}}(C(x)) + \Delta_{pqr}^{\text{II-VI}}(E_{\text{h}}(x)) + 2[A_{pqr}^{\text{III-VI}}(C(x)) + \Delta_{pqr}^{\text{III-VI}}(E_{\text{h}}(x))]\},$$

где

$$F\Delta(C(x)) = 0.288b(Z_{\alpha} + Z_{\beta})[\chi_{\text{r}}^1(x)]^2 C^1(x) V_{\text{r}}^1(x)$$

$$\times \frac{\exp[-k_{\text{s}}r_0(x)]}{E_{\text{g}}^2(x)d^2(x)\chi_{\text{comp}}^3 q(x)/e};$$

$$F\Delta(E_{\text{h}}(x)) = 0.232f_{\text{e}}(x) \frac{[\chi_{\text{r}}^1(x)]^2 \rho(x) V_{\text{r}}^1(x)}{d(x)\chi_{\text{comp}}^3 q(x)/e}.$$

Величины F , Δ , $E_{\text{h}}(x)$ и $C(x)$ соответствуют отдельным связям, остальные параметры взяты из работ Левайна [15, 16] и Саманты [17, 18], где также обсуждался метод оценки различных параметров. В то время как показатель преломления структуры можно оценить, используя выражение $\varepsilon = 1 + 4\pi\chi_{\text{comp}}$, для оценки длины связей атомов в смешанных кристаллах используется соотношение, впервые предложенное Ван Вехтенем и Бергшт-

рассером [19], что, в конце концов, позволяет определить нелинейность смешанного кристалла.

И снова наличие внутренних дефектов способствует дальнейшим исследованиям этих структур для изучения влияния дефекта на ширину запрещенной зоны, нелинейность, ионизуемость и эффективный заряд. Ионизуемость соединения является ключевым фактором, ответственным за переход свойств от полупроводниковых к изоляционным и за фазовые переходы от четырех- к шестислойной структуре. Кроме того, ионизуемость также крайне важна для сложносоединенной смешанной полупроводниковой кристаллической структуры, свойства которой зависят от ее состава. Сведения о химических связях между кристаллографической структурой и составом, но и для определения физических и химических свойств вещества. Химическая связь двух атомов с разными электроотрицательностями приводит к передаче электронов между ними и к появлению эффективных зарядов [20]. Информация об этой химической связи позволяет оценить эффективный заряд, а информация об эффективном заряде дефектного халькопирита и о корреляции между многочисленными диэлектрическими параметрами необходима для исследования диэлектрических свойств этих веществ и классификации кристаллических структур.

В связи с этим мы провели оценку эффективных зарядов для обоих типов смешанных дефектных халькопиритов (амальгмированного и персистентного), используя подходы Хубнера [21] и Хубнера и Юнгера [22], модифицированные с учетом особенностей смешанных кристаллов. Поскольку эти смешанные кристаллы могут содержать любой из двух типов катионов или анионов, вероятность нахождения валентного электрона элементарной ячейки смешанного кристалла изменяется. Для смесей II-III₂-VI₄ существуют 32 валентных электрона: $32(1 - f_i)/2$ в II и в III (2 атома) и одна вакансия $32(1 + f_c)/2$ как четыре атома VI. Выражения для эффективных зарядов структур имеют вид

$$q_{II} = 4f_i - 3.12, \quad q_{III} = 4f_i - 2.12, \quad q_{vac} = 4f_i - 2.88, \\ q_{VI} = 2 - 4f_i.$$

В связи с этим мы оценили наименьшую ширину запрещенной зоны для этих смешанных кристаллов E_g на основе зависимостей E_g от молекулярного веса M и среднего квантового числа \bar{n} некоторых дефектных халькопиритов. Полученные значения сравнивались с доступными экспериментальными данными. Мы также впервые определили зависимость E_g от параметра смещения аниона u для этого типа структур, поскольку она дает ценную информацию для разработки нового оптоэлектронного устройства.

