

# Оптическая спектроскопия свободных экситонов в халькопиритном полупроводниковом соединении $\text{CuInS}_2$

© А.В. Мудрый<sup>¶</sup>, А.В. Иванюкович, М.В. Якушев<sup>+</sup>, Р. Мартин<sup>+</sup>, А. Саад<sup>\*</sup>

Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Беларуси,  
220072 Минск, Беларусь

<sup>+</sup> Страдкляйдский университет,  
G4ONG Глазго, Великобритания

<sup>\*</sup> Университет Балга,  
11953 Амман, Иордания

(Получена 4 апреля 2007 г. Принята к печати 19 апреля 2007 г.)

При 4.2 К исследованы спектры отражения и люминесценции высококачественных монокристаллов  $\text{CuInS}_2$ , выращенных методом направленной кристаллизации. В области края фундаментального поглощения наблюдались два экситонных резонанса отражения —  $A$  при энергии  $\sim 1.5356$  эВ (невыврожденный) и  $BC$  при энергии  $\sim 1.5567$  эВ (дважды вырожденный), а также люминесценция, обусловленная свободными и связанными экситонами. Линии люминесценции  $A_{\text{LPB}}$  ( $\sim 1.5361$  эВ) и  $A_{\text{LPB}}$  ( $\sim 1.5347$  эВ) с полушириной  $\sim 1$  мэВ отнесены к экситон-поляритонной рекомбинации. На основании обнаружения основного и возбужденных состояний экситонов определена энергия связи свободных экситонов  $\sim 18.5$  мэВ. При исследовании фотолюминесценции в магнитном поле до 10 Тл обнаружено диамагнитное смещение основного состояния свободных  $A$ -экситонов.

PACS: 71.35.Ji, 78.40.Fy, 78.55.Hx

## 1. Введение

Соединение  $\text{CuInS}_2$  относится к группе халькопиритных прямозонных полупроводников  $A^{\text{I}}B^{\text{III}}C_2^{\text{IV}}$ , имеет большой коэффициент собственного поглощения,  $\alpha \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ , и значение ширины запрещенной зоны  $E_g \approx 1.55$  эВ, оптимально приближенное к максимуму спектрального распределения солнечной энергии [1,2]. Благодаря этим уникальным физическим свойствам соединение  $\text{CuInS}_2$  нашло широкое применение при создании высокоэффективных солнечных элементов с КПД  $\sim 12\%$  [3,4]. Однако основные фундаментальные физические параметры этого важного для практических применений материала, включая ширину запрещенной зоны, известны приблизительно или не определены вообще на сегодняшний день. Прежде всего это обусловлено технологическими трудностями выращивания высококачественных монокристаллов и пленок халькопиритного соединения  $\text{CuInS}_2$ . В частности, до сих пор из спектроскопических измерений (поглощение, отражение, люминесценция) не определено точное значение энергии связи экситонов как одного из параметров, определяющих ширину запрещенной зоны. В настоящей работе на основании сравнения измеренных спектров люминесценции и оптического отражения структурно-совершенных монокристаллов  $\text{CuInS}_2$ , а также обнаружения возбужденных состояний свободных экситонов впервые определено точное значение их энергии связи и уточнено значение оптической ширины запрещенной зоны при криогенных температурах. Энергия связи экситонов для  $\text{CuInS}_2$  определена также из магнито-люминесцентных измерений.

