

# Межзонное излучение тиогаллата кадмия

© А.И. Мачуга\*, В.Ф. Житарь<sup>†</sup>, Е.Д. Арама

Институт прикладной физики АНРМ,  
2028 Кишинев, Молдова

\* Кишиневский государственный технический университет,  
2012 Кишинев, Молдова

(Получена 12 ноября 1999 г. Принята к печати 16 ноября 1999 г.)

Исследована краевая катодолюминесценция монокристаллов  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  при температуре 80 К. Истинный спектр излучения получен с учетом поглощения образцов. Выявлены интенсивные новые полосы, связанные с межзонными переходами и рекомбинацией с участием глубокого акцепторного уровня. Интерпретация результатов осуществлена с привлечением данных по фотопроводимости и фундаментальному поглощению соединения.

## 1. Введение

Соединение  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  является широкозонным полупроводником (при 10 К  $E_g^{\text{opt}} = 3.77$  эВ), обладающим прямыми разрешенными оптическими переходами, высокой фоточувствительностью, яркими катодо- и фотолюминесценцией [1–4] и, следовательно, перспективным материалом для нелинейной оптики и оптоэлектроники [5]. Данные монокристаллы имеют особо интенсивные полосы катодолюминесценции (КЛ) в сине-голубой, красной областях спектра и стимулированное излучение с максимумом при 2.1 эВ ( $T = 80$  К) [2,6]. Однако излучательные свойства соединения в области фундаментального поглощения практически не исследованы. В связи с этим в настоящей работе приведены результаты исследования излучательных свойств тиогаллата кадмия в области энергии 3.0 ÷ 4.0 эВ при возбуждении электронным пучком.

Установка для исследования катодолюминесценции оснащена дифракционным монохроматором МЗД-2, обеспечивающим разрешение в области измерений  $\pm 0.02$  эВ. Параметры электронного пучка: энергия, плотность тока и длительность импульсов управлялись в широких пределах, что позволило выбрать оптимальные условия, обеспечивающие максимальный выход излучения в интересующем нас диапазоне. Исследование проводилось на образцах, полученных методом химических транспортных реакций, из раствора в расплаве и методом Бриджмена–Стокбаргера. Из монокристаллов, выращенных методом Бриджмена, вырезались пластины, которые впоследствии обрабатывались механически до толщины  $\sim 0.3$  мм и полировались.

## 2. Экспериментальные результаты

На рисунке приведена экспериментально наблюдаемая коротковолновая полоса излучения (кривая 1) для монокристаллов тиогаллата кадмия, выращенных методом из раствора в расплаве, имеющие стехиометрический состав. КЛ снималась с грани [112]. Спектр излучения

представлен в области 3.1 ÷ 4.0 эВ. Диапазон меньших энергий достаточно подробно исследован и описан в работах [2,4]. Энергетическое положение максимума данной полосы 3.70 эВ позволяет предполагать, что в интервале измерений происходит сильное искажение спектра излучения за счет самопоглощения в образце.

Действительно, из зависимости глубины проникновения первичных электронов от их энергии [4] следует, что пучок электронов с энергией 50 кэВ проникает в тиогаллат кадмия на глубину примерно 5 мкм и поглощение в слое такой толщины при значении коэффициента поглощения  $\alpha \sim 10^4 \text{ см}^{-1}$  должно быть учтено. Экспериментальный график  $\alpha \sim f(h\nu)$  представлен на рисунке (кривая 2) по работе [7]. Расчет истинного спектра излучения вещества в области 3.1 ÷ 4.0 эВ осуществлялся как и в работе [8] с использованием выражения

