

02

Особенности фотолюминесценции и наносекундная релаксация фототока в кристаллах CuIn_5S_8 при высоком уровне оптического возбуждения

© А.Г. Гусейнов¹, В.М. Салманов¹, Р.М. Мамедов¹, А.З. Магомедов¹, А.И. Байрамова²

¹ Бакинский государственный университет,
AZ1148 Баку, Азербайджан

² Азербайджанский университет архитектуры и строительства,
AZ1100 Баку, Азербайджан

e-mail: aguseinov@bsu.edu.az

Поступила в редакцию 24.07.2020 г.

В окончательной редакции 16.08.2020 г.

Принята к публикации 25.08.2020 г.

В кристаллах CuIn_5S_8 , выращенных методом медленного охлаждения расплава при постоянном градиенте температуры, обнаружена интенсивная люминесценция и наносекундная релаксация фототока при высоком уровне оптического возбуждения. В спектрах фотолюминесценции выделены три полосы излучений с энергиями 1.52, 1.48 и 1.465 eV. Фотоактивация кристалла в области 300–600 К объясняется увеличением подвижности дырок в валентной зоне при увеличении температуры.

Ключевые слова: CuIn_5S_8 , фототок, фотолюминесценция, фотопроводимость.

DOI: 10.21883/OS.2020.12.50320.203-20

Введение

Обладающее дефектной кристаллической структурой соединение CuIn_5S_8 привлекает большой практический интерес в качестве сильно люминесцирующего полупроводника, фотокатода для выделения водорода из воды фотоэлектрокаталитическим методом, а также в качестве фоточувствительного элемента для изготовления высокоэффективного солнечного элемента [1–10]. Соединение CuIn_5S_8 кристаллизуется в структуре кубической шпинели с пространственной группой $O_h^7(Fd3m)$. На элементарную ячейку приходится одна формульная единица (14 атомов). Анионы образуют плотнейшую кубическую решетку, в которой тетраэдрические пустоты неупорядоченно заняты индием и медью, а октаэдрические пустоты заполнены индием [11]. Катионная подрешетка содержит 25% вакансий и поэтому кристаллы CuIn_5S_8 относят к дефектным полупроводникам [5]. В реальных кристаллах помимо катионных вакансий существует также определенное количество анионных вакансий, образованных в ходе выращивания кристалла. Концентрация и соотношение концентраций таких вакансий существенным образом зависят от режима выращивания кристалла.

Анион-катионные вакансии в кристаллической структуре полупроводниковых соединений типа $\text{A}^{\text{I}}\text{B}_5^{\text{III}}\text{C}_8^{\text{VI}}$ играют большую роль в формировании фотоэлектрических и оптических свойств кристалла [12]. В зависимости от энергии фотонов и уровня оптического возбуждения кристалла примесные уровни, обусловленные анионными и катионными вакансиями, в процессе рекомбинации неравновесных носителей тока ведут себя по-разному.

С целью выяснения механизма прохождения тока и рекомбинации неравновесных носителей тока в данной работе представлены результаты измерений электрических, фотоэлектрических и люминесцентных параметров соединения CuIn_5S_8 в широких интервалах температуры и уровней оптического возбуждения кристалла.

Методика эксперимента

Кристаллы CuIn_5S_8 были выращены методом медленного охлаждения расплава в эвакуированной и запаянной кварцевой ампуле в горизонтальном положении при

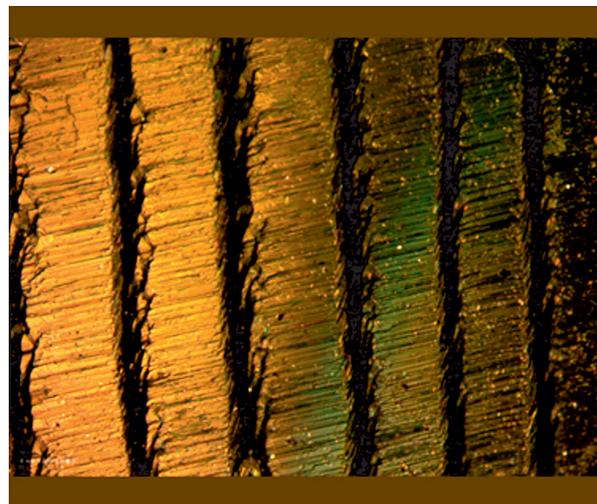


Рис. 1. Микроскопическое изображение кристалла CuIn_5S_8 .

