

УДК 535.37

© 1992

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛАХ ГРУППЫ I—III—VI₂ И ИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

В. Ф. Агекян, Н. В. Орехова, Д. Раджаб, А. Ю. Серов

Исследованы спектры низкотемпературной люминесценции и комбинационного рассеяния света в кристаллах AgGaS_2 , $\text{AgGaS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$, $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_2$. Определено влияние способа выращивания кристаллов, области оптического возбуждения и температуры на примесную люминесценцию. В экситонной области спектра AgGaS_2 при повышении уровня возбуждения происходит усиление излучения связанных экситонов по сравнению со свободными вследствие оптической перезарядки примесей или собственных дефектов. Обнаружена локализация экситонов на флуктуациях потенциала решетки твердого раствора $\text{AgGaS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$. По спектрам комбинационного рассеяния в твердых растворах установлено, что колебательная система в случае анионного замещения трансформируется по двухмодовому типу, а в случае катионного замещения — по одномодовому.

Соединения I—III—VI₂ и их твердые растворы (ТР) представляют собой обширную группу кристаллов с шириной запрещенной зоны E_g от ближней ИК области до коротковолнового предела видимого диапазона. Эти кристаллы интересны в различных аспектах — они являются аналогами важной и хорошо изученной группы полупроводников II—VI, некоторые соединения имеют конкретные практические применения. Например, CuInSe_2 используется как преобразователь солнечной энергии, AgGaS_2 является материалом для нелинейной оптики.

1. Люминесценция AgGaS_2

При достаточно высоком уровне возбуждения в AgGaS_2 наблюдается люминесценция экситонов, однако во всех случаях преобладают примесные полосы, которые определяются неконтролируемыми примесями, собственными дефектами, а также специальным легированием [1]. В настоящей работе исследовались не легированные специально кристаллы, в том числе и при непрерывном возбуждении ниже края межзонного перехода для определения реакции нелинейного материала AgGaS_2 на световые потоки в области прозрачности. Эксперименты проводились на небольших кристаллах с естественной огранкой, выращенных газотранспортным методом (тип I), и на крупных монокристаллах, полученных по методу Бриджмена (тип II).

Экситонная люминесценция AgGaS_2 . Изучение экситонов исследовалось при импульсном возбуждении азотным лазером для насыщения примесного излучения. Наблюдались две экситонные линии E_s и E_c (рис. 1), которые следует интерпретировать как свободный и связанный экситоны, поскольку $L-T$ расщепление экситонов в I—III—VI₂ значительно меньше, чем энергетическое расстояние между E_s и E_c . Эти линии имеют одинаковые времена затухания порядка нескольких наносекунд при межзонном возбуждении. Видно, что повышение уровня возбуждения W_0 при 77 К увеличивает относительную интенсивность линии E_c , несмотря на то что было бы более естественно наблюдать насыщение связанного экситона. Этот результат можно объяснить следующим образом:

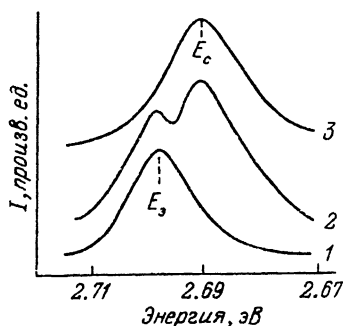


Рис. 1. Нормированные спектры излучения свободного E_3 и связанного E_c экситонов в AgGaS_2 при уровнях возбуждения $W_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ (1), 5×10^{-4} (2) и $1 \cdot 10^{-3}$ $\text{Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ (3). $T = 77$ К.

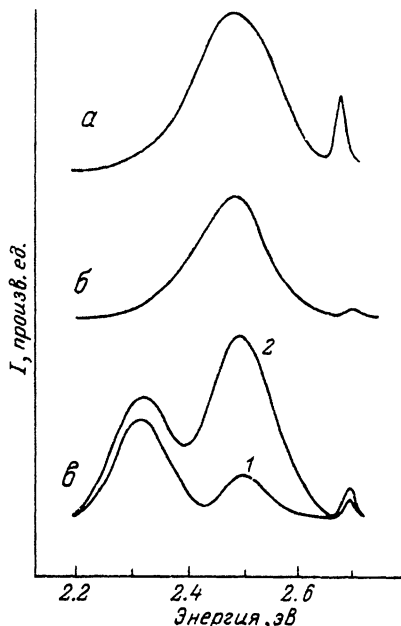


Рис. 2. Спектры люминесценции AgGaS_2 при межзонном возбуждении.

a — I и II типы кристаллов, импульсное возбуждение; $б$ — II тип, непрерывное возбуждение, $W_0 = 10 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$; $в$ — I тип, непрерывное возбуждение, $W_0 = 10$ (1) и $50 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ (2). $T = 77$ К.