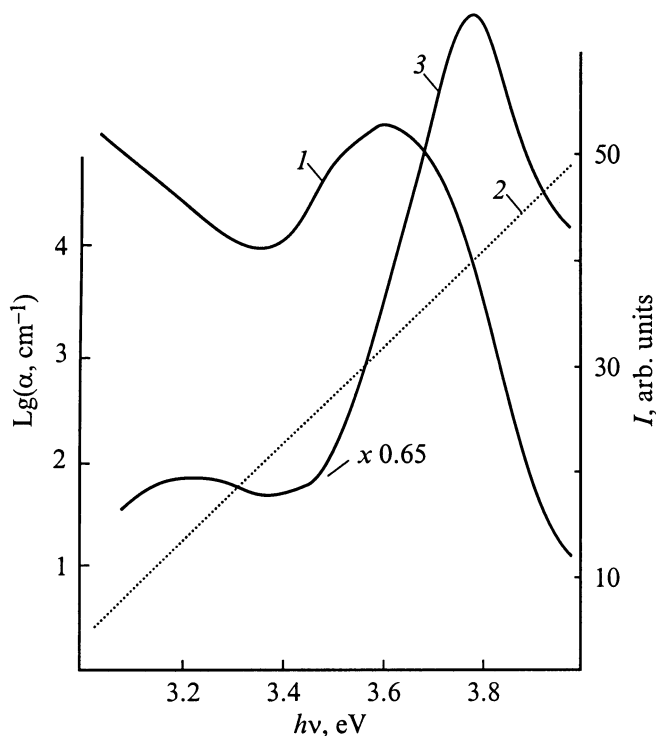
$$I(\lambda) = (1 - R)I_0(\lambda)(1 - e^{-\alpha x})/\alpha x. \quad (1)$$

Здесь  $I(\lambda)$  — экспериментальный спектр катодолюминесценции, эмиттированный на толщине, равной глубине проникновения первичных электронов с заданной энергией;  $R$  — коэффициент отражения кристалла, значение которого в рассматриваемой области мало ( $\sim 10\%$ ) и постоянно;  $x$  — глубина проникновения электронов заданной энергии.

На рисунке (кривая 3) представлен истинный спектр катодолюминесценции тиогаллата кадмия в области фундаментального поглощения, являющийся суперпозицией излучений с различных слоев в интервале глубин 0–5 мкм. Спектр излучения в исследуемом диапазоне содержит полосы с максимумами при 3.80 и 3.19 эВ. Аппроксимированная полуширина первой полосы  $\Delta h\nu = 0.45$  эВ. Низкоэнергетическое излучение по интенсивности сравнительно слабое. В экспериментальном спектре (кривая 1) полоса с максимумом 3.19 эВ отсутствует, хотя в данной области интенсивность крыла спада сине-голубого свечения сравнима с интенсивностью более коротковолновой полосы излучения.

Оценка точности определения энергетического положения указанных выше максимумов проводилась исходя из выражения (1). Анализ данного выражения показывает, что дополнительный вклад в погрешности может

<sup>†</sup> Fax: 73 81 49



Спектры краевой катодолуминесценции монокристаллов  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  ( $T = 80 \text{ K}$ ): 1 — эксперимент, 2 — спектральная зависимость коэффициента поглощения, 3 — расчетное излучение с учетом самопоглощения образцов ( $40 \text{ кэВ}$ ,  $10^{-5} \text{ А/см}^2$ ).

внести неточность в определении толщины излучающего слоя. Для оценки вклада толщины были рассчитаны несколько вариантов. В каждом из них выбирались разные, но близкие по значению толщины. Оказалось, что во всех случаях четко проявляются два максимума, энергетическое положение которых варьировало в пределах  $\pm 0.02 \text{ эВ}$ . Это значение и было принято в качестве точности определения положения максимумов полос по шкале энергии.

### 3. Обсуждение результатов

Для объяснения катодолуминесценции  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  в исследуемой краевой области следует привлечь данные, полученные другими методами, как, например, результаты измерения фотопроводимости, примесного электропоглощения [3]. Самый высокоэнергетический максимум полос катодолуминесценции при  $3.80 \text{ эВ}$  естественно связать с излучательными переходами свободных электронов. Тогда значение  $E_g = 3.80 \text{ эВ}$  соответствует ширине запрещенной зоны  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  при  $80 \text{ K}$ . Ранее [9] установлена структура зон Бриллюэна вблизи точки  $K = 0$ . В работе [1] определена энергия расщепления валентной зоны  $\Delta = 0.012 \text{ эВ}$  анизотропным кристаллическим полем при  $4.2 \text{ K}$ . С учетом специфики зонной структуры  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  [10] в излучательной рекомбинации,

вероятнее всего, задействован переход  $\Gamma_2 + \Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$  (поляризация  $\perp$ ). При этом близки и энергии пиков отражения и катодолуминесценции. В пользу корректности значения величины  $E_g$  свидетельствуют прямые экситоны в соединении, выявленные по спектрам отражения в работе [1]. Большая полуширина коротковолновой полосы с максимумом  $3.80 \text{ эВ}$ , возможно, указывает на ее неэлементарность, а может быть вызвана особенностями полупроводников типа  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ : — размытие края поглощения, обусловленное экситон-фононным взаимодействием [7], наличие более  $10^{21} \text{ см}^{-3}$  вакантных катионных узлов в структуре. Эта специфика и затрудняет экспериментальное выявление и исследование краевой люминесценции.