4. Обсуждение результатов

Расчетные значения оптической нелинейности и показателя преломления, а также доступные экспериментальные данные приведены в табл.1. Ширина запрещенной зоны и эффективные заряды представлены в табл.2. Что касается нелинейности, то было замечено, что когда один из компонентов смешанного кристалла с меньшим атомным числом замещается компонентом с большим атомным числом, нелинейность возрастает, и это верно

как для амальгмированного (катионного), так и для персистентного (анионного) типа структур. Кроме того, есть предположение, что нелинейность возрастает, если Cd замещается Hg, а Se замещается Te, подтверждая тот факт, что вклад более сильной ионной связи существенно больше, чем менее сильной. Анализ результатов показывает, что, обладая достаточной нелинейностью для практического использования, кристалл $Hg(Ga_xIn_{1-x})_2Se_4$ подходит в качестве нелинейного материала для видимого диапазона, в то время как $Cd(Ga_xIn_{1-x})_2Se_4$, $Cd(Ga_xIn_{1-x})_2Te_4$ будут пригодны для ИК области, а $Hg(Ga_xIn_{1-x})_2Te_4$ и $CdIn_2(Se_xTe_{1-x})_4$ – для дальней ИК области. В настоящий момент номенклатура кристаллов хорошего качества для генерации с понижением частоты в средней ИК области ограничена, доступностью коммерческих кристаллов также невелика [29], так что настоящая работа, возможно, будет способствовать поиску новых материалов. Анализ оптической нелинейности показал, что ее величину можно изменять за счет изменения либо числа катионов/анионов, либо числа катионов и анионов одновременно.

Ширина запрещенной зоны E_g при различных значениях x оценивалась по ее зависимостям от молекулярного веса M и среднего квантового числа \bar{n} по методу наименьших квадратов (рис.2). Затем она сравнивалась с доступными экспериментальными значениями (см. табл.2). Было получено очень хорошее согласие теоретических и экспериментальных значений. Анализ зависимости $E_g(x)$ показывает, что изгиб более выражен [30, 31] при изменении концентрации катионов (рис.3) и практически отсутствует (т.е. зависимость линейна) при изменении концентрации анионов (рис.4), что подтверждает более ранние наблюдения [32–34]. Видно, что дефект играет ключевую роль в нейтральности заряда и перечисленные структуры должны обладать положительным эффективным зарядом. Анализ результатов показывает, что для смесей, содержащих Zn, изменение эффективного заряда q_{VI} крайне мало, когда S замещается Se, но более выражено для смесей, содержащих Cd с Se, замещенным Te, в то время как для смесей с Hg изменение также мало. Поскольку ионизуемость смешанных структур $Zn_xCd_{1-x}Ga_2S_4$ остается практически неизменной при изменении величины x , а следовательно, эффективные заряды тоже не меняются, то эти структуры не приведены в табл.1 и 2.

В табл.1 представлены расчетные показатели преломления структур вместе с экспериментальными значениями и значениями, полученными с помощью формулы Мосса. Согласие результатов достаточно хорошее и отражает тот факт, что формула Мосса для двойных структур может использоваться также и для множественных структур. В связи с этим следует отметить, что зависимости от x показателя преломления обоих дефектных структур, $CdGa_2S_4$ и $HgGa_2S_4$, имеют точку изотропности, в которой кристалл изменяет свой знак двулучепреломления. Таким образом, появляется возможность построения узкополосного перестраиваемого оптического фильтра. Например, $ZnGa_2S_4$ не имеет точки смены знака двулучепреломления, а при замещении цинка кадмием при правильном выборе концентрации становится возможным получить такой фильтр, имеющий большое значение для технологий.

Нам впервые удалось получить зависимость наименьшей ширины запрещенной зоны E_g от параметра

Табл.1. Расчетные значения нелинейности и показателя преломления, а также экспериментальные данные из работы [23] для халькопиритов различного состава.

