

©1995 г.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$

И.В.Боднарь, Ф.П.Кесаманлы, В.Ю.Рудь, Ю.В.Рудь

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 12 июля 1994 г. Принята к печати 20 июля 1994 г.)

Методом газотранспортных реакций получены однородные монокристаллы $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$. Обсуждаются результаты экспериментальных исследований люминесцентных свойств полученных монокристаллов при 77 и 300 К в зависимости от их атомного состава. Анализируется природа излучательных переходов в данной системе.

Тройные соединения I-III-VI₂ являются кристаллохимическими аналогами бинарных соединений II-VI и образуют большую группу полупроводниковых металлов с шириной запрещенной зоны, позволяющей создавать оптоэлектронные приборы, которые могут перекрывать диапазон энергий от ближнего инфракрасного до ультрафиолетового диапазона [1]. Еще более расширяются прикладные возможности этих материалов при создании различных твердых растворов между анизотропными полупроводниковыми соединениями I-III-VI₂. Такой подход нашел широчайшее распространение в приборостроении на бинарных соединениях, однако в силу технологических трудностей твердые растворы между тройными соединениями пока изучены весьма фрагментарно [2-4]. В данной работе предприняты первые исследования люминесцентных свойств монокристаллов непрерывного ряда твердых растворов между одним из относительно узкозонных соединений CuInS_2 ($E_G = 1.53$ эВ при $T = 300$ К [1]) и наиболее широкозонным соединением этого типа CuAlS_2 ($E_G = 3.49$ эВ при $T = 300$ К [1]), что может открыть новые возможности в материаловедении полупроводниковой оптоэлектроники коротковолнового спектрального диапазона.

Исследуемые в этой работе монокристаллы получены методом газотранспортных реакций с использованием в качестве носителя йода. Монокристаллы имели типичную для кристаллов с решеткой халькопирита естественную огранку с наиболее развитой и совершенной плоскостью (112) [5]. Средние размеры изученных монокристаллов достигали $2 \times 5 \times 1$ мм³, цвет их по мере увеличения содержания алюминия изменялся от черного до светло-зеленого. Все монокристаллы твердых рас-

творов $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ были p -типа проводимости, как и образующие их исходные соединения в отсутствие легирования и термообработок [1]. Исследования фотолюминесценции (ФЛ) проведены в области температур 77–300 К при возбуждении излучением аргонового и азотного лазеров. Рекомбинационное излучение анализировалось монохроматором МДР-3 с решетками 600 и 1200 штр./мм и детектировалось фотоэлектронным умножителем ФЭУ-62. Реализованное в этих измерениях спектральное разрешение было не ниже 1 мэВ. Плотность возбуждающего излучения контролировалась набором нейтральных фильтров. Как показали измерения параметров ФЛ при сканировании поверхности образцов возбуждающим зондом (диаметр ≈ 0.1 мм), исследованные образцы были в отношении люминесцентных свойств достаточно однородными. Последнее позволяет сделать вывод о пригодности использованного метода выращивания для получения монокристаллов твердых растворов $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$.

