

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{CdGa}_2\text{S}_4\text{Se}_{4(1-x)}$

Т. Г. Керимова, Т. Д. Гусейнов, Р. А. Гулиев, И. А. Мамедова,
Т. Р. Бабаев

Институт физики Академии наук Азербайджана, 370143, Баку, Азербайджан
(Получено 11 декабря 1992 г. Принято к печати 26 марта 1993 г.)

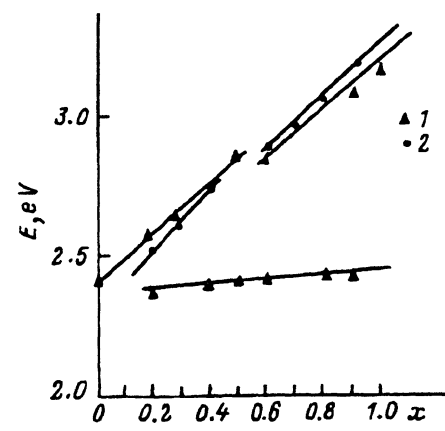
CdGa_2S_4 и CdGa_2Se_4 являются наиболее изученными среди соединений типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$ и перспективными для использования в полупроводниковой электронике [1]. Оптические и излучательные свойства этих соединений изучались нами [2-8]. Установлено, что симметрия электронных состояний, формирующих дно зоны проводимости, и механизм излучательной рекомбинации в этих соединениях различаются. В системе $\text{CdGa}_2\text{S}_4\text{—CdGa}_2\text{Se}_4$ образуется непрерывный ряд твердых растворов [9], параметры решетки a и c в зависимости от состава изменяются по закону Вегарда. Поэтому представляло интерес исследование оптических свойств твердых растворов $\text{CdGa}_2\text{S}_4\text{Se}_{4(1-x)}$ в области собственного поглощения с целью установления характера изменения симметрии электронных состояний и спектра локальных состояний при замене S на Se.

Монокристаллы $\text{CdGa}_2\text{S}_4\text{Se}_{4(1-x)}$ были выращены методом газотранспортных реакций. В качестве транспорта использовался кристаллический иод. Проведен рентгенографический анализ, определены параметры решетки a и c . Показано, что параметры решетки изменяются по линейному закону и согласуются с результатами [9]. Спектры оптического пропускания и фотопроводимости регистрировались на установке, собранной на базе SPM-2.

На рисунке показана зависимость энергии межзонных переходов в области края собственного поглощения, определенной из спектров оптического поглощения, от состава твердых растворов $\text{CdGa}_2\text{S}_4\text{Se}_{4(1-x)}$. На этом же рисунке приведена соответствующая зависимость максимумов в спектрах фотопроводимости. В спектрах фотопроводимости наблюдаются два максимума — длинноволновый и коротковолновый, который при замене S на Se смещается в длинноволновую область спектра, причем характер смещения этого максимума от состава соответствует зависимости смещения края собственного поглощения. Как видно из рисунка, в области $x \sim 0.5$ в зависимости $E \sim f(x)$ наблюдается скачок. Наличие скачка требует специального обсуждения.

1. Отклонение от линейности в зависимости $E \sim f(x)$ может быть обусловлено различными причинами, одной из которых может быть наличие полиморфизма в системе $\text{CdGa}_2\text{S}_4\text{Se}_{4(1-x)}$. Однако, согласно [10, 11], CdGa_2S_4 и CdGa_2Se_4 кристаллизуются в решетку с пространственной группой симметрии S_4^2 , а, по данным [9], система $\text{CdGa}_2\text{S}_4\text{Se}_{4(1-x)}$ является изоморфной.

Зависимость энергетического положения особенностей в спектрах фотопроводимости (I) и энергии межзонных переходов, определенной из спектров оптического поглощения (2), от состава твердых растворов $CdGa_2S_4xSe_4(1-x)$ ($0 \leq x \leq 1$).



2. Отклонение от линейности может быть обусловлено изменением симметрии переходов при изменении x . Действительно, согласно [7, 8], симметрия состояний, формирующих вершину валентной зоны в $CdGa_2S_4$ и $CdGa_2Se_4$, одинакова, однако состояния, формирующие дно зоны проводимости, в случае $CdGa_2S_4$ произошли из X -состояний, а в случае $CdGa_2Se_4$ — из Γ_1 -состояния в решетке сфалерита. Поэтому можно предположить, что при замене S на Se имеет место перестройка электронных состояний, формирующих дно зоны проводимости, которая приводит к разрыву в зависимости $E \sim f(x)$.

