

06:07

# Низкотемпературная фотолюминесценция монокристаллов $\text{AgGaSe}_2$

© И.В. Боднар<sup>1</sup>, М.В. Якушев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220072 Минск, Белоруссия  
e-mail: chemzav@gw.bsuir.unibel.by

<sup>2</sup> Department of Physics and Applied Physics, Strathclyde University, Glasgow G4 ONG, UK

(Поступило в Редакцию 5 мая 2003 г.)

На монокристаллах тройного соединения  $\text{AgGaSe}_2$ , выращенных методом Бриджмена–Стокбаргера из нестехиометрического расплава исследованы спектры фотолюминесценции в интервале температур 8–300 К при различных уровнях возбуждения. В спектрах фотолюминесценции обнаружены полосы излучения, связанные с донорно-акцепторной рекомбинацией, связанными и свободными экситонами. Рассчитаны энергия связи экситона и ширина запрещенной зоны кристаллов  $\text{AgGaSe}_2$ . Построены температурные зависимости изменения связанного и свободного экситонов и ширины запрещенной зоны указанных кристаллов.

## Введение

Селеногаллат серебра  $\text{AgGaSe}_2$ , как и другие соединения группы I–III–VI<sub>2</sub>, кристаллизуется в структуре халькопирита (пространственная группа  $D_{2d}^{12}-I42d$ ) и является электронно-химическим аналогом твердого раствора  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Se}$ . Наличие двулучепреломления и оптической изотропной точки (точки пересечения дисперсионных кривых обыкновенного ( $n_0$ ) и необыкновенного ( $n_e$ ) показателей преломления) в этом соединении позволяет использовать его в качестве электрооптических модуляторов и узкополосных спектральных фильтров [1–3].

Цель данной работы — исследование спектров низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ) монокристаллов тройного соединения  $\text{AgGaSe}_2$ . Ранее люминесценция этого соединения изучалась в работах [4–7].

## Экспериментальная часть

Монокристаллы  $\text{AgGaSe}_2$  выращивали методом Бриджмена–Стокбаргера из шихты нестехиометрического состава на затравку, ориентированную в направлении [110]. Процессы выращивания проводили в двухзонной вертикальной печи. Температуру зоны расплава поддерживали  $\sim 1170$  К, зоны отжига —  $\sim 920$  К. Ампулу в печи протягивали со скоростью  $\sim 0.12$  мм/ч через температурный градиент  $\sim 40$  К/см. Полученные монокристаллы  $\text{AgGaSe}_2$  имели диаметр 18 мм и длину 35–40 мм, были однородными по всей длине (за исключением верхней части  $\sim 3$  мм), что было установлено с помощью микрозондового рентгеноспектрального и рентгеновского анализов.

Состав выращенных монокристаллов определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа на установке „Сатеса–МВХ“. Относительная погрешность определения элементов не превышала 5%. Результаты анализа показали, что содержание элементов в выращенных монокристаллах

(Ag:Ga:Se = 25.36:24.39:49.26 at.%) хорошо согласуется с заданным составом в исходной шихте (Ag:Ga:Se = 25.00:25.00:50.00 at.%) и не наблюдается значительных отклонений в составе в различных точках кристалла, что свидетельствует об их однородности.

Структуру и равновесность монокристаллов устанавливали рентгеновским методом, который проводили на дифрактометре ДРОН-3М (медное фильтрованное излучение). Данные рентгеновских исследований показали, что выращенные монокристаллы имеют структуру халькопирита с параметрами элементарной ячейки:  $a = 5.993 \pm 0.001$  Å и  $c = 10.88 \pm 0.01$  Å, что хорошо согласуется с данными [8,9]. Разрешение высокоугловых линий на дифрактограммах свидетельствует о равновесности выращенных монокристаллов.

Спектры ФЛ регистрировали от естественных сколов, полученных скалыванием монокристаллов. Спектры ФЛ измеряли на установке, описанной в [10] в температурном интервале 8–300 К.