## 2. Методика эксперимента

Исследование оптических свойств проводилось на структурно-совершенных монокристаллах  $\text{CuInS}_2$ , выращенных методом направленной кристаллизации с использованием индия в качестве растворителя при температурах 750–900 °С при наличии градиента температур  $\sim (35-40)^\circ\text{C}/\text{см}$ . Соотношение элементов в монокристаллах определялось на сканирующем электронном микроскопе JSM 5610 LV с энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором EDX JED-2201 (JEOL Ltd., Japan) и методом сканирующей оже-электронной спектроскопии на спектрометре PHI-660 (Perkin Elmer, USA). Химический состав, определенный обоими методами, оказался одинаковым: Cu — 24.6, In — 25.5 и S — 49.9 ат.%, что близко к идеальному стехиометрическому соотношению элементов в соединении  $\text{CuInS}_2$ . Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались с использованием в качестве источника возбуждения аргонового лазера, работающего на длине волны 514 нм, с мощностью до 100 мВт. При измерении спектров отражения использовалась галогеновая вольфрамовая лампа мощностью 100 Вт. Анализ спектров отражения и люминесценции проводился на дифракционных монохроматорах с фокусным расстоянием зеркального объектива  $\sim 1$  и  $\sim 0.6$  м с решетками 1200 штрихов/мм. Оптические сигналы детектировались фотоумножителем R7400U-20 (Hamamatsu, Japan). Сигналы с детектора обрабатывались узкополосным низкочастотным усилителем и преобразовывались в постоянные сигналы на основе метода синхронного детектирования с последующим аналого-цифровым преобразованием и автоматической регистрацией. Магнитооптиче-

<sup>¶</sup> E-mail: mudryi@iftpt.bas-net.by

ские эксперименты проводились при 4.2 К в криостате, оснащенный сверхпроводящим магнитом, обеспечивающим создание сильных магнитных полей до 12 Тл. Световой поток от лазера для генерации неравновесных носителей заряда в случае измерения люминесценции или от вольфрамовой лампы при измерении отражения направлялся на монокристаллы  $\text{CuInS}_2$  при помощи оптоволокон. Отраженный от исследуемого образца свет, так же как и сигнал люминесценции, перефокусировался конденсором с линзами диаметром  $\sim 3$  мм на другое оптоволоконно и передавался на входную щель дифракционного монохроматора.

### 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры отражения и фотолюминесценции монокристаллов  $\text{CuInS}_2$ , зарегистрированные при 4.2 К в области края собственного поглощения с высоким спектральным разрешением,  $\sim 0.1$  мэВ. Как видно, спектры экситонного отражения содержат два резонанса основных состояний ( $n = 1$ ) свободных экситонов  $A$  и  $BC$  (неразрешенные резонансы свободных экситонов  $B$  и  $C$ ). В соответствии со сложившимися теоретическими представлениями и экспериментальными данными об энергетической зонной структуре полупроводникового соединения  $\text{CuInS}_2$  считается, что его валентная зона расщеплена на две подзоны — невырожденную  $A$  и двукратно вырожденную  $BC$  [5,6]. Расщепление валентной зоны в халькопиритных соединениях группы  $A^{\text{I}}B^{\text{III}}C^{\text{IV}}$  обусловлено одновременным действием некубического (тетрагонального) кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия и описывается в рамках квазикубической модели Хоупфилда [7,8]. Считается, что для соединения  $\text{CuInS}_2$  величина кристаллического поля равна нулю,  $\Delta_{\text{cr}} = 0$ , а основной эффект в оптических спектрах отражения, люминесценции, фото- и электроотражения обусловлен только спин-орбитальным расщеплением, составляющим  $\Delta_{\text{so}} \approx 20$  мэВ, что и приводит к экспериментально наблюдаемому расщеплению валентной зоны на две подзоны —  $A$  и  $BC$  [1,5,6,8]. В оптических спектрах, снятых в поляризованном свете, в области края фундаментального поглощения до настоящего времени не удалось выявить какой-либо анизотропии, обусловленной действием тетрагонального кристаллического поля. Как видно из рис. 1, нижняя ветвь резонансного отражения  $A$ -экситонов является относительно узкой и резкой, что свидетельствует о малом затухании и соответственно высоком значении времени жизни экситонов. Вырожденный экситонный резонанс  $BC$  несколько шире, чем резонанс  $A$ -экситонов. Это может быть связано с наложением неразрешаемых резонансов в области 1.555 эВ из-за близких значений энергии соответствующих свободных экситонов  $B$  и  $C$ , а также, как видно из рис. 1 (кривая 4), с попаданием в эту область возбужденных состояний ( $n \geq 3$ ) свободных  $A$ -экситонов. Разность энергий между двумя минимумами резонансов  $A$  и  $BC$  в