Следующей отличительной чертой спектров фотопроводимости является наличие длинноволнового максимума при 2.4 эВ, положение которого практически не зависит от состава. Отличительной чертой тройных халькогенидов $A^{IV}B^{III}C^{VI}$ от бинарных соединений $A^{III}B^{IV}$, $A^{IV}B^{VI}$ являются два обстоятельства — наличие двух сортов атомов в катионной подрешетке и упорядоченной катионной вакансии [1]. Наличие двух сортов атомов в катионной подрешетке в тройных соединениях может приводить к образованию так называемых антиструктурных дефектов типа $CdGa$ или $GaCd$ в случае их взаимозамещения. Однако, поскольку ионные радиусы Cd ($R_{Cd^{2+}} \approx 0.62$) и Ga ($R_{Ga^{3+}} = 0.92 \text{ \AA}$) заметно различаются, вероятность образования антиструктурных дефектов не велика. С другой стороны, отсутствие зависимости энергетического положения длинноволнового максимума от состава свидетельствует о том, что этот максимум в спектрах фотопроводимости связан с центрами, обусловленными, по-видимому, дефектами или комплексами в катионной подрешетке, поскольку положение этого максимума не зависит от замены S на Se, т. е. не исключается возможность образования антиструктурных дефектов типа Cd_{Ga} или Ga_{Cd} .

Следующей отличительной чертой спектров фотопроводимости является наличие длинноволнового максимума при 2.4 эВ, положение которого практически не зависит от состава. Отличительной чертой тройных халькогенидов $A^{IV}B^{III}C^{VI}$ от бинарных соединений $A^{III}B^{IV}$, $A^{IV}B^{VI}$ являются два обстоятельства — наличие двух сортов атомов в катионной подрешетке и упорядоченной катионной вакансии [1]. Наличие двух сортов атомов в катионной подрешетке в тройных соединениях может приводить к образованию так называемых антиструктурных дефектов типа $CdGa$ или $GaCd$ в случае их взаимозамещения. Однако, поскольку ионные радиусы Cd ($R_{Cd^{2+}} \approx 0.62$) и Ga ($R_{Ga^{3+}} = 0.92 \text{ \AA}$) заметно различаются, вероятность образования антиструктурных дефектов не велика. С другой стороны, отсутствие зависимости энергетического положения длинноволнового максимума от состава свидетельствует о том, что этот максимум в спектрах фотопроводимости связан с центрами, обусловленными, по-видимому, дефектами или комплексами в катионной подрешетке, поскольку положение этого максимума не зависит от замены S на Se, т. е. не исключается возможность образования антиструктурных дефектов типа Cd_{Ga} или Ga_{Cd} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] А. Н. Георгибониани, С. И. Радауцан, И. М. Тигиняну. ФТП, 12, 193 (1985).
- [2] Т. Г. Керимова, Ш. С. Мамедов, Н. М. Мехтиева, Р. Х. Нани, Э. Ю. Салаев. ФТП, 13, 494 (1979).
- [3] T. G. Kerimova, Sh. S. Mamedov, R. Kh. Nani. Phys. St. Sol. (b), 105, K39 (1981).
- [4] Т. Г. Керимова, Ш. С. Мамедов, Р. Х. Нани. ФТП, 15, 138 (1981).
- [5] Т. Г. Керимова, Ш. С. Мамедов, Э. Ю. Салаев. ФТП, 16, 1904 (1982).
- [6] T. G. Kerimova, Sh. S. Mamedov, E. Yu. Salajev. Sol. St. Commun., 48, 597 (1983).
- [7] Т. Г. Керимова, С. Г. Абдуллаева, Ш. С. Мамедов, Э. Ю. Салаев, Р. А. Гулиев. Препринт ИФ АН АзССР. Баку (1984). № 91.
- [8] Т. Г. Керимова. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 25, 1874 (1989).
- [9] A. Parisini, P. P. Lottici. Phys. St. Sol. (b), 129, 539 (1985).
- [10] Г. Г. Гусейнов, Т. Г. Керимова, Р. Х. Нани. Изв. АН АзССР, сер. физ.-тех. и мат. наук, 4, 59 (1980).
- [11] H. Hahn, G. Frank, W. Klinger, A. Stöberger, S. Stöberger. Zs. Anorg. Allg. Chem., 279, 241 (1955).

Редактор В. В. Чалдышев