

# Примесное поглощение и люминесценция кристаллов $\text{CuGaSe}_2$

© И.П. Пономарева, А.Ю. Серов, И.В. Боднарь

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, 198504 Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

E-mail: ftira@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 17 ноября 2005 г.

В окончательной редакции 20 марта 2006 г.)

Сравнение экспериментальных спектров поглощения кристаллов  $\text{CuGaSe}_2$  с расчетными позволило выявить в исследуемых образцах два акцепторных уровня с энергиями ионизации 66 и 167 meV. В спектрах люминесценции  $\text{CuGaSe}_2$  при 77 К обнаружено четыре перехода типа примесь–зона с энергиями ионизации примесных уровней 66, 99, 136 и 190 meV. Исследование температурной зависимости люминесценции (11–77 К) позволило выявить полосу с максимумом 1.671 eV, связанную с излучением донорно-акцепторных пар. Рассчитана сумма энергий ионизации примесей, формирующих донорно-акцепторные пары, что наряду с температурной зависимостью относительных интенсивностей полос излучения типа примесь–зона позволило определить энергии ионизации соответствующих донора и акцептора.

PACS: 71.55.Ht, 78.55.Hx, 78.40.Na

## 1. Введение

Кристалл  $\text{CuGaSe}_2$  принадлежит к полупроводникам типа I–III–VI<sub>2</sub>, которые являются изоэлектронными и структурными аналогами соединений группы II–VI и в течение многих лет активно исследуются. Эти вещества находят практическое применение; например, на основе твердого раствора  $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$  производятся пленки для солнечных батарей, которые отличаются очень высокой эффективностью — более 18% [1,2].

Как и большинство соединений этого класса,  $\text{CuGaSe}_2$  является прямозонным полупроводником, он имеет структуру халькопирита и принадлежит к пространственной группе  $D_{2d}^{12} - 142d$ . Зонная структура кристаллов I–III–VI<sub>2</sub>, в том числе  $\text{CuGaSe}_2$ , может быть получена на основе зонной структуры их бинарных аналогов. Прямые переходы между зоной проводимости (симметрия  $\Gamma_6$ ) и верхней валентной зоной (симметрия  $\Gamma_7$ ) разрешены в поляризации с  $E \parallel C_4$ , но слабо проявляются и в поляризации с  $E \perp C_4$  [3].

Несовершенства кристаллической решетки играют большую роль в формировании оптических свойств кристалла, поэтому важно знать, какие примеси и решеточные дефекты проявляются в соединениях I–III–VI<sub>2</sub>. Изучению примесей в  $\text{CuGaSe}_2$  посвящено большое число работ (см., например, [4–11]). Однако в результатах можно обнаружить большой разброс в значениях энергий ионизации примесей и дефектов.

В настоящей работе представлены результаты исследования низкотемпературного примесного поглощения и люминесценции кристаллов  $\text{CuGaSe}_2$ , выращенных методом иодного транспорта.

## 2. Техника эксперимента

Для выращивания монокристаллов  $\text{CuGaSe}_2$  использовались медь, галлий и селен чистотой > 99.9999%. Переносчиком служил элементарный иод марки 99.9999%.

Структура и параметры элементарной ячейки монокристаллов устанавливались рентгеновским методом. Проведенные исследования показали, что тройное соединение  $\text{CuGaSe}_2$  имеет структуру халькопирита с параметрами элементарной ячейки  $a = 5.615 \pm 0.002 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.002 \pm 0.005 \text{ \AA}$  в согласии с данными работ [12–14].

В спектральном диапазоне 1.75–1.55 eV изучены спектры поглощения ( $T = 77 \text{ K}$ ) и люминесценции ( $11 < T < 77 \text{ K}$ ). Для регистрации спектров использовался дифракционный спектрометр ДФС-24. Возбуждение люминесценции производилось с помощью аргоно-ионного лазера непрерывного действия, мощность накачки не превышала  $0.1 \text{ W/cm}^2$ . При исследовании температурной зависимости люминесценции использовался гелиевый криостат с замкнутым циклом ROK 10-300, температура стабилизировалась с точностью до 3 К.