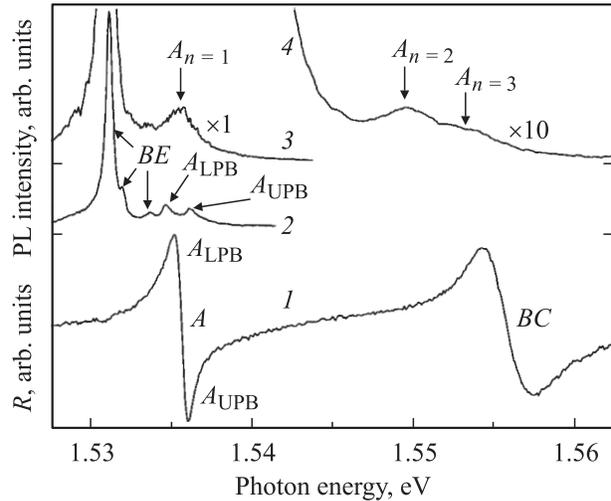
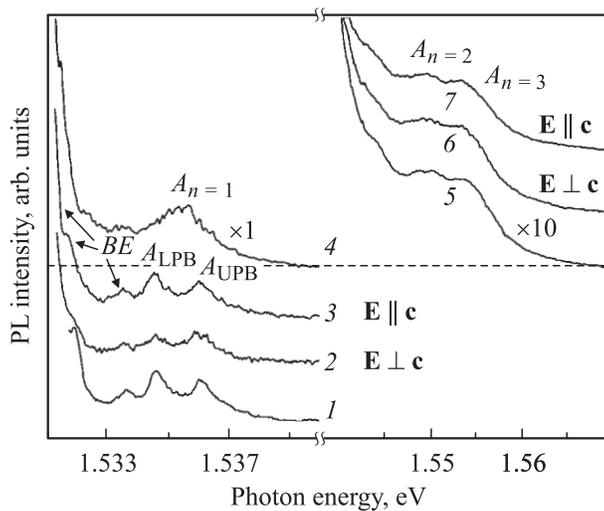


Рис. 1. Спектры отражения  $R$  (1) и фотолюминесценции (PL) (2–4) монокристаллов  $\text{CuInS}_2$  при 4.2 К.

спектрах отражения составляет  $\sim 21.1$  мэВ, что приблизительно соответствует ранее установленной величине спин-орбитального расщепления валентной зоны соединения  $\text{CuInS}_2$  [1,5,6,8].

На рис. 1 показаны также спектры ФЛ этого же образца, снятые при 4.2 К в области края фундаментального поглощения со спектральным разрешением  $\sim 0.1$  мэВ (кривая 2) и  $\sim 0.6$  мэВ (кривые 3 и 4). Как видно, в спектрах ФЛ монокристаллов  $\text{CuInS}_2$  наблюдаются узкие линии, обусловленные рекомбинацией свободных и связанных экситонов. Линии  $A_{\text{LPB}}$  (энергия  $E_{A_{\text{LPB}}} \approx 1.5347$  эВ) и  $A_{\text{URB}}$  (энергия  $E_{A_{\text{URB}}} \approx 1.5361$  эВ) соответствуют рекомбинации свободных экситонов в области нижней и верхней поляритонной ветви соответственно. Отнесение линий  $A_{\text{LPB}}$  и  $A_{\text{URB}}$  к экситон-поляритонной рекомбинации не противоречит ранее сделанному предположению [5,9]. Отметим, что линия  $A_{\text{URB}}$  совпадает по энергии с минимумом резонанса в спектре отражения, а линия  $A_{\text{LPB}}$  близка по энергии к максимуму резонанса в спектре отражения (рис. 1).

