

# Оптическая спектроскопия экситонных состояний в $\text{CuInSe}_2$

© А.В. Мудрый<sup>¶</sup>, М.В. Якушев<sup>†</sup>, Р.Д. Томлинсон<sup>†</sup>, А.Е. Хилл<sup>†</sup>, Р.Д. Пилкингтон<sup>†</sup>,  
И.В. Боднар<sup>\*</sup>, И.А. Викторов, В.Ф. Гременок, И.А. Шакин, А.И. Патук

Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии,  
220072 Минск, Белоруссия

<sup>†</sup>Сэлфордский университет,  
M5 4WT Сэлфорд, Англия

<sup>\*</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
220027 Минск, Белоруссия

(Получена 24 ноября 1999 г. Принята к печати 1 декабря 1999 г.)

В интервале температур 4.2–300 К исследованы оптические свойства структурно-совершенных монокристаллов  $\text{CuInSe}_2$  с использованием фотолюминесценции, оптического поглощения, оптического отражения и оптического отражения с модуляцией по длине волны (ОМДВ). Обнаружены интенсивные линии свободных экситонов  $A$  ( $\sim 1.0414$  эВ) и  $B$  ( $\sim 1.0449$  эВ) с полушириной  $\sim 0.7$  мэВ при 4.2 К, относящиеся к двум экстремумам валентной зоны, расщепленной кристаллическим полем. Обнаружены экситоны, дающие в спектрах ОМДВ линию  $C$  ( $\sim 1.2779$  эВ) и относящиеся к нижней валентной зоне, расщепленной спин-орбитальным взаимодействием. В рамках квазикубической модели Хоупфилда рассчитаны параметры расщепления валентной зоны  $\Delta_{cf} = 5.2$  мэВ и  $\Delta_{so} = 234.7$  мэВ, определяемые кристаллическим и спин-орбитальным взаимодействием соответственно. В области края фундаментального поглощения обнаружены линии связанных экситонов с полушириной  $\sim 0.3$  мэВ, что свидетельствует о высоком качестве выращенных кристаллов  $\text{CuInSe}_2$ .

## 1. Введение

Трехкомпонентное соединение  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) относится к группе полупроводников  $A^I B^{\text{III}} C_2^{\text{VI}}$  и кристаллизуется в структуре халькопирита. Соединение CIS является прямозонным полупроводником с чрезвычайно большим коэффициентом оптического поглощения  $\sim (3 \div 6) \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$  и считается перспективным материалом для изготовления высокоэффективных солнечных элементов [1]. К настоящему времени CIS — одно из наиболее исследованных соединений группы полупроводников  $A^I B^{\text{III}} C_2^{\text{VI}}$ , однако многие его свойства, и прежде всего оптические, изучены недостаточно. В большинстве случаев данные о фундаментальных параметрах и энергетической зонной структуре CIS материала противоречивы или вообще отсутствуют. Особенно это касается экспериментальных данных о свободных и связанных состояниях экситонов и примесных оптических переходах в области края собственного поглощения [2–4]. Изучение свойств CIS до последнего времени ограничивалось отсутствием структурно-совершенных монокристаллов. Исследования проводились или на поликристаллах, или на монокристаллах невысокого структурного качества с маловоспроизводимыми параметрами. Лишь недавно в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) поликристаллических тонких пленок были обнаружены линии 1.0398 и 1.0432 эВ, относящиеся к основному и возбужденному состояниям свободного экситона соответственно [3]. Близкие по энергии линии свободного экситона 1.039 и 1.045 эВ наблюдались в спектрах ФЛ пленок, выращенных методом молекулярно-лучевой

эпитаксии [2]. Серия экситонных линий с более высокоэнергетическим, чем в [2,3], основным  $\sim 1.0408$  эВ и возбужденным  $\sim 1.0446$  эВ состояниями была обнаружена нами в спектре ФЛ монокристаллов CIS [4]. В данной работе мы приводим новые данные и даем переинтерпретацию экситонной люминесценции в высококачественных монокристаллах CIS. Впервые одновременно в спектрах ФЛ, оптического поглощения (ОП) и оптического отражения (ОО) разрешена структура  $A$  и  $B$  экситонов, связанных с двумя экстремумами валентной зоны, расщепленной кристаллическим полем в монокристаллах CIS.

