

## 06 Особенности динамики спектра фотолюминесценции кристалла $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ при изменении интенсивности лазерного возбуждения

© А.Г. Гусейнов<sup>1</sup>, Р.М. Мамедов<sup>1</sup>, А.И. Байрамова<sup>2</sup>, М.М. Джавадова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Бакинский государственный университет,  
AZ1148 Баку, Азербайджан

<sup>2</sup> Азербайджанский университет архитектуры и строительства,  
AZ1100 Баку, Азербайджан

e-mail: aguseinov@bsu.edu.az

Поступила в редакцию 31.08.2021 г.

В окончательной редакции 31.08.2021 г.

Принята к публикации 05.03.2022 г.

На естественно сформированной поверхности слоистого кристалла  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$  изучены спектры фотолюминесценции при возбуждении излучением наносекундного лазера. При относительно низких уровнях интенсивности оптического возбуждения обнаружено гашение люминесценции около энергии фотона 1.636 eV в узкой полосе энергии около 118 meV. Данное явление объясняется образованием связанных экситонов триплетного характера и диссоциацией их с испусканием фононов. Показано, что с увеличением интенсивности оптического возбуждения кристалла примесная полоса излучения в кристалле исчезает. Спектр фототока  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$  при 295 К сформирован пиками при энергиях 1.53 и 1.81 eV. Время жизни неравновесных электронов через быстрые центры составляет  $\sim 20$  ps. Из температурной зависимости электропроводности кристалла  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$  в интервале 110–350 К определены энергии активации двух донорных уровней 0.28 и 0.76 eV.

**Ключевые слова:**  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ , фотолюминесценция, фототок, электропроводность.

DOI: 10.21883/OS.2022.08.52906.2698-21

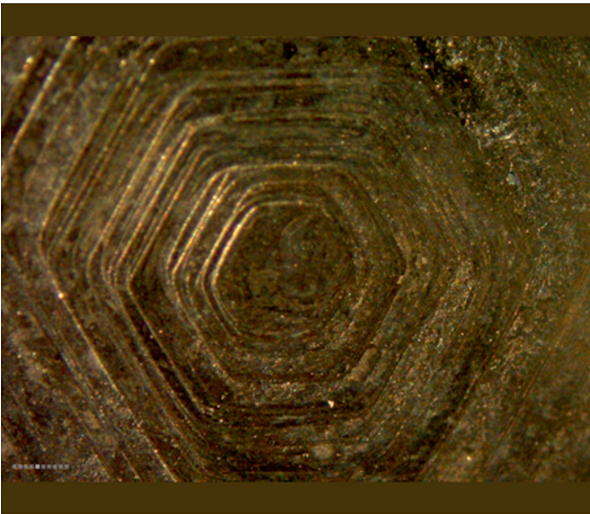
### Введение

В квазибинарной системе  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$  образуется ряд тройных соединений ( $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuIn}_5\text{S}_{11}$ ,  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ ,  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ ), которые представляют большой практический интерес в области фотоники и в качестве материала для устройств, предназначенных для фотоэлектрохимического расщепления молекулы воды [1–6]. Среди указанных соединений  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$  особо выделяется по некоторым термодинамическим параметрам, так как оно конгруэнтно плавится при 1083°C, и до плавления соединение обладает одним фазовым состоянием. Кристаллическая структура  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$  имеет слоистую структуру, которая сильно отличается от структуры других вышеуказанных соединений. Пространственная симметрия кристаллической структуры кристалла  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$  относится к группе  $D_{6h}^1-(P6/mmm)$ .

Исследование свойств и технология получения 2D-кристаллов стимулировали повышенный интерес исследователей к кристаллам со слоистой структурой. Слабая связь ван-дер-ваальсового характера между слоями и малая концентрация поверхностных состояний на свободной поверхности слоев позволяют простыми способами получить нанослой слоистых кристаллов и сохранить их в стабильном состоянии за время исследований. Эти кристаллы можно раскалывать механическим способом на нанослой с зеркальной поверхностью. Кристаллическая структура  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ , как аналог структуры  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Te}_9$  [7], имеет 11.4% анионных вакан-

сий кристаллической решетки и безусловно относится к группе дефектных кристаллов. Монокристаллические слитки соединения  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$  легко скалываются механическим способом на пластинки, обладающие зеркальной поверхностью, перпендикулярной к направлению кристаллической оси *c*. Слоистость структуры  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$  позволяет получить пластинки с зеркально гладкой поверхностью с низкой концентрацией поверхностных состояний ( $\sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ). Такая поверхность является очень востребованной для получения многослойных гетероструктур и наночастиц методом химического осаждения на подложку. Кристаллы  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$  обладают высокой фоточувствительностью и сильно люминесцирующим свойством (как кристаллы дефектного соединения  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  [8]).

