

Исследование люминесценции диселенида меди–алюминия

© В.А. Савчук, Б.В. Корзун, Н.А. Соболев, Л.А. Маковецкая

Институт физики твердого тела и полупроводников Академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

(Получена 1 декабря 1995 г. Принята к печати 22 мая 1996 г.)

Приведены результаты комплексного исследования люминесцентных свойств монокристаллов диселенида меди–алюминия CuAlSe_2 . Обнаружено, что спектр люминесценции нелегированных монокристаллов соединения гомогенного состава имеет сложную структуру. Путем отжига в различных атмосферах осуществлена модификация люминесцентных свойств. Анализируется природа излучательных переходов в данном полупроводнике.

Тройные полупроводниковые соединения класса I–II–VI₂, кристаллизующиеся в структуре халькопирита, представляют огромный интерес с точки зрения создания перспективных устройств передачи и обработки информации, солнечной энергетики, оптоэлектроники. Диселенид меди–алюминия CuAlSe_2 , на основе оптической активности которого уже реализованы управляемый светом узкополосный оптический фильтр [1] и устройство управления светом в пикосекундном диапазоне [2], обладает интенсивной люминесценцией в видимой области спектра [3] и является достаточно широкозонным материалом (ширина запрещенной зоны $E_g = 2.67$ эВ при комнатной температуре [4]) для создания светоизлучающих структур в сине-зеленой области спектра. Однако в силу технологических трудностей получения высококачественных, оптически однородных монокристаллов данные по оптическим свойствам соединения в литературе представлены весьма фрагментарно. В настоящей работе приводятся результаты комплексного исследования катодо- и фотолюминесценции CuAlSe_2 .

Исследуемые монокристаллы были выращены методом химических транспортных реакций (ХТР) с использованием иода в качестве транспортера из элементарных меди, алюминия и селена, взятых в соотношениях 1.1:0.9:1.9, поскольку область гомогенности соединения CuAlSe_2 смещена в сторону состава Cu_2Se квазибинарного разреза $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Al}_2\text{Se}_3$ и соответствует составу $\text{Cu}_{1.1}\text{Al}_{0.9}\text{Se}_{1.9}$ [5]. Рентгенофазовый анализ показал, что кристаллическая структура образцов соответствует решетке халькопирита с параметрами $a = 5.597$ Å, $c = 10.98$ Å, $c/a = 1.96$. Пластинчатые образцы желтого цвета размером $5 \times 5 \times 1$ мм³ подвергали отжигу в различных атмосферах (Zn, Cd, Cd + Al) при температурах $873 \div 923$ К в течение $15 \div 20$ ч. Отжиг в вакууме осуществлялся при температурах $773 \div 973$ К в течение $12 \div 24$ ч. Навески легирующих компонентов подбирали из расчета создания давления насыщенного пара только на начальной стадии процесса, что предотвращает возможность образования на их основе вторичных фаз типа II–VI. Все образцы, как исходные, так и подвергнутые термообработке, имели проводимость p -типа. Спектры катодолюминесценции

(КЛ) регистрировались при температуре образцов $T = 77$ К. Люминесценция возбуждалась электронным пучком с энергией 35 кэВ и максимальным уровнем возбуждения 15 Вт/мм². Для предотвращения локального разогрева электронным пучком образцы погружались в индий с открытой для исследования одной гранью, излучающая поверхность имела площадь 0.5×0.1 мм². Уменьшение плотности мощности возбуждения L катодолюминесценции достигалось расфокусировкой электронного пучка, соотношение максимальной и минимальной плотностей мощности возбуждения L_{\max}/L_{\min} составляло 10^3 . Спектральное разрешение не превышало ± 0.2 нм. Люминесценция была однородной во всем объеме легированных образцов. Стационарная фотолюминесценция (ФЛ) возбуждалась при $T = 4.2$ К вдоль нормали к наиболее развитой и совершенной естественной грани (112) образца излучением аргонового лазера (энергия фотонов $E_{\text{ex}} = 2.54$ эВ) либо ультрафиолетовой ксеноновой лампой высокого давления в сочетании с фильтром УФС-2 с максимумом пропускания на 330 нм, анализировалась решеточным монохроматором и регистрировалась охлаждаемым фотоэлектронным умножителем с фотокатодом типа С-1. Спектральное разрешение составляло $0.25 \div 1.0$ эВ. Уменьшение плотности мощности возбуждения L осуществляли с помощью нейтральных светофильтров, так что $L_{\max}/L_{\min} = 2 \cdot 10^3$.