## 2. Методика эксперимента

Образцы CIS высокого структурного совершенства  $p$ -типа проводимости были вырезаны из средней части слитков, выращенных методом Бриджмена (вертикальный вариант) в Сэлфордском университете. Оптические свойства монокристаллов CIS были исследованы с использованием ФЛ, ОП, ОО и оптического отражения с модуляцией по длине волны (ОМДВ) в температурном интервале 4.2–300 К. ФЛ наблюдалась со свежесколотых граней кристаллов. Измерения оптического поглощения были выполнены на тонких монокристаллах с толщиной  $\sim 2$ – $3$  мкм, погружаемых в свободном состоянии в жидкий гелий. Приготовление таких образцов осуществлялось механическим полированием с последующим химическим травлением в 1% растворе метанола брома. В качестве источника оптического возбуждения неравновесных носителей заряда в экспериментах по люминесценции использовался аргоновый лазер, работающий на длине волны 488 нм. В экспериментах по

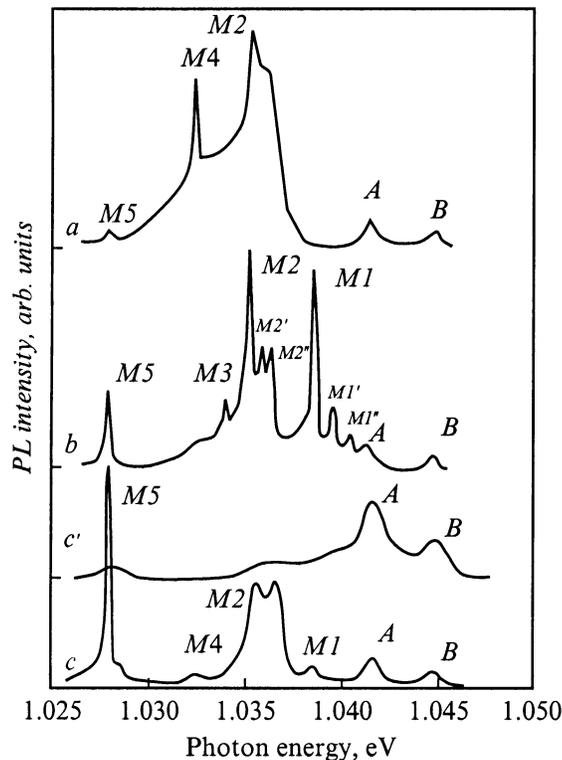
<sup>¶</sup> Факс: (017)2840888

E-mail: mudriy@ifftp.bas-net.

поглощению и отражению света использовалась 100 Вт галогенная лампа с ленточным накалом. В качестве детектора использовался охлаждаемый до температуры жидкого азота Ge  $p-i-n$ -диод. Модуляция длины волны осуществлялась качанием плоскости зеркала с частотой 20 Гц вдоль вертикальной оси в монохроматоре МДР23. Энергетическое положение линий в спектрах ФЛ, ОП, ОО и ООМДВ определено с точностью  $\pm 0.2$  и  $\pm 0.4$  мэВ соответственно.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