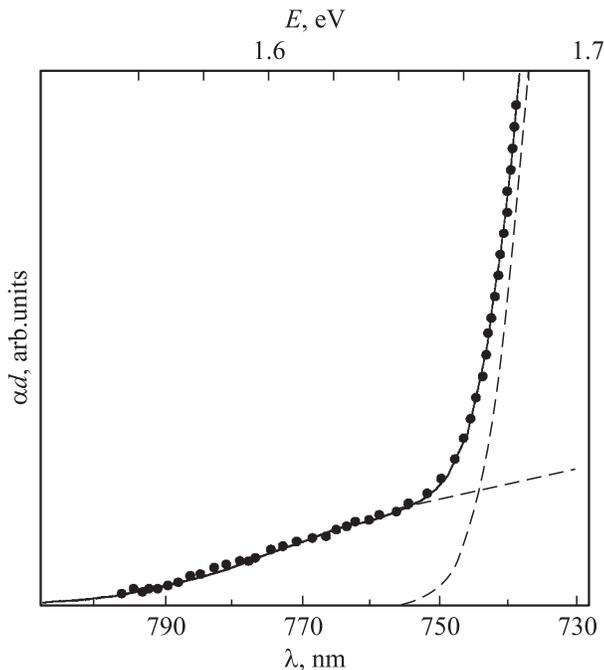
Исследовалось поляризованное поглощение. Фотолюминесценция, интенсивность которой в поляризации  $E \parallel C_4$  значительно превосходила ее интенсивность в  $E \perp C_4$ , регистрировалась в неполяризованном свете, так как спектры в двух поляризациях отличались незначительно.

Спектры фотолюминесценции исследуемых монокристаллов существенно отличались от образца к образцу, поэтому было выбрано три типичных кристалла № 1, 2 и 3.

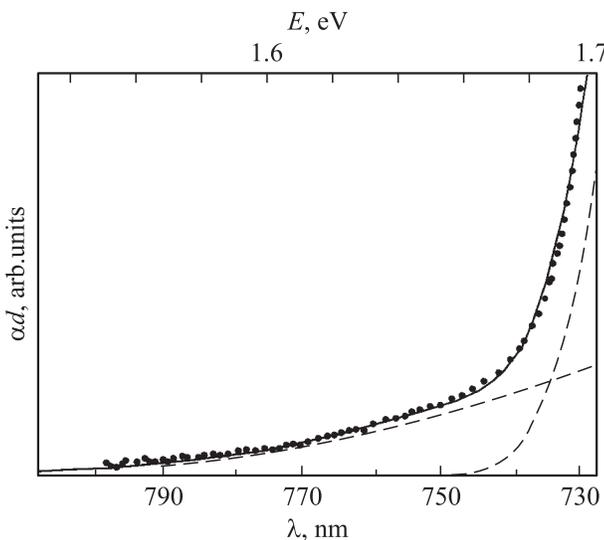
## 3. Экспериментальные данные и их обсуждение

В спектрах поглощения ряда образцов обнаружены особенности (пороги), проявляющиеся в поляризации  $E \parallel C_4$ . Это позволило предположить наличие в образцах двух примесей, проявляющихся вблизи края поглощения.

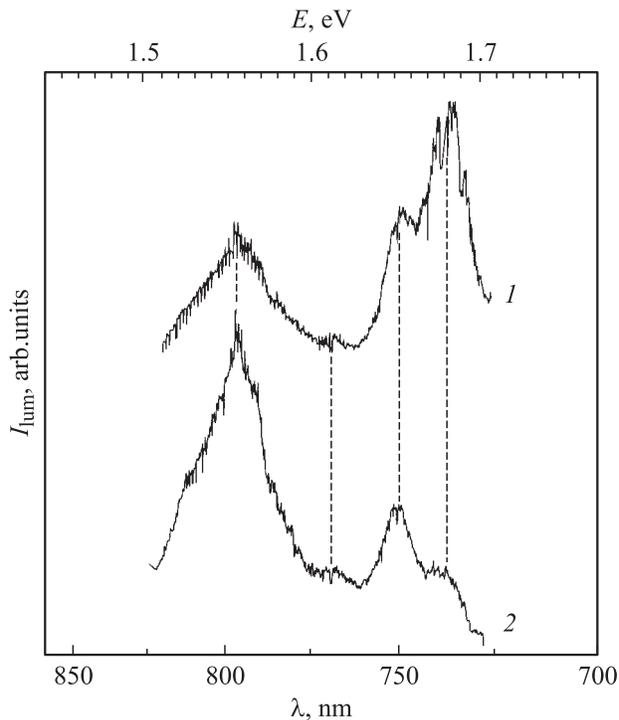
В соответствии с теорией прямых разрешенных и запрещенных переходов типа примесь–зона проведен расчет спектров поглощения для поляризаций с  $E \parallel C_4$  и  $E \perp C_4$  как сумм двух степенных порогов с по-