Типичный спектр катодолюминесценции неотожженных монокристаллов диселенида меди–алюминия гомогенного состава при $T = 77$ К представляет собой широкую оранжевую полосу A с полушириной $\Delta E = 0.35$ эВ и максимумом на 1.94 эВ (рис. 1, кривая 1). На высокоэнергетическом крыле полосы A присутствует полоса B_1 с максимумом 2.07 эВ. Со снижением уровня возбуждения катодолюминесценции происходит уширение полосы A , уменьшение ее интенсивности и разделение на две полосы с максимумами 1.91 и 1.96 эВ (рис. 1, вставка). Положение полосы B_1 при этом не изменяется.

Отжиг монокристаллов в присутствии элементов II группы Периодической системы Zn, Cd или Cd + Al приводит к существенной трансформации спектра. Доминирующей в спектре становится полоса

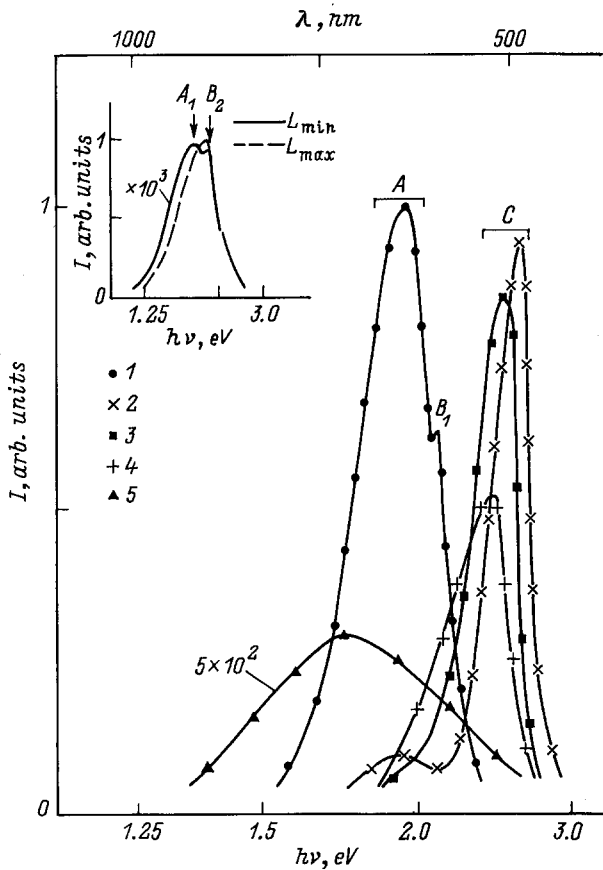


Рис. 1. Спектры катодолюминесценции монокристаллов $\text{Cu}_{1.1}\text{Al}_{0.9}\text{Se}_{1.9}$, непосредственно после выращивания (1) и отожженных в присутствии цинка (2), кадмия (3), кадмия с алюминием (4) и в вакууме (5). $T = 77$ К. Спектральное положение максимумов, эВ: 1 — 1.94 (A), 2.07 (B_1); 2 — 1.94 (A), 2.58 (C); 3 — 1.94 (A), 2.445 (C); 4 — 2.34 (C); 5 — 1.65 ÷ 1.75 (A). На вставке — зависимость структуры полосы A от плотности мощности возбуждения.