Халькопирит	Значение x	Нелинейность (10^{-6} ед. СГС)	Показатель преломления		
			Расчет	Расчет по формуле Мосса $n = (77.4/E_g)^{1/4}$	Эксперимент
Hg(Ga _x In _{1-x}) ₂ Se ₄	0	2.38	2.60	2.66	
	0.25	2.27	2.60	2.63	
	0.50	2.20	2.61	2.58	
	0.75	2.16	2.61	2.55	
	1.00	2.19	2.62	2.51	
Hg(Ga _x In _{1-x}) ₂ Te ₄	0	2.75	2.83	3.13	2.92
	0.25	2.28	2.83	3.08	
	0.50	2.24	2.84	2.99	
	0.75	2.19	2.84	2.95	
	1.00	2.43	2.85	2.86	
Cd(Ga _x In _{1-x}) ₂ Se ₄	0	2.12	2.44	2.56	
	0.25	2.09	2.44	2.55	
	0.50	2.08	2.43	2.52	
	0.75	2.08	2.43	2.50	
	1.00	2.08	2.42	2.47	2.52
Cd(Ga _x In _{1-x}) ₂ Te ₄	0	2.39	2.69	3.00	2.55
	0.25	2.36	2.69	2.91	
	0.50	2.24	2.70	2.86	
	0.75	2.17	2.70	2.82	
	1.00	2.18	2.71	2.75	
CdIn ₂ (Se _x Te _{1-x}) ₄	0	2.39	2.69	2.86	2.55
	0.25	2.31	2.63	2.77	
	0.50	2.23	2.56	2.69	
	0.75	2.16	2.50	2.64	
	1.00	2.08	2.44	2.56	
Zn _x Cd _{1-x} Ga ₂ S ₄	0	1.95	2.24	2.29	2.30
	0.25	1.81	2.23	2.29	
	0.50	1.64	2.23	2.27	
	0.75	1.60	2.23	2.25	
	1.00	1.41	2.22	2.27	
Zn _x Hg _{1-x} Ga ₂ S ₄	0	2.04	2.28	2.27	2.36
	0.25	1.91	2.26	2.26	
	0.50	1.72	2.25	2.25	
	0.75	1.70	2.24	2.24	
	1.00	1.41	2.23	2.22	

смещения аниона u для некоторых дефектных халькопиритов (рис.5). Смещение аниона является ключевым параметром при разработке новых материалов для технологического использования, поскольку от него зависит баланс между ковалентным и ионным вкладами в запрещенную зону, вызывающими ее увеличение при росте этого параметра. Оказались безуспешными попытки выявить связь между тетрагональной дисторсией и квадра-

том разности электроотрицательностей для указанных дефектных халькопиритов, содержащих Hg и Cd, которая была получена Нооланди [35] отдельно для Zn-содержащих и для Cd-содержащих структур, принадлежащих к халькопиритам II-IV-V₂. Это можно объяснить тем, что в структурах II-IV-V₂ существуют два типа катионов, в то время как в дефектных халькопиритах – четыре (с учетом вакансии). Наличие большего числа катионов в этих

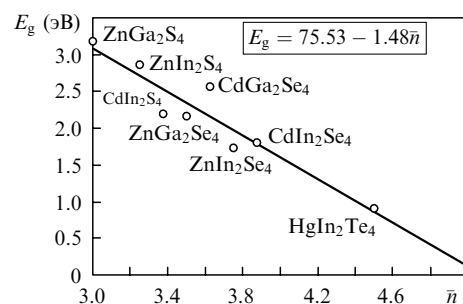
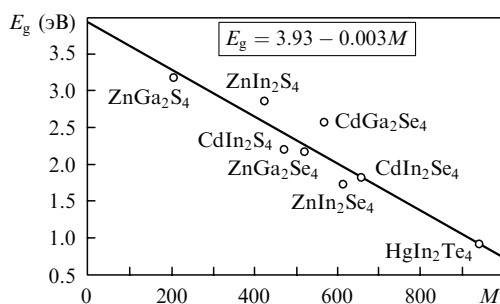


Рис.2. Зависимости E_g от молекулярного веса M и среднего квантового числа \bar{n} для некоторых дефектных халькопиритов.

Табл.2. Расчетные значения ширины запрещенной зоны и эффективного заряда, а также экспериментальные данные для халькопиритов различного состава.