Как видно, линии  $A_{\text{LPB}}$  и  $A_{\text{URB}}$  имеют полуширину  $\sim 1$  мэВ при 4.2 К и асимметричный контур с затянутым высокоэнергетическим краем, что характерно для рекомбинации свободных экситонов (поляритонов) в других прямозонных полупроводниках, в частности  $\text{ZnO}$  [10] и  $\text{ZnSe}$  [11]. По-видимому, это значение полуширины линий свободных экситонов  $\sim 1$  мэВ является наименьшим из всех найденных для трехкомпонентных халькопиритных полупроводников и свидетельствует о высоком структурном совершенстве выращенных монокристаллов  $\text{CuInS}_2$ . Отметим также, что значение полуширины линий  $\sim 1$  мэВ для  $\text{CuInS}_2$  сопоставимо с полушириной линий свободных экситонов при криогенных температурах, определенной для высококачественных полупроводниковых материалов группы  $A^{\text{II}}B^{\text{IV}}$  [10–12] и  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$  [13–15]. Дополнительные доказательства от-



**Рис. 2.** Спектры фотолюминесценции монокристаллов  $\text{CuInS}_2$  при 4.2 К: 1, 4, 5 — неполяризованное излучение; 2, 3, 6, 7 — регистрация излучения различных поляризаций.

несения линий  $A_{LPB}$  и  $A_{URB}$  к экситон-поляритонной рекомбинации были получены из измерения относительной интенсивности этих линий в спектрах ФЛ для поляризованного света (рис. 2, кривые 1, 2 и 3). Как видно, при измерении люминесценции в случае, когда электрический вектор  $\mathbf{E}$  анализируемого излучения параллелен основной кристаллографической оси  $\mathbf{c}$ ,  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  (условие  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  эквивалентно регистрации люминесценции в неполяризованном свете), интенсивность линии  $A_{LPB}$  превышает интенсивность линии  $A_{URB}$ , а для  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$  наблюдается противоположная картина, т.е. в экспериментах нами зарегистрирована частичная поляризация линий экситон-поляритонной рекомбинации. Эксперименты показали, что энергетическое расщепление между линиями  $A_{LPB}$  и  $A_{URB}$  составляет  $\sim 1.5$  мэВ (рис. 2). Однако оно может варьироваться в интервале от 1.5 до 0.8 мэВ в зависимости от угла  $\theta$  между волновым вектором  $\mathbf{k}$  испускаемых фотонов и осью  $\mathbf{c}$  при регистрации спектров ФЛ в поляризованном свете для  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  и  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ . При этом спектральное положение линии  $A_{URB}$  оставалось практически неизменным, в то время как линия  $A_{LPB}$  смещалась в область низких энергий и значительно уширялась с увеличением угла  $\theta$  от 0 до  $90^\circ$ . Экситон-поляритонные состояния с дублетными структурами в оптических спектрах фотолюминесценции и поглощения, а также подобная угловая зависимость их интенсивности и величины энергетического расщепления в поляризованном свете наблюдались ранее для других халькопиритных полупроводников  $\text{CuGaS}_2$  [16] и  $\text{AgGaS}_2$  [17].

Для большинства исследованных монокристаллов  $\text{CuInS}_2$  вместо экситон-поляритонного дублета в спектрах ФЛ наблюдалась одиночная неразрешаемая линия  $\sim 1.5355$  эВ свободного А-экситона (рис. 1). В этом случае для нее отсутствовала поляризационная зависимость