C (рис. 1, кривые 2-4), положение максимума которой определяется видом лигатуры, а интенсивность оранжевой полосы A уменьшается в $10^2 \div 10^4$ раз, либо вообще она не регистрируется (для Cd + Al). При этом цвет видимого люминесцентного свечения изменяется от желтого для Cd + Al до зеленого для Cd и голубого для Zn. Значительно ослабляет интенсивность КЛ термообработка кристаллов соединения в вакууме, в результате которой в спектре регистрируется размытая широкая ($\Delta E \approx 0.5$ эВ) красная полоса, крылья которой перекрывают весь видимый диапазон, а интенсивность уменьшается по сравнению с нелегированными образцами в $\sim 10^3$ раз (рис. 1, кривая 5). Положение максимума полосы зависит от условий термообработки: увеличение рабочего объема ампулы, в которой производится отжиг, температуры и длительности отжига смещает максимум в область низких энергий вплоть до полного гашения люминесценции.

На рис. 2 представлены спектры фотолюминесценции монокристаллов диселенида меди-алюминия гомогенного состава при температуре 4.2 К. Как видно из рисунка, на положение основной полосы A влияет величина энергии возбуждающих фотонов E_{ex} : при увеличении E_{ex} максимум смещается в высокоэнергетическую область спектра (рис. 2, кривые 1 и 2). Положение максимума также зависит от плотности мощности возбуждения ФЛ. В спектрах ФЛ образцов, отожженных в присутствии цинка, при возбуждении от ксеноновой лампы наблюдаются две полосы — A (1.96 эВ) и C (2.53 эВ) с соотношением интенсивностей $I_A : I_C = 1 : 2$.

Анализ представленных на рисунках спектров указывает на сохранение механизмов рекомбинации в соединении при различных способах возбуждения люминесценции, так как спектральный состав излучения при этом не претерпевает существенных из-

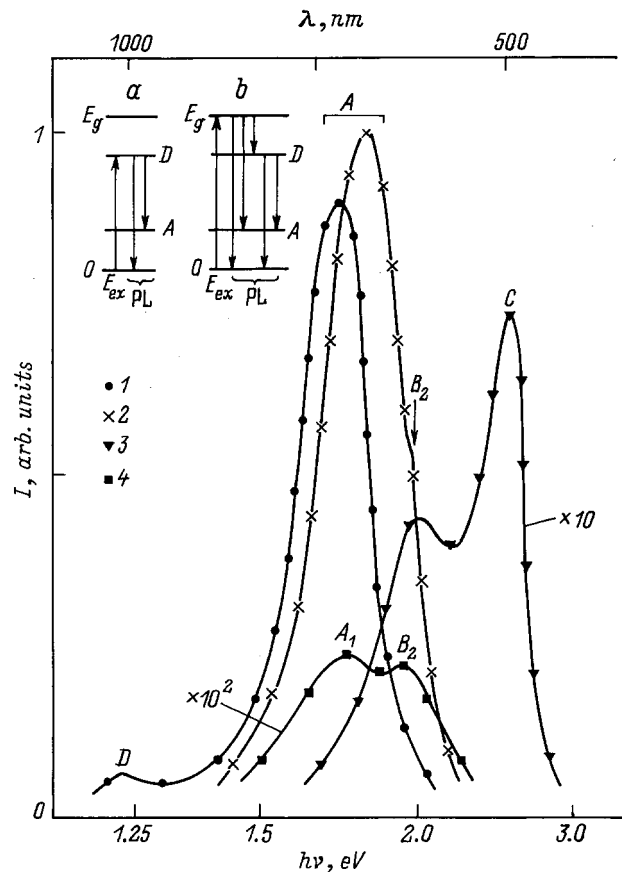


Рис. 2. Спектральные зависимости фотолюминесценции (PL) монокристаллов $\text{Cu}_{1.1}\text{Al}_{0.9}\text{Se}_{1.9}$ — нелегированных (1, 2), отожженных в присутствии цинка (3, 4) в том числе при уменьшении плотности мощности возбуждения (4). $T = 4.2$ К. Энергия возбуждения E_{ex} , эВ: 1 — 2.54, 2-4 — 3.76. Спектральное положение максимумов, эВ: 1 — 1.74 (A), 1.24 (D); 2 — 1.81 (A), 1.97 (B_2); 3 — 1.96 (A), 2.53 (C); 4 — 1.76 (A), 1.97 (B_2). На вставке — энергетическая диаграмма переходов при энергиях возбуждающих фотонов $E_{ex} < E_g$ (a) и $E_{ex} > E_g$ (b).