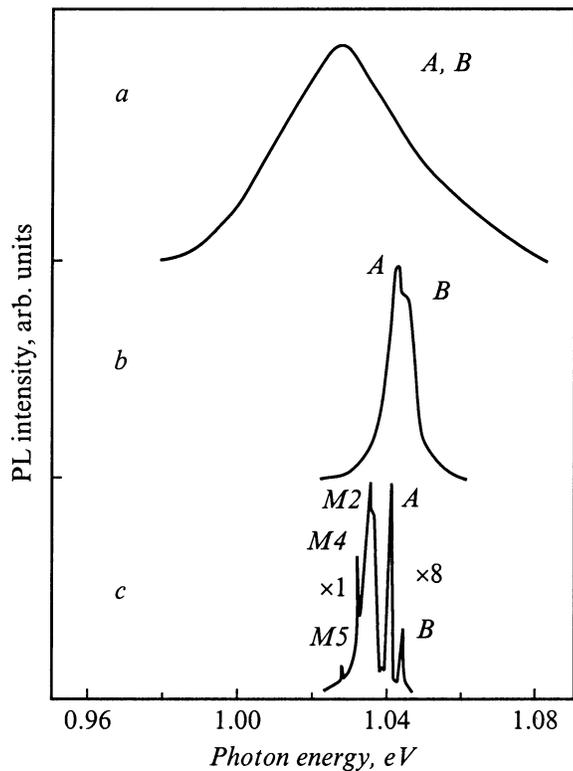
На рис. 1 представлены типичные спектры ФЛ, снятые при 4.2 К в области края фундаментального поглощения для трех образцов, вырезанных из разных слитков. Эксперименты показали, что для структурно-совершенных образцов, вырезанных либо из разных слитков, либо из различных частей одного и того же слитка, спектры ФЛ могут различаться, но в основном их вид сводится к трем типам, представленным на рис. 1,  $a-c$ . Как видно, в спектрах ФЛ может проявляться не менее 5 относительно интенсивных узких линий, обозначенных  $M1-M5$ . Энергетическое положение наиболее интенсивных линий люминесценции определено с точностью  $\pm 0.0002$  эВ и составляет:  $M1 - 1.0386$ ,  $M2 - 1.0353$ ,  $M3 - 1.0341$ ,  $M4 - 1.0324$  и  $M5 - 1.0278$  эВ. Причем в



**Рис. 1.** Спектры фотолуминесценции для трех различных монокристаллов CIS ( $a, b$  и  $c$ ). Температура измерений, К:  $a, b, c - 4.2$ ,  $c' - 40$ . Спектральное разрешение 0.3 мэВ.

зависимости от технологических режимов выращивания кристаллов (различные слитки, образцы) относительная интенсивность линий  $M1-M5$  в спектрах ФЛ может различаться существенным образом вплоть до того, что некоторые из них не регистрируются (см., например, рис. 1,  $a, b$ ). Такой характер изменения относительных интенсивностей линий от слитка к слитку или от кристалла к кристаллу позволяет считать, что они связаны с излучательной рекомбинацией неравновесных носителей заряда на различных по своей природе и структуре дефектно-примесных комплексах. Интенсивные узкие линии  $M1-M5$  имеют полуширину  $\sim 0.3$  мэВ при 4.2 К и она остается всегда меньше  $kT$  при изменении температуры в интервале 4.2–40 К. Интенсивность линий  $M1-M5$  сильно падает при повышении температуры образца от 4.2 К, и при 40 К линии практически не обнаруживаются в спектрах ФЛ. С учетом этих экспериментальных фактов можно считать, что линии  $M1-M5$  обусловлены бесфононными (чисто электронными) переходами, возникающими при излучательной аннигиляции экситонов, локализованных на соответствующих примесных центрах. Важно отметить, что наиболее интенсивные линии связанных экситонов  $M1$  и  $M2$  имеют узкие с полушириной  $\sim 0.3$  мэВ коротковолновые компоненты  $M1' - 1.396$  эВ,  $M1'' - 1.0405$  эВ и  $M2' - 1.0359$  эВ соответственно. Для компонент линий  $M1$  и  $M2$  характерно наличие "неводородоподобной" сходимости в высокоэнергетическую область спектра. При этом энергетический зазор между линиями неодинаковый, а именно  $M1-M1' \sim 1.03$  мэВ,  $M1'-M1'' \sim 0.85$  мэВ и  $M2-M2' \sim 0.64$  мэВ,  $M2'-M2'' \sim 0.45$  мэВ. Большее расщепление компонент характерно для центров, ответственных за линию  $M1$ , имеющих меньшую энергию связи экситонов по сравнению с  $M2$  центрами. При повышении температуры от 4.2 К наблюдается перераспределение интенсивностей между компонентами линий  $M1$  и  $M2$  в соответствии с законом Больцмана. Это позволяет интерпретировать линии  $M1'$ ,  $M1''$  и  $M2'$ ,  $M2''$  как проявление возбужденных экситонных состояний центров  $M1$  и  $M2$  соответственно. Исходя из анализа спектров ФЛ и стехиометрического состава исследуемых образцов можно сделать несколько предположений относительно природы центров люминесценции. Наиболее вероятно, что линии  $M1-M5$  возникают в результате аннигиляции связанных экситонов на различных нейтральных донорах и акцепторах, таких, например, как  $\text{Cu}_i$ ,  $\text{Cu}_{\text{In}}$ ,  $\text{In}_i$  и др., или атомах неконтролируемых остаточных примесей.