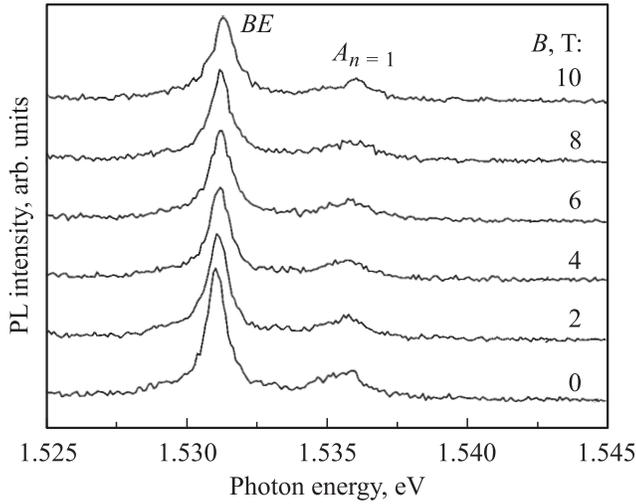
и она имела высокую интенсивность. Низкоэнергетические линии 1.5336, 1.5321 и 1.5309 эВ могут быть отнесены к излучательной аннигиляции связанных экситонов ( $BE$ ), при этом линия 1.5321 эВ является новой и ранее не наблюдалась [9]. Полуширина линий связанных экситонов при 4.2 К составляла  $\sim (0.4-0.5)$  мэВ. Это значение полуширины линий связанных экситонов является наименьшим из всех известных для  $\text{CuInS}_2$  и свидетельствует о высоком качестве выращенных нами монокристаллов этого соединения [9, 18–20]. Наиболее важным является обнаружение в данной работе двух высокоэнергетических компонент  $A_{n=2}$ ,  $A_{n=3}$  с энергиями  $E_{A_{n=2}} \approx 1.5494$  эВ и  $E_{A_{n=3}} \approx 1.5532$  эВ при увеличении чувствительности измерений в 10 раз (соответствующие коэффициенты усиления указаны возле спектров: рис. 1, кривые 3 и 4; рис. 2, кривые 4 и 5). Относительная интенсивность этих линий не изменяется при регистрации спектров в поляризованном свете (рис. 2, кривые 5–7), и они могут быть отнесены к первому и второму возбужденным состояниям свободного А-экситона. В то же время при регистрации спектров отражения нам не удалось зарегистрировать в области энергий  $< 1.554$  эВ никаких особенностей. Кроме того, как показали эксперименты, относительная интенсивность линий  $A_{n=1}$ ,  $A_{n=2}$  и  $A_{n=3}$  приблизительно соответствует зависимости  $n^{-3}$  изменения силы осцилляторов от квантового числа  $n$  в соответствии с теоретическими предсказаниями Элиотта [21]. Исходя из энергетического положения линий возбужденных состояний  $A_{n=1}$ ,  $A_{n=2}$  и  $A_{n=3}$  в приближении теории эффективной массы впервые определена энергия связи свободных экситонов в  $\text{CuInS}_2$  с использованием соотношения [21]

$$E_{FE} = (4/3)(E_{A_{n=2}} - E_{A_{n=1}}) = 18.5 \text{ мэВ}. \quad (1)$$

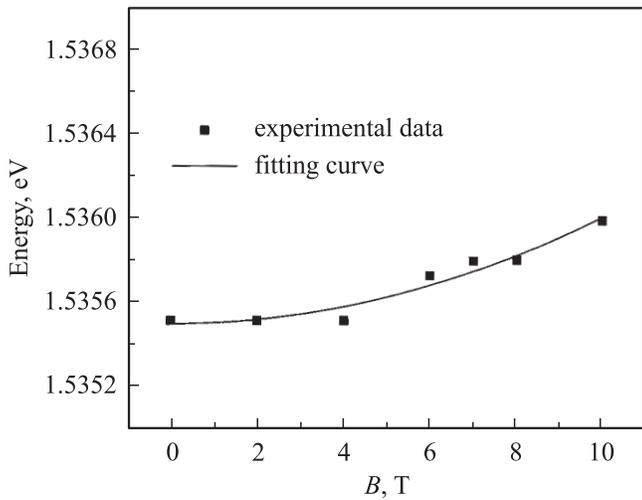
Энергия связи А-экситона, оцененная аналогичным образом на основании спектрального положения второго возбужденного состояния  $E_{A_{n=3}} \approx 1.5532$  эВ составила  $E_{FE} \approx 19.9$  мэВ. По нашему мнению, более надежной является оценка энергии связи по первому возбужденному состоянию, так как второе возбужденное состояние попадает практически в резонанс с основными состояниями экситонов  $B$  и  $C$ . В этом случае необходим учет вырождения и обменного взаимодействия для возбужденных состояний свободных экситонов для корректной оценки  $E_{FE}$  в приближении теории эффективной массы [22, 23]. С другой стороны, энергия связи свободных экситонов может быть теоретически оценена на основании следующего выражения [21]:

$$E_{FE} = \frac{\mu e^4}{2h^2 \epsilon^2 n^2} = 13.6 \frac{\mu}{\epsilon^2}, \quad (2)$$