менений. Очевидно, что основная оранжевая полоса в спектрах нелегированного соединения имеет сложную природу и представляет собой суперпозицию полос, отвечающих различным механизмам рекомбинации. На это указывает тот факт, что при уменьшении плотности мощности возбуждения люминесценции удается достичь спектрального разделения полосы A (рис. 1, вставка; рис. 2, кривая 4). При этом полоса A_1 может быть отнесена к излучательным переходам с участием донорно-акцепторных ($D-A$) пар, так как положение ее максимума чувствительно к изменению плотности мощности возбуждения и смещается в высокоэнергетическую область спектра при ее уменьшении [6]. Люминесцентную полосу B_2 (как и полосу B_1), поскольку ее положение от плотности мощности возбуждения не зависит, можно связать с переходами зона–уровень. При увеличении энергии возбуждающих фотонов от 2.54 эВ (Ar⁺-лазер) до 3.76 эВ (ксеноновая лампа) максимум полосы A смещается в высокоэнергетическую область (рис. 2, кривые 1 и 2). Однако величина этого смещения меньше фиксированного значения 0.23 эВ, приводимого в работе [7] и связываемого ее авторами в рамках конфигурационно-координатной модели с излучательными переходами с глубоких уровней в подзоны A и C валентной зоны, энергетический зазор между которыми и равен 0.23 эВ. По нашим представлениям наличие такого сдвига объясняется зависимостью рекомбинационного излучения от энергии возбуждения. В случае, когда энергия возбуждающих фотонов меньше ширины запрещенной зоны соединения ($E_{\text{ex}} < E_g$), доминирующим механизмом рекомбинации является взаимодействие донорно-акцепторных пар (рис. 2, *a*), т.е. так называемая L -люминесценция по аналогии с [3]. С увеличением энергии возбуждения ($E_{\text{ex}} > E_g$) возрастает вероятность более высокоэнергетических переходов, в том числе переходов уровень–зона и зона–зона (рис. 2, *b*), происходит перераспределение интенсивностей полос, образующих полосу A , и результирующий максимум смещается в сторону больших величин энергии, что соответствует H -люминесценции. Аналогичные рассуждения можно применить при рассмотрении полосы D , которая регистрируется лишь при малых энергиях фотонов ($E_{\text{ex}} < E_g$), а значит, может быть приписана $D-A$ -рекомбинации.

Исследование природы донорных и акцепторных уровней в многокомпонентных полупроводниках представляет сложную задачу, так как даже рассмотрение простейших дефектов кристаллической структуры в соединениях I–III–VI₂, а именно — вакансий, атомов замещения и внедрения, приводит к двенадцати типам точечных дефектов, каждый из которых может образовывать оптически активные уровни в запрещенной зоне. Выше упоминалось, что область гомогенности диселенида меди–алюминия соответствует $\text{Cu}_{1.1}\text{Al}_{0.9}\text{Se}_{1.9}$, т.е. смещена в сторону избытка атомов Cu и недостатка атомов Al и Se по отношению