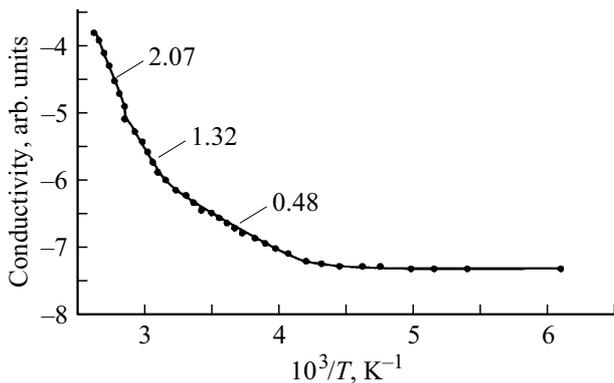


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности CuIn_5S_8 . Указаны линейные участки и энергии активации (в eV), определенные по их наклонам.

постоянном градиенте температуры, равном 12 К/см. Полученные кристаллы подвергались рентгеноструктурному анализу. На рис. 1 представлено микроскопическое изображение морфологии нароста начального участка монокристаллического слитка. Нарост слитка в начальной стадии происходил в ступенчатой структуре, а сформированная морфология поверхности представляет собой ступенчатую структуру с абсолютно одинаковыми высотами ступенек. Образцы для исследований электрических, фотоэлектрических и люминесцентных свойств были изготовлены в виде прямоугольников со сторонами, параллельными сторонам ступенек. В образце облучалась естественно сформированная поверхность монокристаллического слитка. Удельная электропроводность образцов и подвижность основных носителей тока при $T = 295$ К, составляли $\sim 5.8 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ и $27 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ соответственно. Подвижность электронов в $n\text{-CuIn}_5\text{S}_8$ определялась методом тока Холла.

При исследовании фотопроводимости и люминесцентных свойств кристалла при высоком уровне оптического возбуждения в качестве источника излучения использовался импульсный Nd:YAG-лазер со встроенными генераторами 2-й и 3-й гармоник, предназначенный для генерации излучения с длиной волны 1064, 532 и 335 нм. Длительность лазерного импульса составляла 12 нс с плотностью мощности $\sim 12 \text{ MW}/\text{cm}^2$. Одномодовый лазерный луч фокусировался с помощью оптических линз на поверхность образца с диаметром пятна ~ 4 мм.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлена температурная зависимость электропроводности CuIn_5S_8 в интервале температур 150–385 К, в полулогарифмическом масштабе. В зависимости выявлены три линейных участка, позволяющих определить энергии активации носителей тока: 0.48; 1.32 и 2.07 eV. Первое значение (0.48 eV), несомненно, относится к глубокому донорному уровню. Вто-

рое значение соответствует ширине запрещенной зоны, равной 1.32 eV. Следует отметить, что для конкретного значения ширины запрещенной зоны кристалла CuIn_5S_8 в литературе приводятся разные значения: для непрямого перехода межзонного оптического перехода 1.25–1.35 eV, а для прямого 1.45–1.52 eV [2,5,8,13]. Температурная зависимость подвижности электронов в $n\text{-CuIn}_5\text{S}_8$ определялась методом тока Холла (рис. 3). В интервале температуры 77–300 К подвижность основных электронов тока неуклонно увеличивается, а выше 300 К подвижность электронов резко падает по закону $\mu \sim T^{-0.8}$. Уменьшение подвижности электронов проводимости выше 300 К также показано в работе [7], где отмечается, что в кристаллах CuIn_5S_8 в области высоких температур рассеяние носителей тока происходит на оптических фононах и ионизированных примесях.