Халькопирит	Значение x	Ширина запрещенной зоны E_g (эВ)		Эффективный заряд			
		Расчет	Эксперимент	$-q_{II}$	q_{III}	q_{VI}	q_{vac}
$Hg(Ga_xIn_{1-x})_2Se_4$	0	1.55	1.58 [24]	0.64	0.36	0.48	1.84
	0.2	1.60	1.69 [24]	0.68	0.32	0.44	1.80
	0.4	1.70	1.79 [24]	0.72	0.28	0.40	1.76
	0.6	1.80	1.89 [24]	0.76	0.24	0.36	1.72
	0.8	1.85	1.99 [24]	0.80	0.20	0.32	1.68
	1.0	1.95	2.08 [24]	0.84	0.16	0.28	1.64
$Hg(Ga_xIn_{1-x})_2Te_4$	0	0.80	0.78 [25]	0.52	0.48	0.60	1.92
	0.2	0.85		0.60	0.40	0.52	1.88
	0.4	0.90		0.68	0.32	0.44	1.88
	0.6	1.00		0.76	0.24	0.36	1.72
	0.8	1.05		0.84	0.16	0.28	1.64
	1.0	1.15		0.92	0.08	0.20	1.56
$Cd(Ga_xIn_{1-x})_2Se_4$	0	1.76	1.81 [26]	0.32	0.68	0.80	2.16
	0.2	1.80		0.44	0.56	0.68	2.04
	0.4	1.90		0.56	0.44	0.56	1.92
	0.6	2.00		0.68	0.32	0.44	1.80
	0.8	2.05		0.80	0.20	0.32	1.68
	1.0	2.15	2.27 [27]	0.92	0.08	0.20	1.56
$Cd(Ga_xIn_{1-x})_2Te_4$	0	0.95	1.15 [23]	0.64	0.36	0.48	1.84
	0.2	1.05		0.73	0.27	0.39	1.75
	0.4	1.10		0.82	0.18	0.30	1.66
	0.6	1.20		0.90	0.06	0.22	1.57
	0.8	1.25		0.99	0.01	0.13	1.49
	1.0	1.35		0.08	0.01	0.04	1.40
$CdIn_2(Se_xTe_{1-x})_4$	0	0.95	1.15 [23], 1.27 [28]	0.64	0.32	0.48	1.84
	0.2	1.10	1.25 [28]	0.57	0.42	0.54	1.90
	0.4	1.25	1.28 [28]	0.51	0.49	0.61	1.97
	0.6	1.45	0.35 [28]	0.45	0.55	0.67	2.03
	0.8	1.60	1.40 [28]	0.38	0.62	0.74	2.09
	1.0	1.73	1.81 [26], 178 [28]	0.32	0.68	0.80	2.16
$Zn_xCd_{1-x}Ga_2S_4$	0	2.90	2.92 [6]	0.88	0.12	0.28	1.76
	0.2	2.95					
	0.4	3.00					
	0.6	3.05					
	0.8	3.10					
	1.0	3.18	3.18 [6]	0.88	0.12	0.24	1.60
$Zn_xHg_{1-x}Ga_2S_4$	0	2.79	2.79 [6]	0.80	0.20	0.32	1.68
	0.2	2.80		0.82	0.18	0.30	1.64
	0.4	2.90		0.83	0.17	0.29	1.65
	0.6	2.95		0.85	0.15	0.27	1.63
	0.8	3.05		0.86	0.13	0.26	1.62
	1.0	3.15	3.18 [6]	0.88	0.12	0.24	1.60