к идеальному стехиометрическому составу CuAlSe_2 . Учитывая это, можно представить, что основной вклад с рекомбинацию нелегированных кристаллов вносят собственные дефекты, связанные с избытком меди и вакансиями алюминия и селена. Избыточные атомы меди действуют двояко: либо занимают межузельное пространство, являясь донорами, либо замещают катионные вакансии в подрешетке алюминия, поскольку в силу близости металлохимических свойств Al и Cu вероятность образования Cu_{Al} во много раз превосходит вероятность образования Cu_{Se} . Факт, что выращенные кристаллы обладают проводимостью только p -типа, свидетельствует в пользу того, что более предпочтительным механизмом является образование V_{Al} и Cu_{Al} , которые ведут к появлению акцепторных уровней. В зависимости от характера химической связи в соединениях I–III–VI₂ (ионная или ковалентная) вакансии халькогена могут быть либо донорами, либо акцепторами [8]. Поскольку химическая связь в полупроводнике CuAlSe_2 является промежуточной между гомеоплярной (ковалентной) и гетероплярной (ионной), наличие вакансий селена должно приводить к появлению в запрещенной зоне как донорных, так и акцепторных уровней, взаимная электрическая компенсация которых снижает их вклад в механизмы электропроводности. Поэтому увеличение количества анионных вакансий V_{Se} не приводит к $p-n$ -инверсии типа проводимости. Кроме того, в силу высокого давления паров халькогена в процессе роста происходит автолегирование соединения атомами Se , в результате которого в решетке появляется слабо связанный межузельный селен, являющийся акцепторной примесью. Поэтому основную оранжевую полосу A люминесценции можно представить как результат участия в ее образовании большого числа донорных и акцепторных уровней, характер взаимодействия между которыми и определяет спектральную структуру этой полосы. Очевидна также взаимосвязь между механизмами образования оранжевой полосы A и полосы C , появляющейся в спектре в результате легирования. Поскольку положение этой полосы зависит от интенсивности возбуждающего излучения, то механизмом, определяющим ее природу, является $D-A$ -рекомбинация. Такой факт можно объяснить участием примесных уровней V_{Al} и V_{Se} в образовании обеих полос. В процессе отжига в силу близости ковалентных радиусов алюминия, цинка и кадмия (1.23, 1.225, 1.405 Å соответственно [7]) происходит замещение вакансий V_{Al} атомами легирующей примеси и образование акцепторных уровней N_{Al} (N — Zn, Cd). В пользу этого предположения говорит и невозможность получения материала n -типа проводимости при легировании Zn и Cd, т.е. в данном случае вероятность замещения атомами Zn и Cd вакансий в подрешетке алюминия будет больше вероятности образования дефектов внедрения, являющихся донорными. В зависимости от степени легирования происходит изменение концентрации V_{Al} и N_{Al} , а следовательно, интенсивности

взаимодействия донорно-акцепторных пар $V_{Al} - V_{Se}$ и $N_{Al} - V_{Se}$, и в результате происходит перераспределение относительных интенсивностей полос A и C (рис. 1, кривые 2, 3; рис. 2, кривая 3). При отжиге кристаллов в присутствии кадмия с алюминием вследствие диффузии атомов алюминия из газовой фазы в кристалл происходит уменьшение концентрации вакансий V_{Al} и, следовательно, уменьшение вероятности образования дефектов Cd_{Al} . Атомы кадмия занимают преимущественно междоузлия, что ведет к появлению в запрещенной зоне еще одного уровня, открывающего новый канал рекомбинации, а результирующий максимум при этом смещается в сторону меньших энергий (рис. 1, кривая 4). Отжиг образцов в вакууме ведет к увеличению количества собственных дефектов, причем наиболее вероятным является образование новых вакансий V_{Se} и V_{Al} , так как исследования состава паровой фазы над тройными соединениями показывают присутствие в ней атомов халькогена, а также газообразных молекул типа $SH_2 - VI$ [9]. С другой стороны, область гомогенности соединения очень мала (менее 0.02 мол. долей [5]). Поэтому даже минимальное уменьшение количества элементов Al и Se неминуемо ведет к образованию двухфазных областей и, как следствие, к гашению видимой люминесценции. Поэтому в образцах, отожженных в вакууме, фотолюминесценция не наблюдалась. Полоса B_1 обусловлена переходами типа зона-уровень. Она регистрируется только в спектрах люминесценции исходных кристаллов и проявляется даже в образцах стехиометрического состава, при этом ее относительная интенсивность не изменяется. В связи с этим предполагается, что в формировании полосы B_1 принимают участие дефекты, обусловленные ассоциацией атомов кислорода с двукратно ионизованными атомами меди Cu^{++} . Ионы Cu^{++} образуются в результате окислительной реакции между ионами Cu^+ основной решетки и примесными атомами кислорода, поступающими в кристалл в процессе выращивания [10]. Отжиг в вакууме должен приводить к уменьшению концентрации таких дефектов и исчезновению полосы B_1 , что и наблюдается экспериментально (рис. 1, кривая 5). Полоса B_2 хорошо различима в спектре ФЛ только при $E_{ex} > E_g$. Отжиг в присутствии Al приводит к гашению полосы B_2 . Следовательно, можно предположить, что образование полосы B_2 обусловлено переходами между зоной проводимости и акцепторным уровнем, создаваемым вакансиями алюминия.