**Рис. 1.** Спектры поглощения кристаллов  $\text{CuGaSe}_2$  в разрешенной поляризации с  $E \parallel C_4$ : точки — экспериментальный спектр; штриховые линии — два порога со степенной зависимостью  $1/2$  и с учетом затухания (свертка с нормальным распределением Гаусса); сплошная линия — результирующий расчетный спектр.  $T = 77 \text{ K}$ .



**Рис. 2.** Спектры поглощения кристаллов  $\text{CuGaSe}_2$  в запрещенной поляризации с  $E \perp C_4$ : точки — экспериментальный спектр; штриховые линии — два порога со степенной зависимостью  $3/2$  и с учетом затухания (свертка с нормальным распределением Гаусса); сплошная линия — результирующий расчетный спектр.  $T = 77 \text{ K}$ .

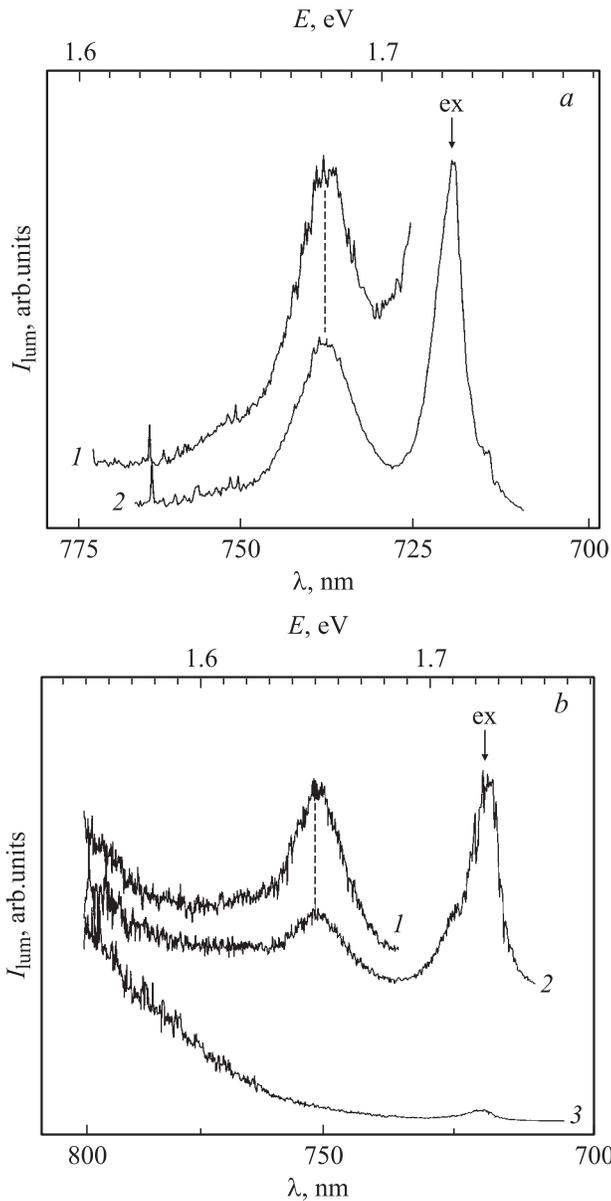


**Рис. 3.** Люминесценция образца № 1  $\text{CuGaSe}_2$  при  $T = 77 \text{ K}$  и перераспределение интенсивности между максимумами полос 1.556, 1.610, 1.647 и 1.680 eV переходов типа примесь–зона при изменении уровня накачки  $I_0$ . 1 —  $I_0 = 0.1$ , 2 —  $0.02 \text{ W/cm}^2$ .