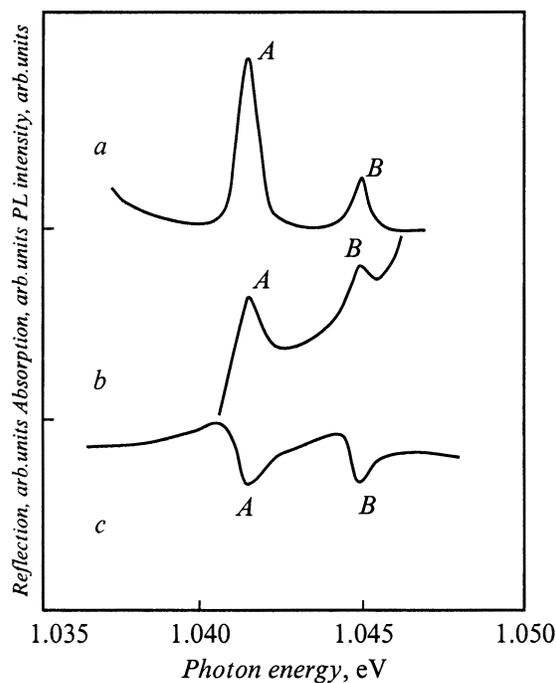
Наиболее важным экспериментальным фактом является существование двух высокоэнергетических линий, обозначенных нами  $A$  и  $B$  на рис. 1. Эксперименты показали, что энергетическое положение линий  $A$  и  $B$  не изменяется, а их интенсивность увеличивается практически линейно при увеличении интенсивности возбуждающего света в интервале от 0.2 до 20 Вт/см<sup>2</sup>. При 4.2 К линии  $A$  и  $B$  имеют равную полуширину  $\sim 0.7$  мэВ ( $\sim 2$  кТ). Эксперименты показали, что интенсивность линий  $M1-M5$  уменьшается намного быстрее, чем у



**Рис. 2.** Спектры фотолюминесценции монокристаллов CIS при различных температурах. Температура измерения, К: *a* — 300, *b* — 78, *c* — 4.2.

линий *A* и *B* при увеличении температуры. Принимая это во внимание, логично предположить, что низкоэнергетическая линия 1.0414 эВ обусловлена излучательной рекомбинацией свободных экситонов (*A* экситоны), а менее интенсивная высокоэнергетическая линия 1.0449 эВ (*B*) — свободных экситонов, относящихся к двум экстремумам валентной зоны, расщепленной из-за влияния некубического кристаллического поля в монокристаллах CIS. Температурный анализ энергетического положения линий *M1–M5*, *A* и *B*, их полуширины и интенсивностей в диапазоне температур от 4.2 до 300 К подтверждает эту интерпретацию. На рис. 2 для одного из образцов (см. спектры ФЛ этого образца также на рис. 1) представлены спектры ФЛ, снятые при различных температурах. Эксперименты показывают, что низкоэнергетические интенсивные линии *M1–M5* полностью исчезают из спектров ФЛ при температурах 40–45 К, что связано с диссоциацией связанных экситонов, а линии *A* и *B* обусловлены аннигиляцией свободных экситонов и существуют в спектрах вплоть до комнатной температуры. Отсутствие линий *M1–M5* в спектрах ФЛ при  $T \sim 40$  К также отчетливо видно из данных, представленных для другого образца на рис. 1, *c*, *c'*. При 78 К в спектрах присутствуют только две слабо разрешаемые линии свободных экситонов *A* ( $\sim 1.0426$  эВ) и *B* ( $\sim 1.0459$  эВ) с полуширинами  $\sim 7$  мэВ. Спектры ФЛ при 300 К