Спектры фотолюминесценции кристалла  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$  при температурах 4.2–80 К исследованы в работе [6]. Спектры охватывают интервал энергии электромагнитных волн 1.2–1.6 eV и состоят из одного пологого пика. Максимум пика спектра при 4.2 К находится при 1.62 eV, и это значение принимается за энергию ширины запрещенной зоны кристалла при данной температуре. В настоящей работе исследована фотолюминесценция кристалла  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$  при комнатной температуре под воздействием импульса излучения Nd:YAG-лазера ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) на естественно сформированную поверхность кристалла.



**Рис. 1.** Микроскопическое изображение естественной поверхности кристалла  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$  (увеличение  $\times 200$ ).

## Методика эксперимента

Кристаллы  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$  были выращены методом медленного охлаждения расплава в горизонтальном положении ампулы при постоянном градиенте температуры. Выращенные кристаллы обладали  $n$ -типом электропроводности, на их свободной поверхности образовались гексагональные фигуры, изображенные на рис. 1.

Спектры фотолюминесценции снимались под действием импульсного лазерного излучения. В качестве источника излучения использовался импульсный Nd:YAG-лазер (LQ529B) со встроенными генераторами 2-й и 3-й гармоник, предназначенный для генерации излучения с длинами волн 1064, 532, 355 нм, и с перестраиваемой длиной волны в диапазоне от 410 до 710 нм. Длительность импульса  $\Delta t = 12$  ns, энергия в импульсе  $\sim 135$  мДж. Регистрация импульсов фототока и лазерного излучения производилась по методике, позволяющей записывать на экране запоминающего осциллографа (LeCroy — wave Jet 354A) одиночные наносекундные импульсы.

Спектры фотопроводимости образцов с размерами  $0.6 \times 2 \times 6$  мм снимались в режимах постоянного или модулированного по интенсивности (при частоте 4.8 kHz) освещения. Электропроводность прямоугольных образцов, обеспеченных боковыми омическими контактами, измерялась в режиме охлаждения кристалла от 400 до 4100 К в темноте.

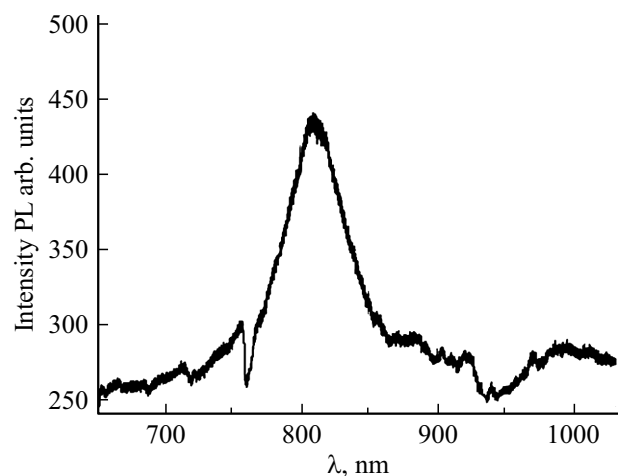
## Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектр фотолюминесценции кристалла  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$  при 300 К, возбужденного второй гармоникой ( $\lambda = 532$  нм) излучения Nd:YAG-лазера с интенсивностью  $4 \cdot 10^{16}$  quant/cm<sup>2</sup>·s, изображен на рис. 2. Как видно,