казателями степени  $1/2$  и  $3/2$  соответственно. Учет затухания производился путем свертки каждой компоненты спектра с нормальным распределением Гаусса. (Параметр гауссовского уширения менялся в пределах от 0.03 до 0.05 eV для длинноволнового порога и в пределах от 0.01 до 0.013 eV для коротковолнового порога. Различия в значениях параметра, по-видимому, связаны с неоднородным распределением дефектов по толщине кристалла.)

На рис. 1 и 2 представлены экспериментальные и расчетные спектры поглощения в разрешенной и запрещенной поляризациях. Используемые в расчетах значения энергии переходов с участием примесных уровней составляют 1.579 и 1.680 eV. Хорошее согласие расчетных и экспериментальных кривых в обоих случаях подтвердило сделанное предположение о наличии в образцах двух примесей, формирующих оптические переходы в обеих поляризациях  $E \parallel C_4$  и  $E \perp C_4$ . Форма порогов, соответствующих поглощению в поляризации  $E \parallel C_4$ , указывает на акцепторный тип обнаруженных примесных уровней. В случае донорной примеси поглощение имело бы форму не порога, а полосы с четко выраженным максимумом вследствие характерного для соединений II–VI и I–III–VI<sub>2</sub> соотношения эффективных масс электрона и дырки  $m_n \gg m_e$  [15].

В спектрах люминесценции большинства исследуемых образцов наблюдалась коротковолновая полоса с макси-



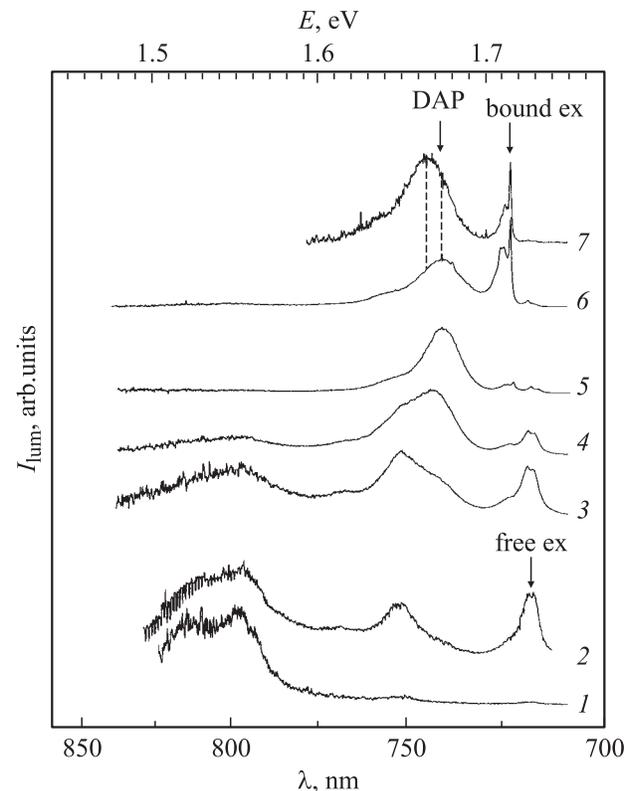
**Рис. 4.** Люминесценция образца № 2  $\text{CuGaSe}_2$  при  $T = 77$  K. *a* — полоса с максимумом 1.680 eV при различных уровнях накачки  $I_0$ : 1 —  $I_0 = 0.1$ , 2 —  $0.02$  W/cm<sup>2</sup>. Стрелкой отмечен максимум излучения свободного экситона; *b* — люминесценция из двух точек А и Б образца № 3. 1, 2 — точка А,  $I_0$  составляет 0.1 и 0.02 W/cm<sup>2</sup> соответственно, 3 — точка Б,  $I_0 = 0.1$  W/cm<sup>2</sup>. Полоса излучения с максимумом 1.647 eV проявляется в люминесценции из точки А начиная с малых значений  $I_0$ , но отсутствует в люминесценции из точки Б. Стрелкой отмечен максимум излучения свободного экситона.