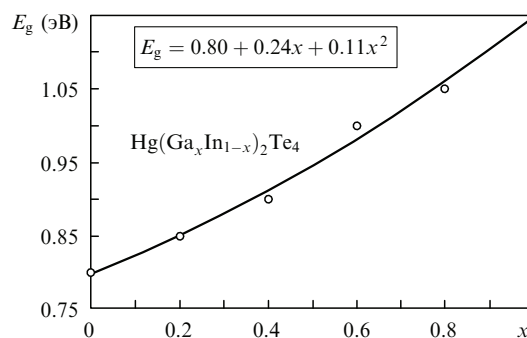
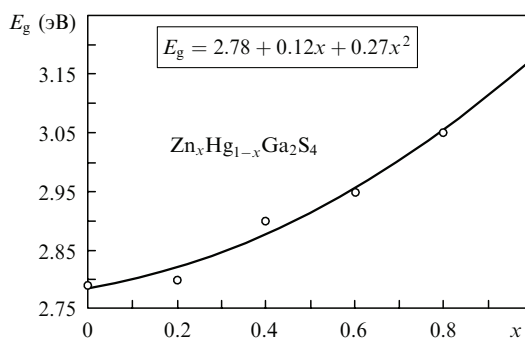
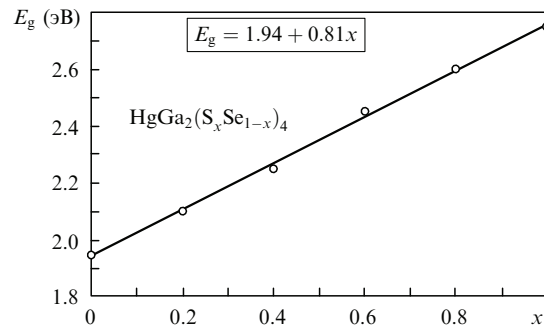
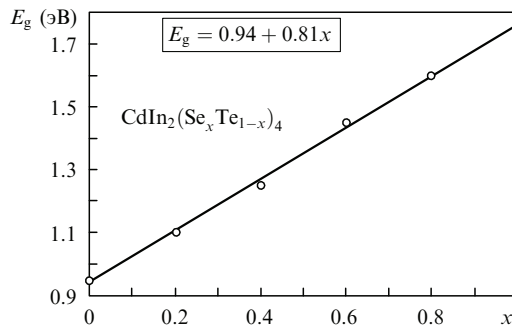
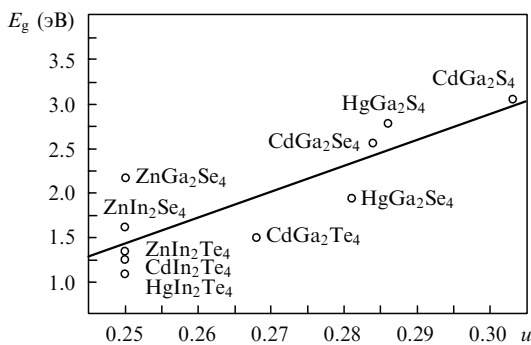


Рис.3. Зависимости E_g от значения x при изменении концентрации катионов.

Рис.4. Зависимость E_g от значения x при изменении концентрации анионов.Рис.5. Расчетная зависимость E_g от параметра смещения аниона u .

структурах по сравнению с простыми структурами II-IV- V_2 усложняет ситуацию и приводит к отсутствию подобной связи, указывая на то, что в данном случае дефект играет ключевую роль. Таким образом, можно заключить, что корреляция Нооланди имеет место только для простых структур на основе халькопирита, но не для халькопиритов, содержащих более двух катионов.

Высокая фотопроводимость и проблема активации рассматриваемых структур указывают на большое число состояний в запрещенной зоне. Это справедливо для всех дефектных структур, поэтому можно сделать вывод о том, что такие состояния связаны с вакансиями. В то время как диэлектрическая проницаемость и показатель преломления являются усредненными макроскопическими величинами, эффективный заряд характеризует каждый ион в кристалле, поскольку хорошо известно, что в кристалле невозможно определить одиночный эффективный заряд, если он изменяется от явления к явлению.

5. Заключение

Широкий диапазон изменения физических свойств, обнаруженных у тройных дефектных халькопиритов, открывает перспективы их использования в самых различных устройствах. Исследования этих свойств и улучшенное управление дефектами в процессе роста кристалла, а также разработка новых устройств с использованием тройных и четверных дефектных структур представляют интерес для новых технологических решений.