где  $n$  — квантовое число ( $n \geq 1$ ), определяющее различные экситонные состояния,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость,  $e$  — заряд электрона,  $h$  — постоянная Планка. Приведенная эффективная масса  $\mu$  определяется



**Рис. 3.** Спектры фотолюминесценции монокристаллов  $\text{CuInS}_2$  при 4.2 К и воздействии магнитного поля.



**Рис. 4.** Зависимость энергии основного состояния А-экситона от величины магнитного поля при 4.2 К.

следующим соотношением [21]:

$$\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}, \quad (3)$$

где  $m_e$  и  $m_h$  — эффективные массы электрона и дырки соответственно. Принимая во внимание известные значения эффективной массы электронов и дырок для  $\text{CuInS}_2$   $m_e = 1.30m_0$  и  $m_h = 0.16m_0$  [24], а также значение диэлектрической проницаемости  $\varepsilon \approx 9.76$  [18], получим, что в соответствии с (2) значение энергии связи экситонов составляет  $E_{FE} \approx 20.4$  мэВ и оно близко к экспериментальному значению, определенному в настоящей работе.

В дополнение к этому в данной работе изучено поведение основного состояния А-экситона ( $E_{A_{n=1}} \approx 1.5355$  эВ) в магнитном поле до 10 Тл, что также поз-

волило определить энергию связи свободных А-экситонов для соединения  $\text{CuInS}_2$ . В качестве примера на рис. 3 представлены спектры ФЛ в области края собственного поглощения, снятые при воздействии внешнего магнитного поля с индукцией  $\mathbf{B}$  до 10 Тл в конфигурации Фарадея (магнитное поле  $\mathbf{B}$  параллельно вектору  $\mathbf{k}$  фотонов, испускаемых образцом) для  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  и  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ , т. е. для света, поляризованного перпендикулярно кристаллографической оси  $\mathbf{c}$ . Эксперименты показали, что с увеличением магнитного поля интенсивность А-линии и линий связанных экситонов изменяется незначительно, однако они смещаются в высокоэнергетическую область приблизительно на 0.5 мэВ при 10 Тл. При этом нами не обнаружено различия в характере смещения А-линии при регистрации спектров ФЛ в поляризованном свете для  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  и  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ , что может быть связано с отсутствием заметной величины кристаллографической анизотропии в  $\text{CuInS}_2$ , поскольку величина кристаллического поля  $\Delta_{cr} = 0$ .

На рис. 4 показана зависимость изменения энергии основного состояния А-экситона от величины магнитного поля. Точками показаны экспериментальные данные, а сплошная линия соответствует квадратичной аппроксимации. Диамагнитное смещение для свободных А-экситонов составляет  $\sim 5.1 \cdot 10^{-6}$  эВ/Тл<sup>2</sup>. Известно, что энергия диамагнитного сдвига экситонов в полупроводниках  $\propto B^2$ , а коэффициент пропорциональности определяется квадратом размера волновой функции в плоскости, перпендикулярной полю. Поэтому из величины диамагнитного сдвига может быть оценен радиус экситона Бора и приведенная масса. Диамагнитное смещение свободного экситона описывается следующим выражением [25]:

$$\Delta E_{\text{dia}} = (e^2 a_B^2 / 4\mu) B^2 = 4\pi^2 \hbar^2 \varepsilon^2 / e^2 \mu^3, \quad (4)$$