На рис. 1 представлены спектры ФЛ  $\text{AgGaSe}_2$ , зарегистрированные при температуре 8 К. Видно, что при 8 К

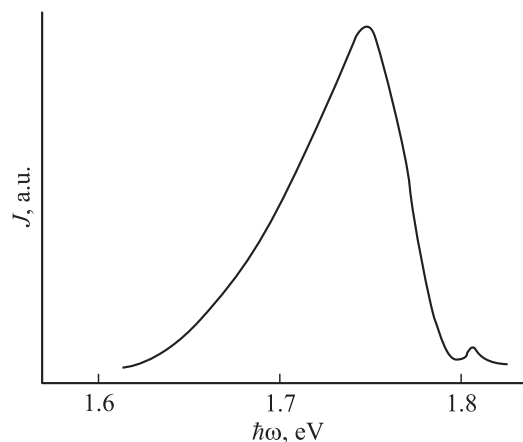
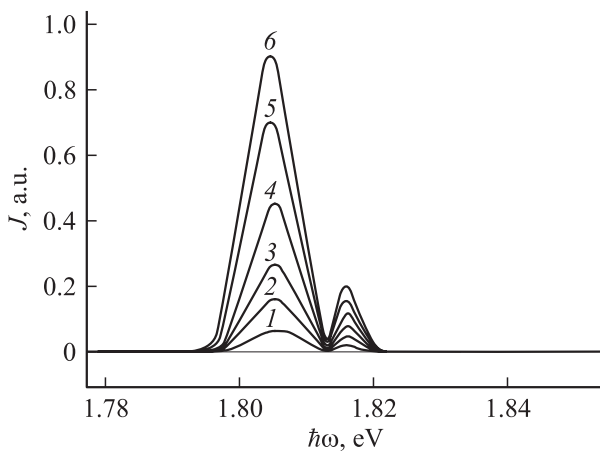


Рис. 1. Спектральные зависимости стационарной ФЛ монокристаллов тройного соединения  $\text{AgGaSe}_2$  при 8 К.

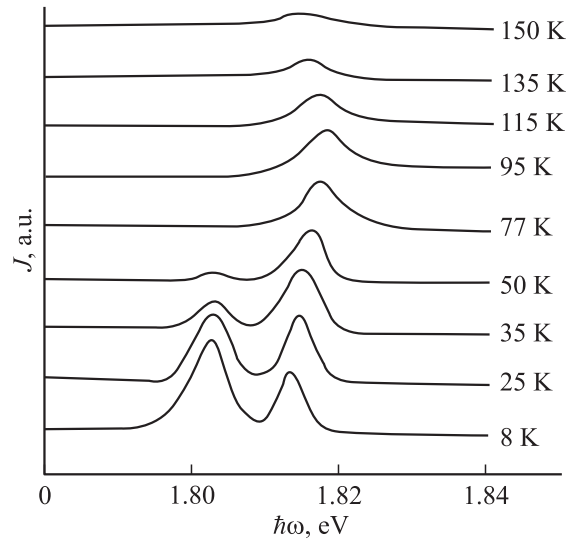
спектр ФЛ состоит из двух полос излучения, доминирующей из которых является полоса с энергией 1.749 eV. Указанная полоса (по аналогии с другими соединениями типа  $A^I B^{III} C_2^VI$ ), вероятнее всего, связана с рекомбинацией на донорно-акцепторных парах (серебро как донор, вакансии галлия как акцептор). Вторая полоса с максимумом при 1.806 eV, по-видимому, обусловлена рекомбинацией основного состояния свободного экситона. Указанная полоса, вероятнее всего, связана с рекомбинацией на донорно-акцепторных парах (серебро как донор, вакансии галлия как акцептор). Вторая полоса с максимумом при 1.806 eV, по-видимому, обусловлена рекомбинацией основного состояния свободного экситона. Для интерпретации природы этой полосы рассмотрим возможные механизмы рекомбинации: свободный экситон, связанный экситон, донорно-акцепторная связь.

Как известно, основной механизм рекомбинации может быть установлен из зависимости интенсивности максимума ФЛ как функции мощности лазерного возбуждения при фиксированной температуре. На рис. 2 представлены спектры ФЛ  $AgGaSe_2$  при 8 K в зависимости от уровня возбуждения. Видно, что при уровнях возбуждения выше 25 mW в спектре ФЛ появляется новая полоса с максимумом при 1.816 eV. С увеличением мощности возбуждения интенсивность полос возрастает, причем интенсивность первой полосы растет быстрее, чем второй. В работе [11] показано, что экситон-ионизированный акцепторный комплекс может существовать только в том случае, если  $\sigma = m_e/m_h < 0.29$ , где  $m_e$ ,  $m_h$  — эффективные массы электрона и дырки. Для соединения  $AgGaSe_2$  ( $\sigma = m_e/m_h = 0.17/0.73 = 0.23$ ) это условие выполняется. Таким образом, первую полосу, по-видимому, можно интерпретировать как связанный экситон (т.е. экситон-ионизированный комплекс), вторая полоса соответствует основному состоянию свободного экситона.