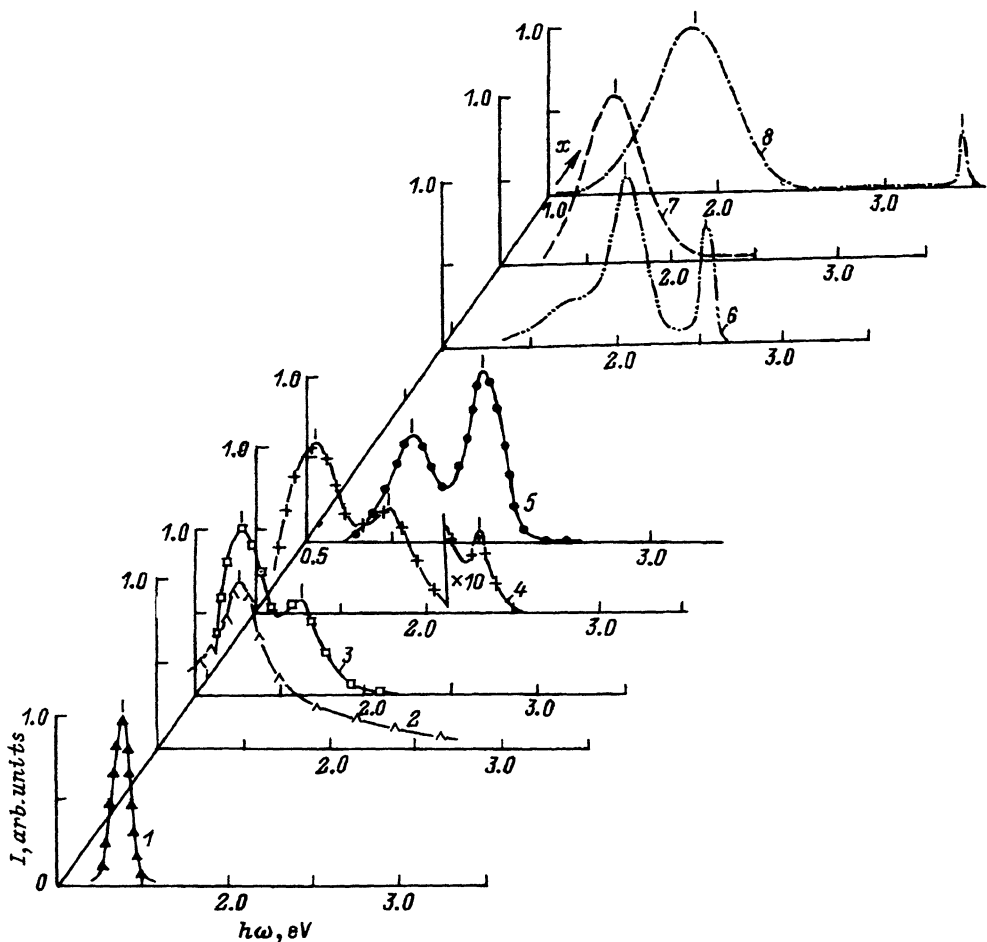


Рис. 1. Спектральные зависимости ФЛ монокристаллов $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ ($T = 77$ К. x , ат%: 1 — 0, 2 — 0.2, 3 — 0.28, 4 — 0.4, 5 — 0.5, 6 — 0.78, 7 — 0.8, 8 — 1).

Типичные спектры ФЛ для ряда составов изученной системы $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ приведены на рис. 1. Изменение атомного состава позволяет контролировать спектральный состав стационарной фотолюминесценции в широком диапазоне энергий фотонов от 1.3 до 3.5 эВ. В ростом x , в частности, происходит смещение спектров ФЛ в коротковолновую область. Следует отметить, что для образцов из одной партии спектральный контур и интенсивность ФЛ явились достаточно хорошо повторяемыми параметрами, что позволяет сделать вывод о достаточно хороших возможностях разработанных режимов газотранспортных процессов в плане получения однородных кристаллов с необходимым значением x . В большинстве образцов полученной системы рекомбинационное излучение имеет вид широких бесструктурных полос. Наиболее узкие полосы удается наблюдать в исходных соединениях CuInS_2 и CuAlS_2 (полуширина на полувысоте для коротковолновых пиков $\delta_{1/2} \approx 30 - 50$ мэВ при $T \approx 77$ К). Для большинства составов твердых растворов эффективность излучательной рекомбинации уменьшается относительно исходных соединений, а полосы излучения сильно уширяются ($\delta_{1/2} \approx 200 - 300$ мэВ), что указывает на их сложную неэлементарную природу. Все же следует отметить, что в области $x \geq 0.4$ удается получать образцы, которые по эффективности ФЛ не уступают тройным соединениям CuAlS_2 и CuInS_2 . Это позволяет сделать важный вывод о том, что позиционное разупорядочение между атомами In и Al не вносит принципиальных ограничений в эффективность излучательных переходов, а совершенствование технологического процесса может позволить обеспечить дальнейшее увеличение эффективности ФЛ. В исследованной области температур 77–300 К спектральный состав излучения не претерпевает существенных изменений, что указывает на сохранение механизмов излучательных переходов. При изменениях плотности L возбуждающего ФЛ излучения для широких полос фотолюминесценции при некоторых составах исследованных твердых растворов наблюдается закономерное смещение максимумов в длинноволновую область с понижением L и усиление вклада длинноволновых составляющих ФЛ в излучательный процесс

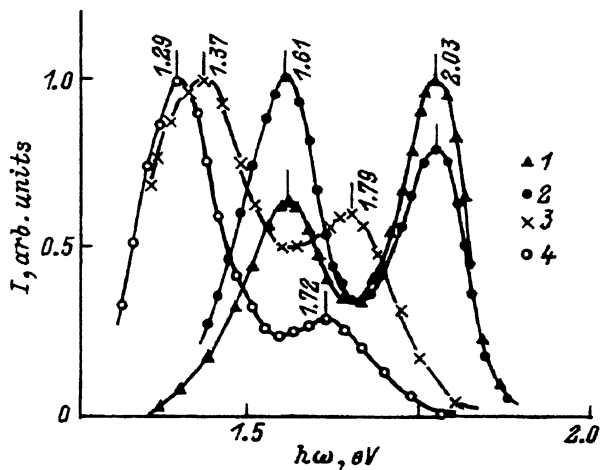


Рис. 2. Спектральные зависимости ФЛ монокристаллов $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ при различных плотностях накачки ($T = 77$ К. x , ат%: 1, 2 — 0.4; 3, 4 — 0.5. L/L_0 , отн.ед.: 1, 3 — 1; 2, 4 — 0.07).

(рис. 2, кривые 1 и 2). В то же время встречались и образцы, у которых положение максимумов было нечувствительно к изменениям L , хотя и возрастал вклад коротковолновой составляющей ФЛ по мере увеличения L (рис. 2, кривые 3 и 4). Эти особенности позволяют считать, что для твердых растворов наблюдаемые широкие полосы можно отнести к донорно-акцепторным переходам (рис. 2, кривые 1 и 2) или к излучательным переходам неравновесных носителей на локальные уровни дефектов решетки различной природы (рис. 2, кривые 3 и 4).