где  $a_B$  — радиус экситона Бора и  $\mu$  — приведенная масса экситона. Используя значение  $\varepsilon = 9.76$  для  $\text{CuInS}_2$  и данные диамагнитного сдвига свободных экситонов, на основании выражения (4) получили значение приведенной массы экситона  $\mu_A \approx 0.132m_0$ . Тогда радиус А-экситона в  $\text{CuInS}_2$  составляет  $a_B = a_0(\varepsilon/\mu_A) \approx 39.1 \text{ \AA}$ , где  $a_0 \approx 0.5289 \text{ \AA}$  — радиус Бора, а энергия связи экситона  $E_{FE} \approx 18.8$  мэВ. Отметим, что это значение находится в хорошем соответствии с величиной энергии связи А-экситона, найденной нами по разности энергий основного и первого возбужденного состояний экситона. С учетом экспериментально найденного значения  $E_{FE} \approx 18.5$  мэВ и энергии основного состояния экситона  $E_{A_{n=1}} \approx 1.5355$  эВ определено точное значение ширины запрещенной зоны  $E_g \approx 1.554$  эВ при 4.2 К для халькопиритного соединения  $\text{CuInS}_2$ .

## 4. Заключение

В оптических спектрах отражения структурно-совершенных монокристаллов  $\text{CuInS}_2$  при 4.2 К наблюдались резонансы свободных экситонов А и ВС, обус-

ловленные спин-орбитальным расщеплением валентной зоны  $\Delta_{so} \approx 21.1$  мэВ. В спектрах люминесценции при 4.2 К впервые обнаружены линии  $E_{A_{n=2}} \approx 1.5494$  эВ и  $E_{A_{n=3}} \approx 1.5532$  эВ, отнесенные к первому и второму возбужденным состояниям A-экситонов соответственно. На основании энергетического расщепления основного ( $E_{A_{n=1}} \approx 1.5355$  эВ) и первого возбужденного ( $E_{A_{n=2}} \approx 1.5494$  эВ) состояний оценена энергия связи свободных экситонов в  $\text{CuInS}_2$ , она составила  $\sim 18.5$  мэВ. Уточнено значение ширины запрещенной зоны для структурно-совершенных монокристаллов:  $E_g \approx 1.554$  эВ при 4.2 К. Обнаружен нелинейный высокоэнергетический сдвиг линий свободных экситонов при увеличении магнитной индукции  $B$  до 10 Тл. На основании анализа величины диамагнитного смещения определено значение приведенной массы свободных A-экситонов и оценено значение ширины запрещенной зоны  $\text{CuInS}_2$ .

Данная работа выполнялась при поддержке Белорусского фонда фундаментальных исследований (проект Ф05МС-30), Королевского общества Великобритании (проект RD3247) и EPSRC „Magnetic field- and pressure-optical effect in  $\text{CuInSe}_2$  and  $\text{CuInS}_2$ “.