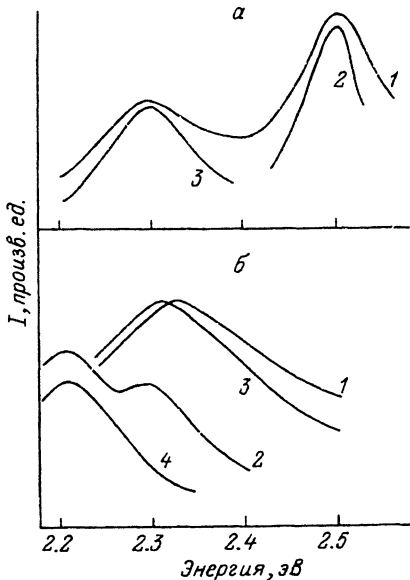
примесь (или дефект) связывает экситон лишь находясь в определенном зарядовом состоянии, причем для эффективной перезарядки необходима значительная концентрация свободных носителей. Таким образом, при росте оптического возбуждения линия E_c усиливается сверхлинейно за счет одновременного увеличения концентрации экситонов и связывающих их центров (перезарядка примесей (дефектов) фотоносителями).

Примесная люминесценция AgGaS_2 . В случае импульсного межзонного возбуждения при $T = 77$ К спектры кристаллов обоих типов идентичны — в них наблюдается одна широкая полоса с максимумом 2.5 эВ. При слабом непрерывном возбуждении гелий-кадмиевым лазером в излучении кристаллов II типа присутствует только та же полоса ($T = 4$ и 77 К), но в кристаллах I типа при 77 К спектр сложнее. Он состоит из полос с максимумами 2.5 и 2.3 эВ, причем последняя быстро насыщается (рис. 2). Известно, что эти полосы связаны с собственными дефектами, на их интенсивности можно влиять отжигом в парах серы и в вакууме [1]. Наши измерения кинетики затухания полосы 2.5 эВ показывают, что характерное время составляет около 100 нс. Существенно, что временные свойства этой полосы нетипичны для излучения донорно-акцепторных пар: в спектрах, зарегистрированных с задержкой по времени, максимум полосы не смещается и контур не деформируется, так что эту полосу следует интерпретировать как переходы типа примесь—зона.

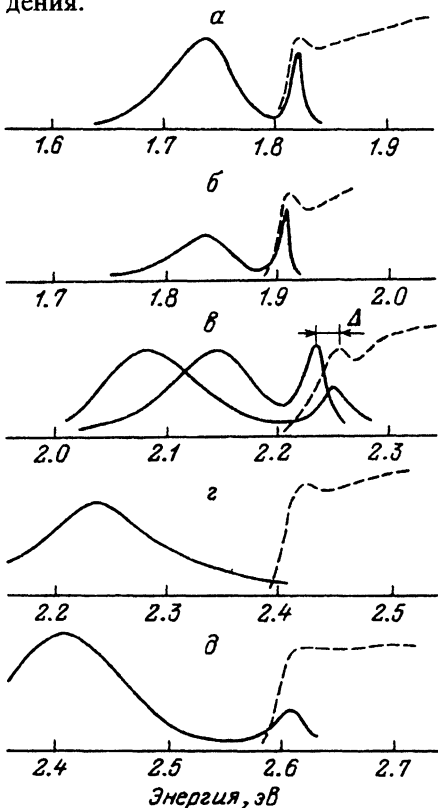
Селективное возбуждение производилось линиями аргонового лазера 2.41, 2.50, 2.54 и 2.60 эВ, энергия которых меньше $E_g = 2.72$ эВ и энергии экситона $E_3 = 2.70$ эВ. Однако вследствие фонового поглощения, обусловленного значительной концентрацией дефектов, примесная люминесценция в таких условиях возбуждается.