Однако из температурной зависимости фототока, представленной на рис. 4, видно, что активация неравновесных носителей тока происходит неуклонно до температуры 600 К, несмотря на уменьшение подвижности электронов проводимости. По нашему мнению, в интервале температуры 300–600 К резко повышается подвижность дырок, генерированных облучением кристалла светом лампы накаливания.

Спектр фотопроводимости кристалла CuIn_5S_8 , снятый при 140 К, представлен на рис. 5 (кривая 1). В об-

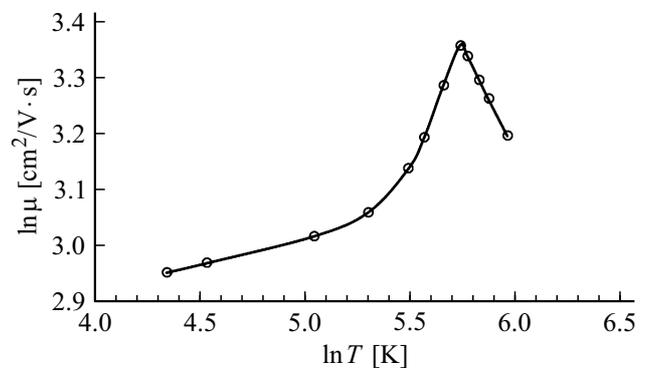


Рис. 3. Температурная зависимость подвижности электронов в $n\text{-CuIn}_5\text{S}_8$.

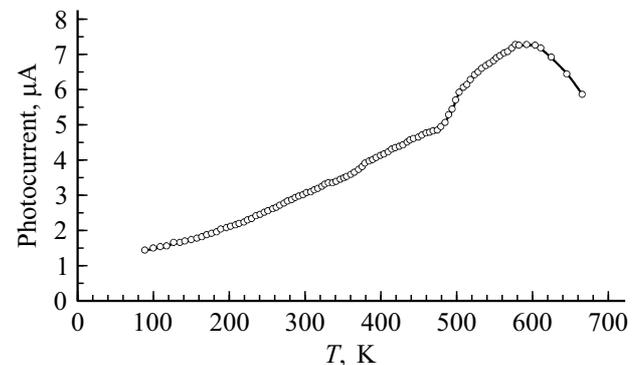


Рис. 4. Температурная зависимость фототока кристалла CuIn_5S_8 .

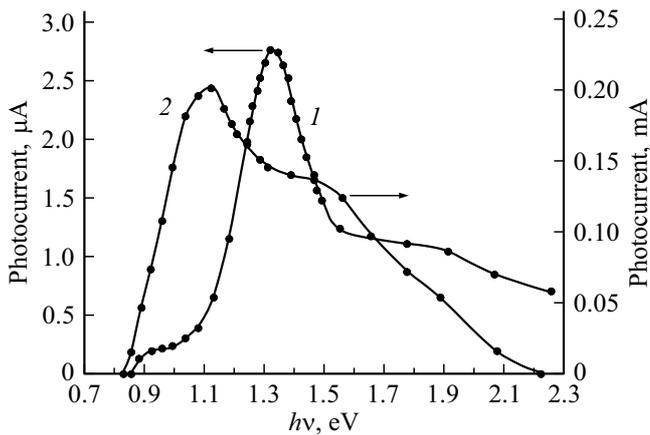


Рис. 5. Спектры фотопроводимости кристалла CuIn_5S_8 , снятые при 140 К (1) и 300 К (2) в стационарном режиме.