Настоящая работа была выполнена при частичной поддержке гранта Университетской комиссии грантов DSA-III по физике в рамках специальной программы помощи, оказанной департаменту физики по теме «Физика твердых сред и лазерные применения».

1. Shay J.L., Wernick J.H. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors:*

Growth, Electronic Properties and Applications (New York: Pergamen Press, 1975).

- Rashkeev S.N., Limpijumngong S., Lambrecht W.R.L. *Phys. Rev. B*, **59**, 2737 (1999).
- Wagner S. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, No. 35, 205 (1977).
- Mikkelsen J.C. Jr., Kildal H. *J. Appl. Phys.*, **49**, 429 (1978).
- Samanta L.K., Ghosh D.K., Bhar G.C. *Phys. Stat. Sol. A*, **93**, K51 (1986).
- Георгобиани А.Н., Радауцан С.И., Тигиняну И.М. *ФТП*, **19**, 193 (1985).
- Samanta L.K., Ghosh D.K., Ghosh P.S. *Phys. Rev. B*, **39**, 10261 (1989).
- Jackson A.G., Ohwer M.C., Leclair S.R. *Infrared Phys. Technol.*, **38**, 233 (1997).
- Hahn H., Stric G. *Naturwissenschaften*, **54**, 225 (1967).
- Shen Y.R. *The Principles of Nonlinear Optics* (New York: Wiley, 1984).
- Wherret B.S. *Proc. Roy. Soc. A*, **390**, 373 (1983).
- Jha S.S., Bloembergen N. *IEEE J. Quantum Electron.*, **4**, 67 (1968).
- Chunla D.S. *Phys. Rev. Lett.*, **26**, 1441 (1971).
- Van Vechten J.A. *Phys. Rev. B*, **182**, 891 (1969).
- Levine B.F. *J. Chem. Phys.*, **59**, 1463 (1973).
- Levine B.F. *Phys. Rev. B*, **7**, 2591 (1973).
- Samanta L.K., Ghosh D.K., Bhar G.C. *Phys. Rev. B*, **33**, 4145 (1986).
- Ghosh D.K., Ghosh P.S., Samanta L.K. *Phys. Rev. B*, **41**, 5126 (1990).
- Van Vechten J.A., Bergstresser T.K. *Phys. Rev. B*, **1**, 3351 (1970).
- Wakamura K., Arai T. *J. Appl. Phys.*, **62**, 1750 (1987).
- Hubner K. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **52**, K33 (1972).
- Hubner K., Unger K. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **54**, K65 (1972).
- Madelung O. (Ed.) *Neumerical Data and Functional Relationship in Science and Technology, Landolt-Börnstein New Series* (Berlin–Tokyo: Springer, 1985).
- Kim W.T., Kim C.D., Kim H.C., Min S.K., Park H.L. *Proc. VIII Int. Conf. on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC)* (Kishinev, 1990, p. 91).
- Eshraghli S.A., Kianian S., Ostrom B., Statudd O.M., Gentile A.L. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **105**, 563 (1988).
- Trykozko R. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, No 35, 249 (1977).
- Nakanishi H. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, 103 (1980).
- Коваль Л.С., Радауцан С.И., Соболев В.В. *Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы*, **8** (11), 2021 (1972).
- Petrov V., Rotermond F., Noack F. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **3**, R1 (2001).
- Bodnar I.V., Bologer A.P., Korzun B.V. *Phys. Stat. Sol. B*, **109**, K31 (1982).
- Hong W., Moller W., Neumann H., Reccius E., Kuhn G. *Phys. Stat. Sol. B*, **92**, K1 (1979).
- Bodnar I.V., Korzun B.V., Lakomski A.J. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **105**, K143 (1981).
- Chapman C.H., Schewchun J., Loferski J.J., Garside B.K., Beaudieu R. *Appl. Phys. Lett.*, **34**, 735 (1979).
- Goodchild G., Woolley J.C., Gonzales J. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, Suppl. 19-3, 123 (1980).
- Noolandi J. *Phys. Rev. B*, **10**, 2490 (1974).