В процессе исследований по спектральной зависимости оптического пропускания в неполяризованном излучении была оценена ширина запрещенной зоны E_g соединения, величина которой составила 2.69 эВ при 77 К и 2.61 эВ при комнатной температуре.

Таким образом, люминесцентные свойства диселенида меди-алюминия определяются главным образом собственными дефектами. Отжиг в различных

атмосферах приводит к существенной модификации свойств, что обусловлено происходящим в процессе термообработки изменением концентрации собственных дефектов и примесей в монокристаллах соединения.

Данная работа финансировалась в рамках Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (проект Т94-150).

Список литературы

- [1] Л.А. Маковецкая, Б.В. Корзун, С.А. Груцо, Г.П. Попельнюк, Н.И. Желудев, В.В. Тарасенко. Весті АН БССР. Сер. фіз.-мат. навук, **3**, 50 (1991).
- [2] S.V. Popov, A.S. Semenikhin, V.V. Tarasenko, N.I. Zheludev, Yu.P. Svirko, L.A. Makovetskaya. Opt. Lett., **15**, 993 (1990).
- [3] N. Yamamoto. Japan. J. Appl. Phys., **15**, 1909 (1976).
- [4] M. Bettini. Sol. St. Commun., **13**, 599 (1973).
- [5] B.V. Korzoun, L.A. Makovetskaya, V.A. Savchuk, V.A. Rubtsov, G.P. Popelnyuk, A.P. Chernyakova. J. Electron. Mater., **24**, 903 (1995).
- [6] Ж. Панков. *Оптические процессы в полупроводниках* (М., 1979).
- [7] S. Chichibu, M. Shishikura, J. Ino, S. Matsumoto. J. Appl. Phys., **70**, 1648 (1991).
- [8] H. Neumann. Cryst. Res. Techn., **18**, 483 (1983).
- [9] Л.И. Бергер, С.А. Бондарь, В.В. Лебедев, А.Д. Молодых, С.С. Стрельченко. *Химическая связь в кристаллах полупроводников и полуметаллов* (Минск, Наука и техника, 1973).
- [10] I.A. Aksenov, I.R. Gulakov, V.I. Lipnitskii, A.I. Lukomskii, L.A. Makovetskaya. Phys. St. Sol. (a), **115**, K113 (1989).

Редактор Л.В. Шаронова

Study of luminescence of copper–aluminium diselenide

V.A. Savchuk, B.V. Korzoun, N.A. Sobolev,
L.A. Makovetskaya

Institute of Solid State and Semiconductor Physics,
Academy of Sciences of Belarus,
220072 Minsk, Belarus

Abstract Results of complex investigations of luminescence of copper aluminium diselenide crystals are presented. It has been found that the luminescence spectrum of undoped single crystals with homogeneous composition possesses a complex structure. Modification of the luminescence was made by annealing crystals in various atmospheres. The nature of radiative transitions in this semiconductor is analyzed.