состоит из одиночной полосы с максимумом 1.028 эВ и полушириной 40 мэВ, представляющей собой контур от неразрешаемых *A* и *B* линий свободных экситонов (рис. 2). Эксперименты показали, что энергетическое положение линий *M1–M5*, *A* и *B* зависит от температуры. По мере увеличения температуры (в области  $< 80$  К) все линии смещаются одинаковым образом в высокоэнергетическую область спектра и их взаимное энергетическое положение сохраняется. Это свидетельствует о том, что спектральное положение линий связанных экситонов *M1–M5* определяется температурным смещением энергетических зонных состояний. В частности, установлено, что энергия основного экситонного состояния *A* увеличивается от значения  $\sim 1.0414$  эВ при 4.2 К до значения 1.0426 эВ при 78 К и затем медленно уменьшается до 1.028 эВ при 300 К. Аналогичная температурная зависимость характерна для линии 1.0449 эВ, обусловленной *B* экситонами. Такое anomalous температурное изменение ширины запрещенной зоны  $E_g$  может быть обусловлено суммарным влиянием двух эффектов — изменением постоянной решетки и электрон-фононным взаимодействием. Подобная температурная зависимость  $E_g$  была установлена для других халькопиритных полупроводниковых соединений —  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{AgInSe}_2$  и др. (см., например, [4–6]). В дополнение к измерениям ФЛ нами проведена регистрация спектров поглощения и отражения с высоким спектральным разрешением  $\sim 0.1$  мэВ при низких температурах. Результаты этих экспериментов приведены на рис. 3. В спектрах ОП и ОО удалось отчетливо разрешить линии свободных



**Рис. 3.** Спектры фотолюминесценции (*a*), поглощения (*b*) и отражения (*c*) высококачественных монокристаллов CIS при 4.2 К. Спектральное разрешение 0.1 мэВ.

экситонов  $A$  и  $B$ , причем с точностью  $\pm 0.0002$  эВ их энергетическое положение соответствует данным люминесценции. Полуширина линий  $A$  и  $B$  в спектрах ОП и ОО оказалась  $\sim 0.7\text{--}0.8$  мэВ при 4.2 К, что согласуется с данными по ФЛ. Установлено также, что линии  $A$  и  $B$  в ОП, ОО и ФЛ имеют одинаковую температурную зависимость энергетического положения в интервале 4.2–78 К. Третий экситонный переход  $C$ , обусловленный спин-орбитальным взаимодействием в CIS материале, из-за своей малой интенсивности был обнаружен нами только при измерении отражения с модуляцией длины волны. При 4.2 К энергетическое положение  $C$  экситона составляло 1.2779 эВ. Эксперименты по измерению поляризационной зависимости спектров при ориентации электрического вектора анализирующего поляризатора  $E \parallel Z$  и  $E \perp Z$ , где  $Z$  — оптическая ось кристаллов CIS, показали соответствие наблюдаемых интенсивностей компонент  $A$ ,  $B$  и  $C$  квазикубической модели [7,8]. Используя квазикубическую модель Хоупфилда по расщеплению трижды вырожденной валентной зоны с учетом влияния некубического (тетрагонального) кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия, мы рассчитали соответствующие параметры валентной зоны  $\Delta_{CF}$  и  $\Delta_{SO}$  [7,8]. В соответствии с этой моделью энергия уровней  $\Gamma_7$  относительно энергии уровня  $\Gamma_6$  для валентной зоны трехкомпонентных халькопиритных полупроводников описывается следующими уравнениями:

$$\Delta_{CF} = -1/2(E_1 + E_2) - 1/2[(E_1 + E_2)^2 - 6E_1E_2]^{1/2}, \quad (1)$$

$$\Delta_{SO} = -1/2(E_1 + E_2) + 1/2[(E_1 + E_2)^2 - 6E_1E_2]^{1/2}, \quad (2)$$

где  $\Delta_{SO}$  — величина спин-орбитального расщепления валентной зоны в кубическом поле,  $\Delta_{CF}$  — величина расщепления, обусловленная кристаллическим полем при отсутствии спин-орбитального расщепления,  $E_1 = E_A - E_B$  и  $E_2 = E_A - E_C$  — энергетические зазоры между двумя верхними и нижними валентными зонами соответственно [9,10]. Используя энергии для  $A$ ,  $B$  и  $C$  переходов из наших экспериментов 1.0414, 1.0449 и 1.2779 эВ соответственно, из выражений (1) и (2) нами определены значения  $\Delta_{CF} = 5.2$  мэВ и  $\Delta_{SO} = 234.7$  мэВ. Отметим, что две линии  $A$  и  $B$  со значительно меньшими значениями энергии были обнаружены ранее в спектрах электроотражения CIS монокристаллов при 77 К [8]. Энергетический зазор между линиями был равен 3.8 мэВ, что согласуется удовлетворительно со значением 3.5 мэВ, найденным в наших экспериментах.

Необходимо отметить несколько важных обстоятельств. Во-первых, в экспериментах по ОП, ОО и ФЛ полуширина экситонных линий  $A$  и  $B$  составляла 0.7 мэВ при 4.2 К, что является на сегодняшний день наименьшей полушириной, подтвержденной для CIS-материала. Во-вторых, полуширина линий связанных экситонов  $M1\text{--}M5$  была также мала и составляла 0.3 мэВ при 4.2 К. Известно, что при низких температурах ( $\sim 1\text{--}4.2$  К) в структурно-совершенных монокристаллах полупроводников ( $\text{GaAs}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{InSe}$  и др.) типичная полу-

ширина линий свободных и связанных экситонов составляет 0.7–1.0 и 0.1–0.3 мэВ соответственно. В-третьих, при 78 К в спектрах ФЛ монокристаллов CIS присутствуют только линии свободных экситонов. Эти экспериментальные факты свидетельствуют о структурном совершенстве исследованных нами монокристаллов CIS. Результаты, полученные в данной работе, предполагают другую интерпретацию линии  $B$ , а именно отнесение ее к свободным  $B$  экситонам, в отличие от ранее сделанного отнесения к первому возбужденному состоянию  $A$  экситонов [2–4]. В пользу такой интерпретации свидетельствуют следующие факты: 1) различная поляризация  $A$  и  $B$  линий, 2) необычно высокая интенсивность линии  $B$  по отношению к линии  $A$  ( $I_A/I_B \approx 1/3$ ) в оптических спектрах. Если бы линия  $B$  относилась к первому возбужденному состоянию  $A$  экситонов, то, согласно теории экситонов, ее интенсивность составляла бы менее чем  $I_A/8$  согласно выражению  $I_n = n^{-3}[(E_{ex}^0 - E_g)/n^2kT]$ , т. е. убывала бы быстрее, чем  $n^{-3}$ , где  $n$  — главное квантовое число.