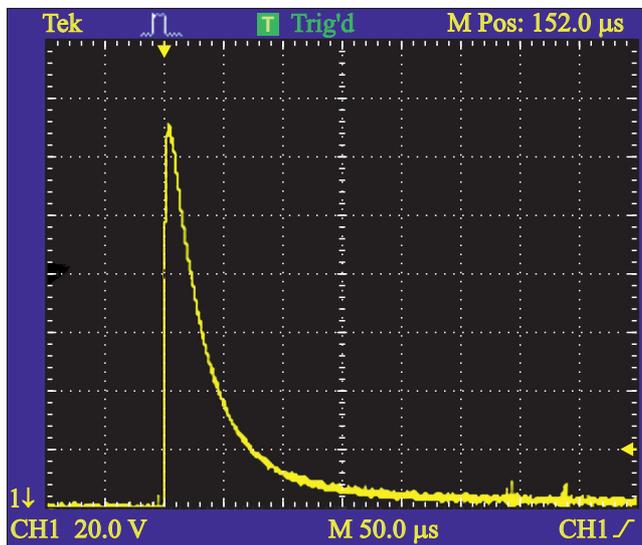


Рис. 6. Релаксация фототока в CuIn_5S_8 при облучении лазером с $\lambda = 1064 \text{ nm}$ и плотности потока фотонов $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

ласти длинноволнового края спектра проявляется пик примесной фотопроводимости с энергией 1.32 eV, что соответствует энергии непрямого оптического межзонного перехода в CuIn_5S_8 , определенной в работах [7]. При комнатной температуре ($T = 300 \text{ K}$) кристаллы CuIn_5S_8 более фоточувствительны, чем при низких температурах. Однако спектр фототока (рис. 5, кривая 2) при 300 К сужен по сравнению с предыдущим спектром. Особенностью спектра фототока при 300 К является то, что он имеет почти линейный характер в области фундаментального поглощения. Небольшая структура на спектре наблюдается около энергии 1.5 eV. Данное значение совпадает со значением прямого межзонного оптического перехода в CuIn_5S_8 , определенным в работах [2,14].

Кинетика фотопроводимости в кристалле CuIn_5S_8 исследована при возбуждении импульсом излучения

Nd:YAG-лазера с длительностью 12 ns. При относительно низких уровнях возбуждения (плотность потока фотонов $\sim 10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) и длинах волн 1064 и 535 nm релаксация фототока происходила по экспоненциальному закону: $I_f = I_{st} e^{-t/\tau}$ (рис. 6). С увеличением интенсивности возбуждения время жизни неравновесных носителей уменьшилось от $\tau = 30 \mu\text{s}$ до $\tau = 6 \text{ ns}$. На рис. 7 представлена кинетика фототока в CuIn_5S_8 при возбуждении импульсом лазера с длиной волны 535 nm и плотностью потока фотонов $5 \cdot 10^{25} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Как видно, время релаксации фототока составляет $\sim 35 \text{ ns}$. Однако в области релаксации фототока возникает затухающее колебание тока. По нашему мнению, при возбуждении лазерным излучением генерированные электроны и дырки под действием электрического поля создают дрейфовую емкость, которая обуславливает возникающее затухающее колебание в измерительной схеме.

Аналогичное явление было рассмотрено в работе [15], где показано, что релаксация фототока происходит по закону:

$$I_f = \frac{\nu q_0}{l} e^{-t/\tau} - \frac{q'_0 \sigma S}{Cl} e^{-\delta t} \cos \omega t, \quad (1)$$

где ν — дрейфовая скорость электронов, q_0 — полное количество неравновесных электронов, генерированных лазерным излучением, l — длина образца, τ — время жизни неравновесных электронов, q'_0 — заряд дрейфовой емкости, σ — электропроводность пленки, C — дрейфовая емкость, δ — логарифмический декремент затухания.