Были проведены также температурные измерения полос связанного и свободного экситонов, которые пред-



**Рис. 2.** Нормированные спектры излучения свободного ( $E_{ex}$ ) и связанного ( $E$ ) экситонов в монокристаллах  $AgGaSe_2$  при различных уровнях возбуждения. 1 — 25, 2 — 100, 3 — 150, 4 — 200, 5 — 250, 6 — 300 mW.



**Рис. 3.** Температурная зависимость полос свободного ( $E_{ex}$ ) и связанного ( $E$ ) экситонов для монокристаллов  $AgGaSe_2$ .

ставлены на рис. 3. Из приведенного рисунка видно, что интенсивность указанных полос с ростом температуры уменьшается. Интенсивность первой полосы, которая соответствует связанному экситону, уменьшается значительно быстрее, чем интенсивность полосы, соответствующей свободному экситону. Первая полоса в спектрах ФЛ наблюдается в интервале 8–50 K, выше этой температуры она исчезает, что обусловлено процессами термической ионизации в кристаллах соединения  $AgGaSe_2$ . Интенсивность второй полосы также уменьшается с ростом температуры, но интервал ее существования значительно шире и составляет 8–150 K.

Используя водородное приближение, для свободных экситонов рассчитана энергия связи экситона по следующему соотношению

$$R = m^* e^4 / 2\hbar^2 \epsilon_0^2, \quad (1)$$

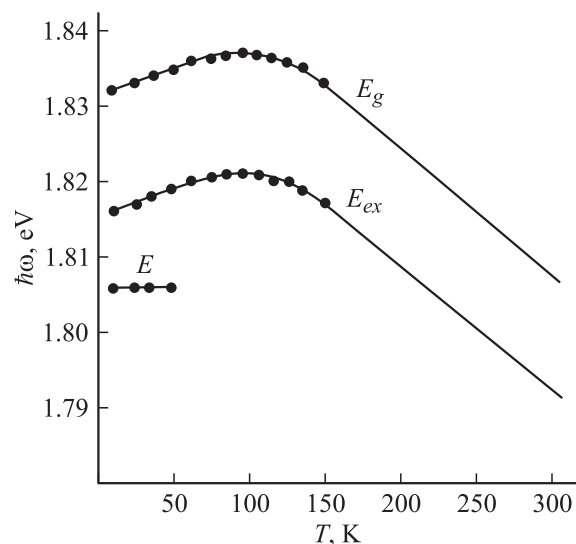
$m^*$  — приведенная эффективная масса, определяемая из выражения  $m^* = m_e m_h / m_e + m_h$ .

Для  $AgGaSe_2$  приведенная эффективная масса  $m^* = 0.138 m_0$ , диэлектрическая постоянная  $\epsilon_0 = 10.9$  [12]. Энергия связи, рассчитанная по (1), равна  $R = 16$  meV, а ширина запрещенной зоны по формуле

$$E_{ex} = E_g - R/n^2 \quad (2)$$

равна  $E_g = 1.832$  eV при 8 K.

На рис. 4 представлены температурные зависимости энергий связанного ( $E$ ) и свободного ( $E_{ex}$ ) экситонов ширины запрещенной зоны. Видно, что  $E_{ex}$  в исследованном интервале температур проявляет аномальный характер поведения. В интервале 8–95 K энергия свободного экситона сначала увеличивается от 1.816 до 1.821 eV, а затем с ростом температуры уменьшается. Такой характер поведения свободного экситона с температурой



**Рис. 4.** Температурные зависимости энергии связанного ( $E$ ) и свободного ( $E_{ex}$ ) экситонов и ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) для монокристаллов  $\text{AgGaSe}_2$ .

можно объяснить действием двух механизмов: электрон-фононным взаимодействием и изменением параметров элементарной ячейки с температурой в соединении  $\text{AgGaSe}_2$  [13]. Аналогичное поведение полосы свободного экситона ранее нами было установлено для соединения  $\text{AgGaTe}_2$  [14].