## Список литературы

- [1] B. Tell, J.L. Shay, H.M. Kasper. Phys. Rev. B, **4**, 2463 (1971).
- [2] H. Neumann, W. Horig, V. Savelev, J. Lagzidonis, R. Schumann, G. Kuhn. Thin Sol. Films, **79**, 167 (1981).
- [3] S. Siebentritt. Thin Sol. Films, **403-404**, 1 (2002).
- [4] R. Klenk, J. Klaer, R. Scheer, M.Ch. Lux-Steiner, I. Luck, N. Meyer, U. Rühle. Thin Sol. Films, **480-481**, 509 (2005).
- [5] S. Shirakata, H. Miyake. J. Phys. Chem. Sol., **64**, 2021 (2003).
- [6] H.L. Hwang. Cryst. Res. Technol., **31**, 405 (1996).
- [7] J.J. Hopfield. J. Phys. Chem. Sol., **15**, 97 (1960).
- [8] J.L. Shay, J.H. Wernick. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications* (Pergamon, N. Y., 1975).
- [9] M.V. Yakushev, A.V. Mudryi, I.V. Victorov, J. Krustok, E. Mellikov. Appl. Phys. Lett., **88**, 011922 (2006).
- [10] D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, C.W. Litton, G. Cantwell, W.C. Harsch. Phys. Rev. B, **60**, 2340 (1999).
- [11] J. Gutowski, N. Presser, G. Kudlek. Phys. Status Solidi A, **120**, 11 (1990).
- [12] P. Horodysky, P. Hlidek. Phys. Status Solidi B, **243**, 494 (2006).
- [13] B. Stepniewski, K.P. Korona, A. Wyszolek, J.M. Baranowski, K. Pakula, M. Potemski, G. Martinez, I. Grzegory, S. Porowski. Phys. Rev. B, **56**, 15151 (1997).
- [14] K. Kornitzer, T. Ebner, K. Thonke, R. Sauer, C. Kirchner, V. Schwegler, M. Kamp, M. Leszczynski, I. Grzegory, S. Porowski. Phys. Rev. B, **60**, 1471 (1999).
- [15] A.V. Rodina, M. Dietrich, A. Göldner, L. Eckey, A. Hoffmann, A.L. Efros, M. Rosen, B.K. Meyer. Phys. Rev. B, **64**, 115204 (2001).
- [16] M. Susaki, K. Wakita, N. Yamamoto. Jpn. J. Appl. Phys., **38**, 2787 (1999).

- [17] E. Niwa, K. Masumoto, T. Yasuda, M. Isshiki, Y. Segawa. *Proc. 11th Int Conf. Ternary and Multinary Compounds (Salford, UK, 1997)*. [Inst. Phys. Conf. Ser., No. 152, 409 (1998)].
- [18] J.J.M. Binsma, L.J. Giling, J. Bloem. J. Luminesc., **27**, 55 (1982).
- [19] K. Yoshino, T. Ikari, S. Shirakata, H. Miyake, K. Hiramatsu. Appl. Phys. Lett., **78**, 742 (2001).
- [20] K. Wakita, G. Hu, N. Nakayama, D. Shoji. Jpn. J. Appl. Phys., **41**, 3356 (2002).
- [21] R.J. Elliott. Phys. Rev., **108**, 1384 (1957).
- [22] A. Baldereschi, N.C. Lipari. Phys. Rev. B, **3**, 439 (1971).
- [23] P.П. Сейсян, М.А. Абдулаев. ФТП, **7**, 811 (1973).
- [24] D.C. Look, T.C. Manthuruthil. J. Phys. Chem. Sol., **37**, 173 (1976).
- [25] Y. Yamada, T. Sakashita, H. Watanabe, K. Kugimiga, S. Nakamura, T. Taguchi. Phys. Rev. B, **61**, 8363 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

## Optical spectroscopy of free excitons in chalcopyrite semiconductor compound $\text{CuInS}_2$

A.V. Mudryi, A.V. Ivanyukovich, M.V. Yakushev<sup>+</sup>, R. Martin<sup>+</sup>, A. Saad\*

Joint Institute of Solid State and Semiconductors Physics,  
National Academy of Sciences of Belarus,  
220072 Minsk, Belarus  
<sup>+</sup> Strathclyde University,  
G4 ONG Glasgow, UK  
<sup>\*</sup> Balga University,  
Amman, Jordan

**Abstract** Reflectance and luminescence spectra at 4.2 K of high-quality  $\text{CuInS}_2$  single crystals grown by traveling heater method have been investigated. Near the fundamental absorption edge two excitonic reflectance resonances A at  $\sim 1.5356$  eV (non-degenerated) and BC at  $\sim 1.5567$  eV (doubly degenerated) were observed, and band edge luminescence of free and bound excitons was observed. The narrow ( $\sim 1$  meV) luminescence lines at  $\sim 1.5361$  eV and  $\sim 1.5347$  eV are assigned to exciton–polariton recombination. Revealing of ground and excited exciton state allowed to determine the free exciton binding energy found to be  $\sim 18.5$  meV. The diamagnetic shift of A-exciton ground state was observed in photoluminescence spectra under magnetic field up to 10 T.