Рис. 3. Спектры люминесценции AgGaS_2 при селективном возбуждении с энергией квантов $h\nu_B < E_g$.

a : 1 — кристалл I типа, $h\nu_B = 2.60$ эВ; 2, 3 — кристалл II типа, $h\nu_B = 2.60$ (2) и 2.54 эВ (3), $T = 4$ К; 6: 1, 2 — кристалл I типа, $h\nu_B = 2.60$ (1) и 2.41 эВ (2); 3, 4 — кристалл II типа, $h\nu_B = 2.60$ (3) и 2.41 эВ (4). $T = 77$ К.



b). В целом излучение при нагревании кристалла от 4 до 77 К перераспределяется в пользу длинноволновых полос. Это перераспределение, по-видимому, связано с температурным опустошением уровней мелких доноров (или акцепторов), участвующих в формировании коротковолновых полос примесного происхождения.



2. Люминесценция $\text{AgGaS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$

Спектры излучения этих ТР не изучены, в настоящей работе мы приводим первые результаты (рис. 4). При непрерывном слабом возбуждении AgGaSe_2 линия экситона относительно примесного излучения намного интенсивнее, чем в AgGaS_2 , выращенном тем же способом. Что касается ТР $\text{AgGaS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$, то в интервале $1 < x < 0.9$ самые сильные примесные полосы имеют малое энергетическое расстояние (менее 0.1 эВ) от E_g , что тоже свидетельствует о преобладании сравнительно мелких примесей и дефектов в образцах с высоким содержанием селена. При $x = 0.5$ это расстояние возрастает до 0.2 эВ и линия экситона относительно ослабляется; при $x = 0.25$ экситонную люминесценцию вообще наблюдать не удалось, т. е. при увели-

Рис. 4. Спектры поглощения (штриховые линии) и излучения (сплошные линии) ТР $\text{AgGaS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$. $a - x = 1.0$, $b - 0.9$, $в - 0.5$, $г - 0.25$, $д - 0.1$. $T = 4$ К. Кривая 1 — спектр излучения AgGaSe_2 при $T = 77$ К. Δ характеризует энергию локализации экситона.

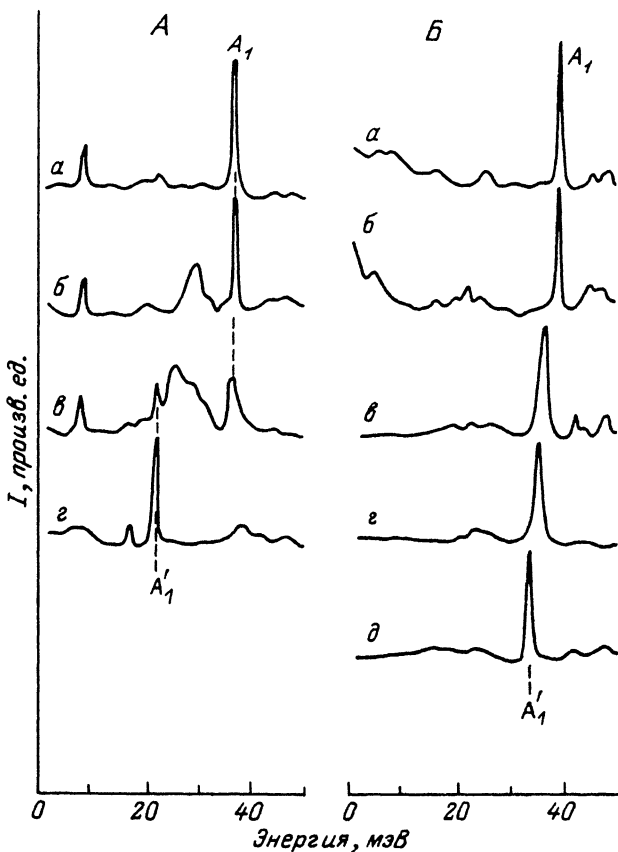


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния света в ТР $\text{AgGaS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ (А) и $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_2$ (Б). А: $x=0$ (а), 0.25 (б), 0.5 (в), 1 (г); Б: $x=0$ (а), 0.14 (б), 0.5 (в), 0.7 (г), 1 (д). Энергия возбуждающей линии принята за нуль.

чении содержания серы качество ТР снижается.