Исходя из вышеизложенного, можно заключить, что полоса с энергией, равной 1.806 eV, обусловлена рекомбинацией связанного экситона на акцепторный уровень. Как показано выше, выращенные нами монокристаллы  $\text{AgGaSe}_2$  слегка обогащены серебром и обеднены галлием. Это отклонение от идеальной стехиометрии 1:1:2 приводит к возникновению электрически активных собственных дефектов. Из выражений [15] для немолькулярности

$$\Delta x = [\text{Ag}]/[\text{Ga}] - 1 \quad (3)$$

и валентной стехиометрии

$$\Delta y = 2[\text{Se}]/[\text{Ag}] + 3[\text{Ga}] - 1, \quad (4)$$

где  $[\text{Ag}]$ ,  $[\text{Ga}]$  и  $[\text{Se}]$  — концентрации атомов серебра, галлия и селена в соединении  $\text{AgGaSe}_2$ , определено, что  $\Delta x > 0$  и  $\Delta y > 0$ . Исходя из химической дефектности полупроводников со структурой халькопирита [15], можно заключить, что экситон, связанный с  $\text{Ag}_{\text{Ga}}$  или  $\text{V}_{\text{Ga}}$  акцептором, является ответственным за полосу в спектре ФЛ с энергией 1.806 eV

Рассчитанный температурный коэффициент ширины запрещенной зоны в интервале 8–95 К составляет  $+0.7 \cdot 10^{-4}$  eV/K и  $-1.5 \cdot 10^{-4}$  eV/K для интервала 100–150 К.

Экстраполяция  $E_g$  к 300 К дает значение ширины запрещенной для соединения  $\text{AgGaSe}_2$  1.807 eV, что удовлетворительно согласуется с данными [7].

## Заключение

На монокристаллах тройного соединения  $\text{AgGaSe}_2$  исследованы спектры ФЛ при низких температурах. Установлено, что в спектрах ФЛ при 8 К присутствуют две полосы с энергиями  $\hbar\omega = 1.749$  и 1.806 eV, доминирующей из которых является полоса с энергией 1.749 eV. Проведены исследования влияния уровня возбуждения и температуры на интенсивность полос люминесценции и их энергетическое положение в спектре ФЛ.

Показано, что с увеличением уровня возбуждения интенсивность полос растет без изменения их энергетического положения, с температурой изменяется как интенсивность полос, так и их энергетическое положение. Установлено, что в интервале 8–95 К энергия свободного экситона сначала увеличивается от 1.816 до 1.821 eV, а затем с ростом температуры уменьшается до 1.807 eV при 150 К. Рассчитаны величины энергии связи свободного экситона и ширины запрещенной зоны кристаллов  $\text{AgGaSe}_2$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь и фонда INTAS (проект № 2001-283).

## Список литературы

- [1] Boyd G.D., Kasper H.M., McFee Y.H., Storz F.G. // IEEE J. Quant. Electron. 1972. Vol. 8. N 12. P. 900–908.
- [2] Бадиков В.В., Матвеев И.Н., Пиеничников С.М. // Кристаллография. 1981. Т. 26. № 3. С. 537–539.
- [3] Yamamoto N., Takehara H., Horinaka H., Miyauchi T. // Jap. J. Appl. Phys. 1986. Vol. 25. N 9. P. 1397–1399.
- [4] Tell B., Kasper H.M. // Phys. Rev. (b). 1971. Vol. 4. N 12. P. 4455–4459.
- [5] Агекян В.Ф., Орехова Н.В., Раджаб Д., Серов А.Ю. // ФТТ. 1992. Т. 34. Вып. 7. С. 2272–2276.
- [6] Nigge K.-M., Baumgartner F.P., Bucher E. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 1996. Vol. 43. N 2. P. 335–343.
- [7] Petcu M.C., Giles N.C., Schunemann P.G., Pollak T.M. // Phys. Stat. Sol. (b). 1996. Vol. 198. N 2. P. 881–890.
- [8] Abrahams G.S.C., Bernstein J.L. // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 59. N 10. P. 5415–5422.
- [9] Kistaiah P., Venudhar J.C., Murthy K.S. et al. // J. Less-Common. 1981. Vol. 77. N 1. P. 17–19.
- [10] Wasim S.M., Albornoz J.D. // Phys. Stat. Sol. (a). 1998. Vol. 110. N 2. P. 583–585.
- [11] Боднарь И.В., Гременок В.Ф., Мартин Р.В. и др. // ЖПС. 2000. Т. 67. № 2. С. 222–224.
- [12] Marquez R., Rincon C. // Phys. Stat. Sol. (b). 1995. Vol. 191. N 1. P. 115–119.
- [13] Боднарь И.В., Орлова Н.С. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23. № 6. С. 758–761.
- [14] Боднарь И.В., Гременок В.Ф., Мартин Р.В., Якушев М.В. // Опт. и спектр. 2000. Т. 88. № 3. P. 424–427.
- [15] Groenink J.A., Janse P.H. // Phys. Chem. 1978. Vol. 110. N 1. P. 17–20.