## 4. Заключение

Таким образом, установлено, что для структурно-совершенных монокристаллов CIS при низких температурах ( $< 40$  К) спектры фотолюминесценции содержат хорошо разрешенные линии свободных и связанных экситонов с полуширинами, сопоставимыми по величине с аналогичными значениями для других высококачественных и хорошо изученных полупроводников. Из экспериментов по измерению поглощения и отражения впервые подтверждено существование расщепления валентной зоны CIS-материала из-за влияния некубического кристаллического поля. С использованием квазикубической модели Хоупфилда определены численные значения параметров  $\Delta_{CF} = 5.2$  мэВ и  $\Delta_{SO} = 234.7$  мэВ расщепления валентной зоны, обусловленные кристаллическим и спин-орбитальным расщеплением соответственно.

Работа выполнена при поддержке EPSRC (грант GR/L62757), INTAS (грант  $n^0$  634) и Фонда фундаментальных исследований Республики Белоруссии (грант Ф98-201).

## Список литературы

- [1] H.W. Schock. Sol. Energy Mater.: Solar Cells, **34**, 19 (1994).
- [2] S. Niki, H. Shibata, P.J. Pons, A. Yamada, A. Obara, Y. Makita, T. Kurafuji, S. Chichibu, H. Nakanichi. Appl. Phys. Lett., **67**, 1289 (1995).
- [3] J.H. Schon, V. alberts, E. Bucher. J. Appl. Phys., **81**, 2799 (1997).
- [4] A.V. Mudryi, I.V. Bodnar, V.F. Gremenok, I.A. Victorov, A.I. Patuk, I.A. Shakin. Sol. Energy Mater.: Solar Cells, **53**, 247 (1988).
- [5] J.J. Binsma, L.J. Giling, J. Bloem. J. Luminesc., **27**, 55 (1982).

- [6] V.A. Aliyev, G.D. Gusseinov, F.L. Mamedov, L.M. Chapanova. Sol. St. Commun., **59**, 745 (1986).
- [7] J.J. Hopfield. J. Phys. Chem. Sol., **15**, 97 (1960).
- [8] J.L. Shay, J.W. Wernick. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors. Growth, Electronic Properties and Applications* (Pergamon Press, N.Y., 1975).
- [9] J.L. Shay, B. Tell. Surf. Sci., **37**, 748 (1973).
- [10] N. Yamamoto, H. Horinaka, K. Okada, T. Miyauchi. Jap. J. Appl. Phys., **16**, 1817 (1977).

Редактор В.В. Чалдышев

## Optical spectroscopy of excitonic states in $\text{CuInSe}_2$

A.V. Mudryi, M.V. Yakushev<sup>†</sup>, R.D. Tomlinson<sup>†</sup>,  
A.E. Hill<sup>†</sup>, R.D. Pilkington<sup>†</sup>, I.V. Bodnar\*, I.A. Viktorov,  
V.F. Gremenok, I.A. Shakin, A.I. Patuk

Institute of Physics  
of Solids and Semiconductors,  
National Academy of Sciences of Belarus,  
220072 Minsk, Belarus

<sup>†</sup>University of Salford,  
M54WT Salford, UK

\*Belarussian State University  
of Informatics and Radioelectronics,  
220027 Minsk, Belarus

**Abstract** The optical properties of the high-perfect  $\text{CuInSe}_2$  single crystals employing photoluminescence, absorption, reflection and wavelength derivative reflection measurements in wide range of temperatures from 4.2 to 300 K have been studied. The two intensive lines of free excitons at  $\sim 1.0414$  eV (*A*) and at 1.0449 eV (*B*) with half-width of about 0.7 meV at 4.2 K have been detected. These two peaks *A* and *B* occur due to free excitons, which are connected with two crystal field split-off valence bands respectively. A third exciton that relates to the peak *C*, which is connected with lower spin-orbit split-off valence band, was observed at 1.2779 eV. From the energy separation of the peaks *A*, *B* and *C* the crystal-field and spin-orbit splitting of the valence bands were estimated to be 5.2 and 234.7 meV, respectively. In the near-band-edge region of the PL spectra the bound exciton related lines with half-width of about  $\sim 0.3$  meV were observed. This fact indicates the high-quality of grown  $\text{CuInSe}_2$  single crystals.