мумом около 1.723 eV, соответствующая излучению свободного экситона [16]. Если считать, что энергия связи экситона в  $\text{CuGaSe}_2$  мало отличается от его энергии связи в  $\text{CuGaS}_2$ , которая, согласно [17], равна 23 meV, можно определить ширину запрещенной зоны ( $E_g$ ) в  $\text{CuGaSe}_2$  как 1.746 eV. В люминесценции образца № 1 при температуре 77 K также наблюдаются полосы с

максимумами 1.680, 1.647, 1.610 и 1.556 eV. Уменьшение уровня возбуждения от 0.1 до 0.02 W/cm<sup>2</sup> приводит к изменению относительных интенсивностей этих полос без изменения их спектральных положений (рис. 3). Это позволяет интерпретировать полосы как излучательные переходы типа примесь—зона. В пользу такого предположения свидетельствует также соответствие энергии мелкого акцептора, полученной из расчетов спектров поглощения, и максимума люминесценции 1.680 eV.

Следует отметить значительную неоднородность распределения примесей в исследованных кристаллах, о чем свидетельствует рис. 4, на котором представлены спектры примесной люминесценции, полученные от образца № 2 (рис. 4, *a*) и двух различных участков образца № 3 (рис. 4, *b*). В то же время наличие экситонной люминесценции говорит о довольно высоком качестве кристаллов.

На рис. 5 представлены спектры люминесценции образца № 1, зарегистрированные при различных температурах от 11 до 77 K. Поскольку сдвиг экситонной люминесценции в  $\text{CuGaSe}_2$  при изменении температуры от 4.2 до 77 K составляет около 2 meV [16], изменением ширины запрещенной зоны можно пренебречь. При высоком уровне накачки 0.1 W/cm<sup>2</sup> понижение температуры



**Рис. 5.** Температурная зависимость люминесценции образца № 1  $\text{CuGaSe}_2$ . 1 —  $T = 77$  K,  $I_0 = 0.001$  W/cm<sup>2</sup>, 2 —  $T = 77$  K,  $I_0 = 0.1$  W/cm<sup>2</sup>, 3 —  $T = 60$  K,  $I_0 = 0.1$  W/cm<sup>2</sup>, 4 —  $T = 50$  K,  $I_0 = 0.1$  W/cm<sup>2</sup>, 5 —  $T = 30$  K,  $I_0 = 0.1$  W/cm<sup>2</sup>, 6 —  $T = 11$  K,  $I_0 = 0.1$  W/cm<sup>2</sup>, 7 — 11 K,  $I_0 = 0.001$  W/cm<sup>2</sup>. Стрелками отмечены максимумы излучения свободного и связанного экситонов.

Энергии, типы и интерпретация обнаруженных примесных переходов

Метод	Энергия перехода, eV	Тип перехода	Энергия ионизации примеси, meV (для $E_g = 1.746$ eV)	Интерпретация
Поглощение	1.579	Примесь–зона	167	$Se_i(A)$ [9]
	1.680	» »	66	$V_{Ga}(A)$ [9]
Люминесценция	1.556	» »	190	$(V_{Cu})_2(A)$
	1.610	» »	136	$Cu_{Ga}(A)$
	1.647	» »	99	$V_{Cu}(A)$ [11]
	1.671 (11 К)	ДАП	$E_A = 99$ meV, $E_D = 9$ meV	$V_{Cu}(A) - Ga_{Cu}(D)$
	1.680	Примесь–зона	66	$V_{Ga}(A)$ [9]

приводит к уменьшению интенсивности люминесценции свободного экситона (1.724 eV) и возгоранию связанного экситона (1.712 eV) [16]. В примесной области при этом происходит гашение полосы 1.647 eV и возгорание новой полосы с максимумом около 1.671 eV. Следует отметить, что изменение интенсивности возбуждения в 100 раз приводит к сдвигу максимума люминесценции этой полосы на 15 meV (рис. 5), что позволяет интерпретировать ее как излучение донорно-акцепторных пар (ДАП).