На рис. 3 сопоставлены наблюдавшиеся в твердых растворах максимумы ФЛ с зависимостью ширины запрещенной зоны от атомного состава x в полученной системе. Видно, что только для соединения CuAlS_2 и твердых растворов с $x = 0.2$ и 0.4 энергетическое положение наиболее коротковолновых полос ФЛ приближается к гипотетической зависимости $E_G(x)$ для системы $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ при условии сохранения в твердых растворах свойственной тройным соединениям прямозонной структуры энергетического спектра [1-3]. По-видимому, для указанных составов ($x = 1, 0.2$ и 0.4) можно считать, что коротковолновые узкие полосы являются результатом квазимежзонных прямых переходов. В случае большинства остальных составов энергетическое положение максимумов ФЛ существенно ниже зависимости $E_G(x)$, и по этой причине наблюдаемые переходы могут быть объяснены участием в излучательных процессах уровней дефектов. Из рис. 3 видно, что для твердых растворов $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ имеется в каждом из составов, как минимум, по два различных перехода с участием глубоких центров. Видно, что их энергетическое положение закономерно смещается в сторону более высоких энергий с увеличением x .

Следует отметить, что все излучательные переходы поляризованы таким образом, что интенсивность излучаемой световой волны в поляризации $E \parallel C$ оказывается, как правило, выше, чем в поляри-

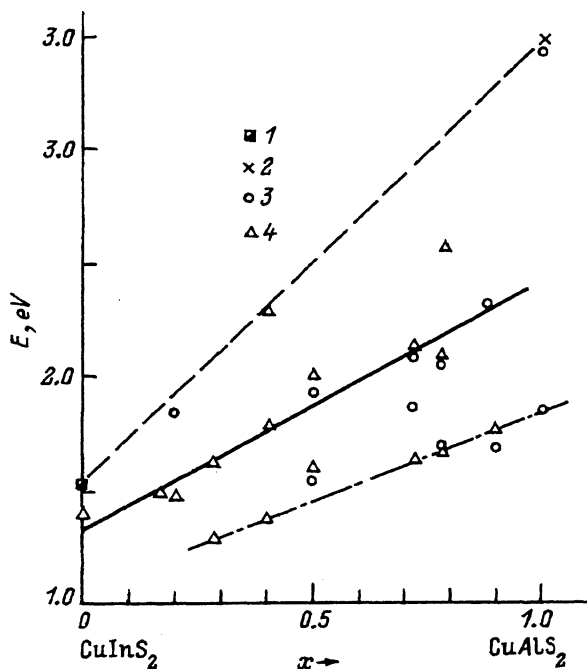


Рис. 3. Зависимости ширины запрещенной зоны и энергетического положения максимумов E в спектрах ФЛ монокристаллов $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ от их атомного состава x (T, K : 1-3 — 300, 4 — 77). Значения ширины запрещенной зоны для CuInS_2 (1) и CuAlS_2 (2) взяты из работы [1].

зации $E \perp C$, где C — единичный вектор вдоль тетрагональной оси. Этот факт находится в соответствии с правилами отбора для межзонного излучательного перехода $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_7$ в одноосно деформированных кристаллах с решеткой халькопирита [1]. Детально анизотропия излучательных переходов для системы $CuAl_xIn_{1-x}S_2$ будет рассмотрена в отдельной работе, однако можно отметить, что позиционное разупорядочение атомов In и Al не вносит изменений в правила отбора, полученные для упорядоченных фаз.

Список литературы

- [1] J.L. Shay, J.H. Wernick. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications*. (Pergamon Press, Oxford, 1975).
- [2] I. Adsenov, T. Kai, N. Nishikawa, K. Sato. *Japan. J. Appl. Phys.*, **32**, 153 (1993).
- [3] S. Shirakata, I. Aksenov, K. Sato, S. Isomura. *Japan. J. Appl. Phys.*, **31**, 107 (1992).
- [4] Ж.И. Алферов, Б.В. Царенков. *ФТП*, **19**, 1303 (1985).
- [5] А.А. Вайполин, Ф.М. Гашимзаде, Н.А. Горюнова, Ф.П. Кесаманлы, Д.Н. Наследов, Э.О. Османов, Ю.В. Рудь. *Изв. АН СССР. Серия физ.*, **28**, 1085 (1964).

Редактор В.В. Чалдышев

Photoluminescence of $CuAl_xIn_{1-x}S_2$ Single Crystals

I. V. Bodnar, F. P. Kesamanly, V. Yu. Rud', Yu. V. Rud'

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Science, 194021 St. Peterburg, Russia

The photoluminescence (PL) spectra of $CuAl_xIn_{1-x}S_2$ homogeneous single crystals ($x = 0 - 1$) were determined in the wavelength range 337-1200 nm at 77 and 300 K. The intensity of the PL bands is temperature-sensitive and depends on the excitation capacity. Models are proposed for the observed shift of the PL spectra peculiar to composition variations of $CuAl_xIn_{1-x}S_2$.