Первый член в правой части уравнения (1) выражает рекомбинацию неравновесных носителей заряда, а второй — затухание электрических колебаний в цепи, обусловленное разрядом дрейфовой емкости. Наблюдение релаксационной кривой, показанной на рис. 7, свидетельствует о большой разности значений подвижности

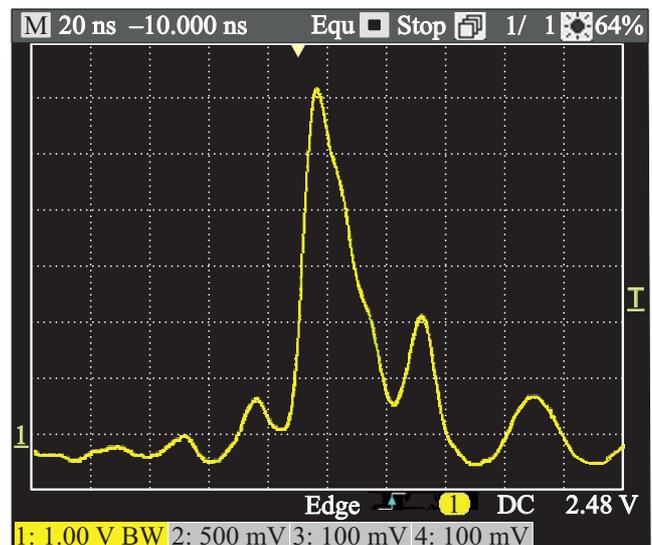


Рис. 7. Кинетика тока в CuIn_5S_8 при облучении лазером с $\lambda = 535 \text{ nm}$ и плотности потока фотонов $= 5 \cdot 10^{25} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

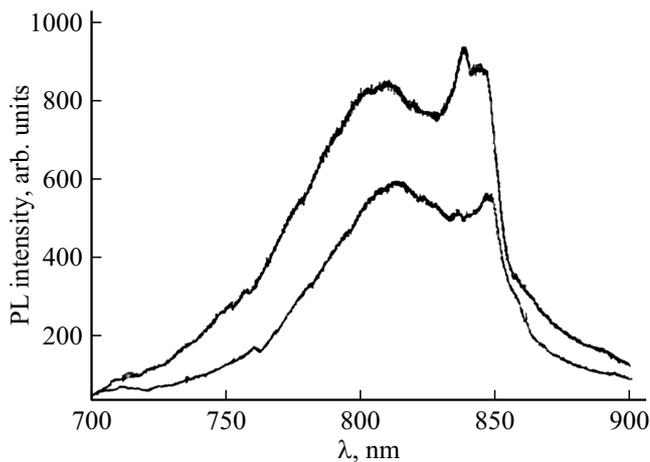


Рис. 8. Спектры фотолюминесценции кристалла CuIn_5S_8 .

электронов и дырок, генерированных под действием мощного лазерного светового импульса.

При облучении кристалла CuIn_5S_8 импульсами лазерного излучения 2-й гармоники (535 nm) был наблюден интенсивный сигнал фотолюминесценции кристалла. На рис. 8 представлены спектры фотолюминесценции зеркальной поверхности кристалла CuIn_5S_8 , естественно сформированной в процессе его выращивания. Кривые 1 и 2 сняты при условии возбуждения кристалла световым импульсом лазера с плотностью потока фотонов $5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ и $3 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ соответственно. На спектрах четко выделяются три характерные полосы излучений при энергиях 1.52 eV (815 nm), 1.48 eV (837 nm) и 1.465 eV (846 nm). Как видно из рисунка, с увеличением уровня возбуждения кристалла полоса излучения с максимумом при 1.52 eV смещается в сторону коротких волн. Как отмечено в некоторых работах [14], в кристаллах имеются прямые межзонные оптические переходы при 1.51 eV. Поэтому наблюдаемая нами полоса излучения при 1.52 eV, несомненно, является излучательной рекомбинацией неравновесных электронов и дырок при прямом межзонном переходе.

Смещение пика данной полосы излучения в сторону коротких волн, видимо, связано с проявлением эффекта Бурштейна–Мосса. Пики двух других полос излучения с увеличением уровня возбуждения не смещаются, однако интенсивность пика при 1.48 eV усиливается более сильно по сравнению с другими полосами. Полосы излучений около энергий 1.48 (837 nm) и 1.465 eV (846 nm) обусловлены излучательными прямыми оптическими переходами электронов зоны проводимости на акцепторные уровни.