По методике, описанной в работе [18], произведен расчет суммы энергий ионизации доноров и акцепторов  $E_D + E_A$ , которые образуют ДАП, формирующие при 11 К полосу 1.671 eV. Расчетное значение  $E_D + E_A$  составляет 108 meV. Мы предположили, что примесный уровень с энергией связи 99 meV, соответствующий наблюдаемому при 77 К переходу примесь–зона 1.647 eV, участвует как более глубокая примесь и в образовании полосы ДАП, проявляющейся при 11 К. Более мелкая примесь ДАП при 77 К ионизирована и не участвует в люминесценции, поэтому в спектре наблюдается только излучение примесь–зона, связанное с более глубоким примесным уровнем.

Приняв это предположение, по расчетному значению  $E_D + E_A$  можно определить энергию связи для мелкой примеси, входящей в состав ДАП, как 9 meV, что близко к значению  $k_B T$  при 77 К.

Анализируя литературные данные, мы попытались сопоставить обнаруженные нами переходы с конкретными примесями. При этом вследствие существенного разброса значений  $E_g$  у разных авторов за основу бралась энергия переходов примесь–зона, а не энергия ионизации примесей. Такой подход позволил сопоставить некоторые из наблюдаемых переходов с собственными дефектами кристаллической решетки, обнаруженными другими авторами. Мы интерпретировали и другие переходы, руководствуясь тем, что общая схема оптических переходов не была противоречивой. Вся совокупность данных, полученных при исследовании  $CuGaSe_2$ , представлена в таблице, при этом использованы общепринятые обозначения для дефектов различного типа.

Авторы выражают благодарность проф. В.Ф. Агеяну за ценные замечания, сделанные при обсуждении работы.

## Список литературы

- [1] M.R. Balboul, A. Jasenek, O. Chernykh, U. Rau, H.W. Schock. *Thin Solid Films* **387**, 74 (2001).
- [2] S. Seibentritt, A. Bauknecht, A. Gerhard, U. Fiedeler, T. Kampschulte, S. Schuler, W. Harneit, S. Brehme, J. Albert, M.Ch. Lux-Steiner. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **67**, 129 (2001).
- [3] J.E. Rowe, I.L. Shay. *Phys. Rev. B* **3**, 163 (1971).
- [4] A. Poure, J.P. Leyris, J.P. Aicardi. *K. Phys. C: Solid State Phys.* **14**, 521 (1981).
- [5] A. Bauknecht, S. Seibentritt, A. Gerhard, W. Harneit, S. Brehme, J. Albert, S. Rushworth, M.Ch. Lux-Steiner. *Thin Solid Films* **361–362**, 426 (2000).
- [6] J.H. Schon, H. Riazzi-Nejad, Ch. Kloc, F.P. Baumgartner, E. Bucher. *J. Lumin.* **72–74**, 118 (1997).
- [7] G. Orsal, F. Maily, M.-C. Artaud-Gillet, S. Duchemin. *Thin Solid Films* **387**, 198 (2001).
- [8] J.H. Schon, E. Bucher. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **57**, 229 (1999).
- [9] M. Rusu, P. Gashin, A. Simashkevich. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **70**, 175 (2001).
- [10] Takao Nishi, Uuji Katsumata, Katsuaki Sato, Hideto Miyake. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **67**, 273 (2001).
- [11] G. Masse, E. Redjal. *J. Phys. Chem. Solids* **47**, 99 (1986).
- [12] G.S.C. Abrahams, J.L. Bernstein. *J. Chem. Phys.* **59**, 5415 (1973).
- [13] P. Kistaiah, J.C. Venudhar, K.S. Murthy, K.V.K. Rao. *J. Phys. D: Phys.* **14**, 457 (1981).
- [14] N.A. Reddy, P. Kistaiah, K.S. Murthy. *High Temperature–High Pressure* **15**, 517 (1983).
- [15] А.Н. Георгобиани, М.Н. Шейнкман. *Физика соединений  $A_2B_6$ . Сборник статей.* Наука, М. (1986).
- [16] А.Ю. Серов. Автореф. канд. дис. ЛГУ, Л. (1991). 20 с.
- [17] В.Н. Бакуцкий. Автореф. канд. дис. ЛГУ, Л. (1980). 20 с.
- [18] T.N. Morgan, T.S. Plaskett, G.D. Pettit. *Phys. Rev.* **180**, 845 (1969).