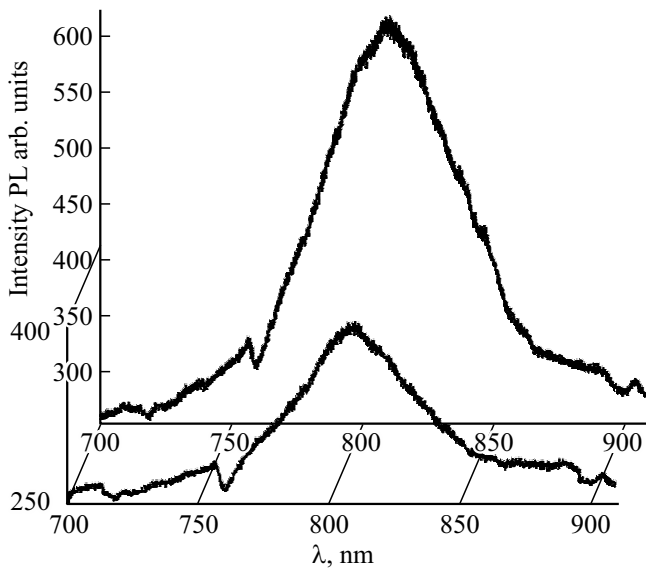
на спектре проявлены многочисленные структуры. Примесная полоса излучения проявлена около 993 нм в виде пологого пика. Максимум спектра основной полосы излучения находится при 1.53 eV, что принимается за значение ширины запрещенной зоны кристалла  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$  при комнатной температуре. Особое внимание привлекает структура при 758 нм (1.636 eV), которая выражает гашение люминесценции в узкой полосе энергии ( $\sim 118$  meV). По нашему мнению, под действием лазерного излучения в  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$  образуются связанные экситоны триплетного характера с энергией 1.636 eV. Диссоциация подобных экситонов происходит безызлучательно, а освобожденные электроны, излучая фононы в основное состояние в зоне проводимости, захватываются донорными уровнями, которые в последствии (как неравновесные носители заряда) рекомбинируют. Обоснованием данного мнения служит работа [9], где показан спектр высокочастотной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_2$ ), на котором при 1.636 eV  $\epsilon_2$  обладает большим значением.

С увеличением интенсивности возбуждающего лазерного излучения многие структуры на спектре фотолюминесценции  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$  исчезают (рис. 3). Полностью исчезают полоса излучения, выраженная пологим пиком около 993 нм, и пички в интервале 850–930 нм. При интенсивностях возбуждающего лазерного излучения  $2 \cdot 10^{18}$  quant/cm<sup>2</sup>·s (передний спектр) и  $6 \cdot 10^{20}$  quant/cm<sup>2</sup>·s (задний спектр) изменение интенсивности излучения кристалла происходит пропорционально во всем диапазоне энергии, а максимум спектра основной полосы излучения не смещается. При более высоких уровнях оптического возбуждения кристалла ( $> 10^{22}$  quant/cm<sup>2</sup>·s) спектры фотолюминесценции  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$  приобретает вид, представленный в работе [10].

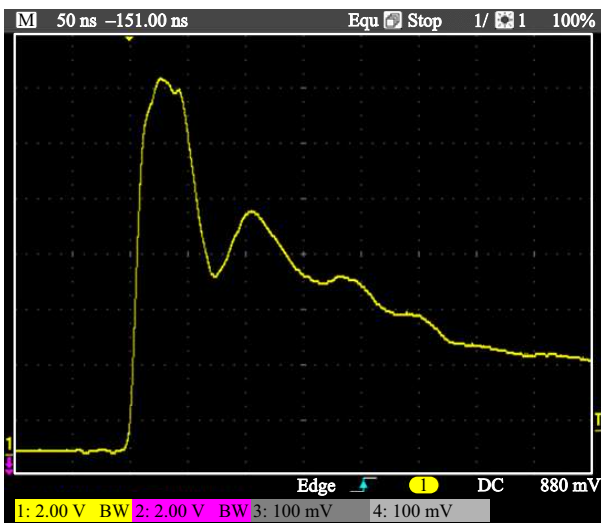
Фотопроводимость кристаллов  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$  исследована в стационарном режиме при постоянном освещении кристалла и при облучении импульсами второй гармоники



**Рис. 2.** Спектр фотолюминесценции кристалла  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$  при 300 К, возбужденного излучением Nd:YAG-лазера с интенсивностью  $4 \cdot 10^{16}$  quant/cm<sup>2</sup>·s.



**Рис. 3.** Спектр фотолюминесценции кристалла  $Cu_3In_5S_9$  при 300 К, возбужденного излучением Nd:YAG-лазера с интенсивностью  $2 \cdot 10^{18}$  (передний спектр) и  $6 \cdot 10^{20}$   $quant/cm^2 \cdot s$  (задний спектр).