Увеличение плотности потоков фотонов при высоком уровне оптического возбуждения может быть следствием кратковременного рекомбинационного процесса, в результате которого происходит наносекундная релаксация фототока. Плотность потока фотонов при излуча-

тельной рекомбинации определяется формулой [16]:

$$\rho_v(t, \omega) = \frac{\omega_v^2}{2\pi\hbar v^2}, \quad (2)$$

где $\omega_v = v \cdot \mathbf{q}_v$, v — фазовая скорость, \mathbf{q}_v — волновой вектор, v — скорость распространения света в кристалле.

Из формулы (2) вытекает, что чем больше плотность фотонов излучения, тем меньше скорость распространения света в кристалле. Данный вывод для CuIn_5S_8 хорошо согласуется с данными работы [14], где приведены большие значения для коэффициента преломления кристалла CuIn_5S_8 .

Заключение

Спектры фотолюминесценции CuIn_5S_8 при высоком уровне оптического возбуждения охватывают интервал энергии излучения 1.37–1.77 eV. Спектры сформированы полосами излучений оптических прямых переходов электронов зоны проводимости на валентную зону и на мелкие акцепторные уровни. Высокая скорость рекомбинации неравновесных носителей тока способствуют наносекундной релаксации фототока. Предполагается, что в области высокой температуры подвижность дырок сильно повышается и при этом происходит активация фотопроводимости CuIn_5S_8 .

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Фонда развития науки при президенте Азербайджанской Республики – грант № EIF / MQM / Elm-Tehsil -1-2016-1 (26) -71/01/1.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Khemiri N., Khalfallah B., Abdelkader D., Kanzari M.* // Int. J. Thin Fil. Sci. Tec. 2014. V. 3. N 1. P. 7–12.
- [2] *Usujima A., Takeuchi S., Endo S., Irie T.* // Japanese J. Appl. Phys. 1981. V. 20. N 7. P.L505–L507.
- [3] *Kudo A., Miseki Y.* // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. P. 253–278.
- [4] *Qasrawi A.F., Gasanly N.M.* // Crystal Res. Technol. 2001. V. 36. P. 1399.
- [5] *Bodnar I.V., Shatalova V.V.* // Semiconductors. 2012. V. 46. N 9. P. 1122–1125.
- [6] *Ito S., Ryo T.* // Adv. Mater. Sci. Eng. 2012. Article ID 136092, 6 pages.
- [7] *Kitamura S., Endo S., Irie T.* // J. Phys. Chem Solids. 1985. V. 46. N 8. P. 881–885.
- [8] *Боднар И.В., Викторов И.А., Жафар М.А., Павлюковец С.А.* // ФТП. 2016. Т. 50. № 2. С. 154–157.
- [9] *Gasanly N.M.* // PRAMANA-Indian Academy of Sciences. J. Phys. 2015, 8 p.

- [10] Kumagai H., Minegishi T., Moriya Y., Kubota J., Domen K. // The J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. N 30. P. 16386–16392.
- [11] Stephan C., Schorr S., Schock H. // MRS Proceedings. 2009. V. 1165. P. 1165-M09-08.
- [12] Haeuseler H., Elitok E., Memo A., Arzani R. // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. 2001. V. 627. N 6. P. 1204–1208.
- [13] Estevez J., Duran L., Hernandez E., Castro J., Melendez L., Fermín J.R., Durante Rincón C.A. // Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia. 2009. V. 32. N 1. P. 92–108.
- [14] Isik M., Gasanly N. // J. Phys. and Chemistry of Solids. 2016. V. 91. P. 13–17.
- [15] Guseinov A.G., Salmanov V.M., Mamedov R.M., Salmanaova A.A., Ahmadova F.Sh., Dashdamirova N.D. // J. Low Dimensional Systems. 2019. V. 3 (1). P. 9–14.
- [16] Рудли Б. Квантовые процессы в полупроводниках. М.: Мир, 1986. С. 205.