Известно [2], что при низких температурах в ТР $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ происходит локализация экситонов на флуктуациях потенциала решетки ТР. ТР $\text{AgGaS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ являются их тройными аналогами, где следует ожидать проявления аналогичных свойств. Наши образцы с различными значениями x сильно отличались по качеству (например, при $x=0.25$ излучение экситонов не наблюдалось вообще), поэтому систематическое исследование провести не удалось. Однако в AgGaSSe ($x=0.5$) наблюдается типичная картина — совпадение максимумов поглощения и люминесценции при $T=77$ К и «рассогласование» максимумов при $T=2$ К (рис. 4, б) на величину $\Delta=0.02$ эВ, близкую к измеренной ранее в ТР $\text{CdS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$.

3. Комбинационное рассеяние света в ТР $\text{AgGaS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ и $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_2$

В этих ТР комбинационное рассеяние света (КРС) не изучалось, имеются лишь некоторые сведения об ИК спектрах отражения $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_2$ [3]. Известно, что существуют два основных типа фононных спектров ТР — одномодовый и двухмодовый. Реализация того или иного типа определяется величинами межатомных взаимодействий и их изменениями при изоэлектронном замещении, соотношением масс двух сортов ионов, занимающих эквивалентные места в

решетке ТР [4, 5]. Спектры КРС в кристаллах I—III—VI₂ и их ТР довольно сложны, так как 13 оптических мод решетки халькопирита активны в КРС. В нерезонансном рассеянии рамановская компонента, соответствующая фонону A₁, намного интенсивнее остальных; поэтому характер трансформации спектров при переходе от базовых кристаллов к ТР мы анализировали на основе линии A₁ спектра рассеяния.

Некоторым осложнением при исследовании спектров КРС является то, что в ТР AgGaS_{2(1-x)}Se_{2x} и CuGa_{1-x}In_xS₂ при x > 0.5 величина E_g меньше энергии квантов стандартных газовых лазеров. По этой причине спектры ТР с x > 0.5 регистрировались при возбуждении в область фундаментального поглощения, т. е. спектр КРС являлся резонансным, однако компоненты A₁ достаточно хорошо в нем наблюдались. Фонон A₁ соответствует колебаниям анионной подрешетки, поэтому при переходе от AgGaS₂ к AgGaSe₂ его энергия сильно меняется от 37 до 22 мэВ, тогда как в системе CuGaS₂—CuInS₂ соответствующий сдвиг мал — от 39 до 36 мэВ.

Из спектров на рис 5, А и Б следует, что фононная система ТР AgGaS_{2(1-x)}Se_{2x} (анионное замещение) относится к двухмодовому типу, а ТР CuGa_{1-x}In_xS₂ (катионное замещение) — к одномодовому. В CuGa_{1-x}In_xS₂ при переходе от x = 0 к x = 1 компонента A₁ смещается плавно, в интервале 0.2 < x < 0.7 она заметно уширена. Что касается AgGaS_{2(1-x)}Se_{2x}, то, кроме уширения и перераспределения интенсивности, между двумя линиями A₁ и A₁' появляется сильное дополнительное рассеяние для образцов с 0.2 < x < 0.8 в области энергий 25—35 мэВ от возбуждающей линии (рис. 5, А). Большая концентрация собственных дефектов и внутренние деформации могут приводить к появлению дополнительной структуры вследствие нарушения правил отбора по симметрии фонона или появления квазилокальных колебаний. По нашему мнению, второй механизм более вероятен, так как для решетки типа халькопирита в КРС правилами отбора запрещен лишь фонон с симметрией A₂.

Список литературы

- [1] Yu P. W., Park Y. S. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. N 2. P. 823—827.
- [2] Cohen E., Sturge M. D. // Phys. Rev. 1982. V. B25. N 6. P. 3828—3840.
- [3] Bodnar I. V., Karoza A. G., Smirnova G. F. // Phys. Stat. Sol. (b). 1978. V. 86. N 2. P. K171—K174.
- [4] Chang I. F., Mitra S. S. // Phys. Rev. 1968. V. A172. N 3. P. 924—933.
- [5] Genzel L., Martin T. P., Perry C. N. // Phys. Stat. Sol. (b). 1974. V. 62. N 1. P. 83—92.

Санкт-Петербургский
государственный университет

Поступило в Редакцию
22 марта 1991 г.