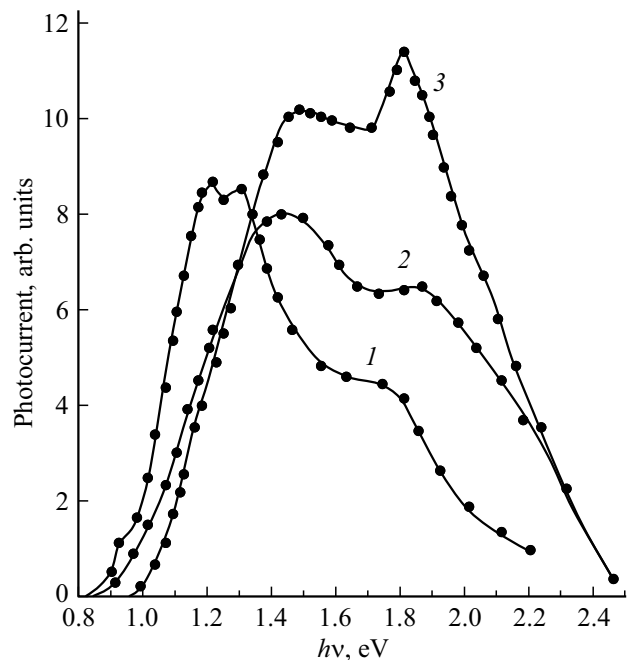
**Рис. 4.** Кинетика фототока в кристаллах  $Cu_3In_5S_9$  при облучении импульсами второй гармоники ( $\lambda = 532$  nm) излучения Nd:YAG-лазера с длительностью 12 ns.

( $\lambda = 532$  nm) излучения Nd:YAG-лазера с длительностью 12 ns. Кинетика фототока при возбуждении образца импульсами излучения лазера изображена на рис. 4.

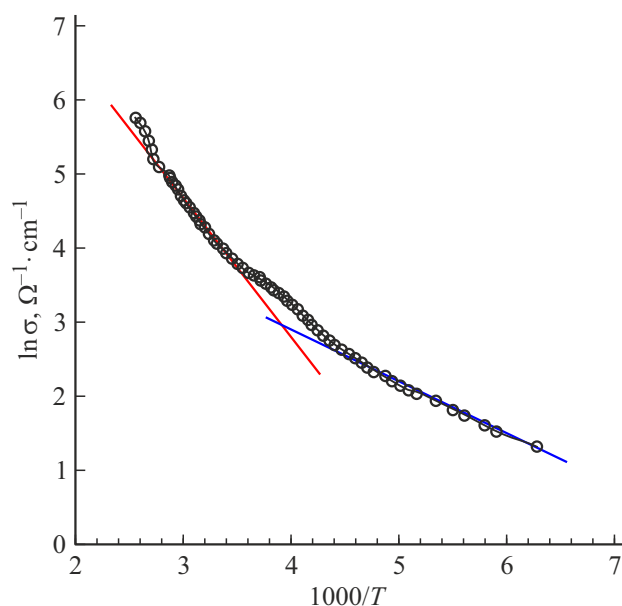
Как видно, несмотря на прекращение возбуждающего импульса, на кривой кинетики фототока наблюдается повышение уровня тока за некоторое время. Объяснить такое явление можно следующим образом. Как было отмечено, кристаллы  $Cu_3In_5S_9$  имеют 11.6% анионных вакансий решетки и обладают *n*-типом проводимости. Анионные вакансии легколетучего компонента соединения создают донорные уровни, а катионные вакансии —

акцепторные уровни. Поэтому предполагаем, что кристаллы содержат донорно-акцепторные пары с высокой концентрацией. В таких случаях под воздействием лазерного излучения ионизованные акцепторные примеси нейтрализуются, и после прекращения воздействия излучения нейтральные акцепторы принимают электроны из валентной зоны и способствуют увеличению концентрации дырок и, следовательно, возрастанию тока в кристалле. Таким образом, уровень тока повышается до тех пор, пока не прекратится захват электронов акцепторными центрами. Релаксация тока происходит через быстрые и медленные центры рекомбинации. Время жизни неравновесных электронов через быстрые центры составляет  $\sim 20$  ns. При релаксации фототока наблюдается также затухающее гармоническое колебание тока, обусловленное, по всей видимости, образованием дрейфовой емкости в кристалле под действием лазерного излучения высокой интенсивности. Аналогичное явление наблюдалось в ультратонких пленках InSe [11], в которых подвижности электронов и дырок сильно отличаются друг от друга, что способствует возникновению дрейфовой емкости.

Спектры фототока кристалла  $Cu_3In_5S_9$  при разных температурах показаны на рис. 5. Как видно, спектр охватывает диапазон электромагнитного излучения 0.9–2.5 eV. В данном диапазоне находится основная часть солнечного излучения на поверхности Земли. Поэтому кристаллы  $Cu_3In_5S_9$  могут быть использованы для изготовления высокоэффективных солнечных элементов. Динамика изменения спектра фототока в зависимости от температуры носит сложный характер. При температуре 100 К край спектра резкий (кривая 1, рис. 5), и при



**Рис. 5.** Спектры фототока кристалла  $Cu_3In_5S_9$  при температурах 100 (1), 210 (2) и 295 К (3).



**Рис. 6.** Температурная зависимость электропроводности кристалла  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ .

0.96 eV наблюдается структура. Максимум спектра сформирован двумя пиками при 1.22 и 1.28 eV. Поскольку ширина запрещенной зоны кристалла составляет 1.55 eV, это означает, что эти пики обусловлены примесной фотопроводимостью.

При температурах 210 и 295 К на спектрах фототока проявляются новые пики, и с увеличением температуры интенсивность их увеличивается. Спектр фототока при 295 К сформирован пиками при энергиях 1.53 и 1.81 eV. Эти значения находятся в согласии со значениями энергетических уровней, вычисленными методом эллипсометрии в кристалле  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$  [12].

Температурная зависимость электропроводности кристалла  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$  в интервале 110–350 К представлена на рис. 6. Из нее определены энергии активации двух донорных уровней: 0.28 и 0.76 eV. При низкой температуре мелкие донорные уровни частично находятся в опустошенном состоянии. Поэтому при низких температурах возбужденные светом электроны, переходя из валентной зоны на локальные донорные уровни, создают фотопроводимость кристалла. По всей видимости, фототок в интервале энергий 0.9–1.5 eV обусловлен донорными и акцепторными уровнями, сформированными анион-катионными вакансиями кристаллической решетки.

## Заключение

Спектр фотолюминесценции слоистого кристалл  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ , снятый при воздействии излучением импульсного лазера с интенсивностью  $4 \cdot 10^{16}$  quant/cm<sup>2</sup>·s, обусловлен полосами излучений, образованных примесными и собственными оптическими переходами неравновесных электронов. Рекомбинация неравновесных элек-

тронов происходит через быстрые ( $\tau = 20$  ns) и медленные каналы. С возрастанием температуры кристалла от 100 до 295 К чувствительность собственной фотопроводимости увеличивается. В кристалле  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$  выявлены донорные уровни с энергией активации 0.28 и 0.76 eV, которые играют активную роль в формировании спектров фотолюминесценции и фотопроводимости.

## Список литературы

- [1] R. Scheer, T. Walter, H.W. Schock, M.L. Fearheiley, H.J. Lewerenz. *Appl. Phys. Lett.*, **63** (24), 3294 (1993). DOI: 10.1063/1.110786
- [2] Yuto Nakamura, Yoshiaki Iso, Tetsuhiko Isobe. *ACS Appl. Nano Materials*, **3** (4), 3417 (2020). DOI: 10.1021/acsnm.0c00175
- [3] M. Gannouni, I. Ben Assaker, R. Chtourou. *Intern. J. Hydrogen Energy*, **40** (23), 7252 (2015).
- [4] И.В. Боднар, В.В. Шаталова. *ФТП*, **46** (9), 1146 (2012).
- [5] H. Lühmann, E. Quiroga-González, L. Kienle, V. Duppel, G. Neubüser, W. Bensch. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **645** (3), 198 (2019).
- [6] N.M. Gasanly. *J. Optik*, **127** (12), 5148 (2016).
- [7] E. Guedeza, L. Mogollónb, G. Marcanao, S.M. Wasima, G. Sánchez Péreza, C. Rincona. *Materials Letters*, **186**, 155 (2017).
- [8] I.V. Bodnar, E.A. Kudritskaya, I.K. Polushina, V.Yu. Rud, Yu.V. Rud. *Semiconductors*, **32** (9), 933 (1998). DOI: 10.1134/1.1187539
- [9] E.A. Vinogradov, N.M. Gasanly, L.G. Gasanova, A.Z. Magomfdov, V.I. Tagirov. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **144**, K73 (1987).
- [10] A.G. Guseinov, A.G. Kyazym-zade, V.M. Salmanov, R.M. Mamedov, A.A. Salmanova, L.G. Gasanova, A.Z. Mahammadov. *Opt. Spectrosc.*, **121** (6), 897 (2016).
- [11] R.M. Mamedov. *Russ. J. Phys. Chem.*, **94**, 1272 (2020). DOI: 10.1134/S0036024420060163
- [12] M. Isik, H. Nasser, F. Ahmedova, A. Guseinov, N.M. Gasanly. *Optik*, **171**, 77 (2018).