Полоса  $3.19 \text{ эВ}$  обусловлена рекомбинацией с участием глубокого примесного уровня. Подтверждением этого может служить выявленный ранее примесный максимум фотопроводимости при  $\sim 3.0 \text{ эВ}$  ( $T = 300 \text{ K}$ ), амплитуда которого резко уменьшалась при приложении к образцу электрического поля [3]. Ранее по анализу результатов исследования люминесценции, примесного электропоглощения и термостимулированной проводимости предложена энергетическая диаграмма рекомбинационных явлений в  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ , включая и природу уровней [6–8,11]. Согласно данной диаграмме, полосе с максимумом при  $3.19 \text{ эВ}$  с достаточной степенью достоверности может соответствовать оптический переход электронов из зоны проводимости на акцепторный уровень вблизи валентной зоны  $E_c \rightarrow E_v + 0.6 \text{ эВ}$  ( $300 \text{ K}$ ), который можно приписать центрам кадмия на местах галлия [8]. В однотипном соединении  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  при  $T = 10 \text{ K}$  выявлены полосы КЛ с максимумами при  $2.98$  и  $2.65 \text{ эВ}$ , связанные соответственно с переходами  $\Gamma_{3v} \rightarrow \Gamma_{1c}$  и  $E_c \rightarrow E_v + 0.4 \text{ эВ}$  [8]. Недавно и в кристаллах  $\text{ZnSe}$  обнаружены в околосредней области две полосы катодолуминесценции: широкая краевая полоса с максимумом при  $2.65 \text{ эВ}$  и слабая с максимумом при  $2.58 \text{ эВ}$  ( $293 \text{ K}$ ) [12].

Таким образом, впервые с учетом самопоглощения в образцах было выявлено интенсивное свечение тиогаллата кадмия, связанное с межзонными излучательными переходами, и низкоэнергетическая полоса, обусловленная рекомбинацией с участием глубокого акцепторного уровня.

### Список литературы

- [1] А.Г. Арешкин, В.Ф. Житарь, С.И. Радауцан, В.Я. Райлян, Л.Г. Суслина. ФТП, **13**, 337 (1979).
- [2] В.Ф. Житарь, А.И. Мачуга, С.И. Радауцан. Оптика и спектроскопия, **51**, 948 (1981).
- [3] S.I. Radautsan, V.S. Donu, V.F. Zhitar, E.E. Strumban. Phys. St. Sol. (a), **57**, k.79 (1980).
- [4] В.Ф. Житарь, А.И. Мачуга, В.С. Дону. Изв. АН МССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук, № 1, 57 (1982).
- [5] B.F. Levine, C.G. Betha, H.M. Kasper. IEEE J. Quant. Electron, QE-10, N 12, 904 (1974).

- [6] В.Ф. Житарь, А.И. Мачуга, С.И. Радауцан, И.М. Тигиняну, М.В. Чукичев. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **22**, 1737 (1986).
- [7] Д.В. Гицу, В.Ф. Житарь, В.Я. Райлян, В.С. Дону, Н.С. Попович, Е.В. Чебручан. *Тр. 6 межд. конф. по аморфным и жидким полупроводникам* (Л., Наука, 1976).
- [8] Е.Д. Арама, В.Ф. Житарь, А.И. Мачуга, В.М. Чукичев. ЖПС, **50**(3), 503 (1989).
- [9] А. Шилейка. *Оптические исследования зонной структуры соединений  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$*  (Вильнюс, МОКСЛАС, 1978).
- [10] В.Я. Райлян, В.Ф. Житарь. Изв. АН МССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук, № 1, 57 (1984).
- [11] А.Н. Георгобиани, С.И. Радауцан, И.М. Тигиняну. ФТП, **19**(2), 193 (1985).
- [12] А.И. Липчак, В.И. Соломонов, И.В. Кисилев, В.И. Соколов. Оптика и спектроскопия, **83**, 927 (1997).

Редактор В.В. Чалдышев

## Interband emission of CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal

A.I. Maciuga\*, V.F. Zhitar, E.D. Arama

Institute of Applied Physics,  
Moldavian Academy of Sciences,  
2028 Chisinau, Moldova

\* State Technical University of Chisinau,  
2012 Chisinau, Moldova

**Abstract** Edge cathodoluminescence of CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> monocrystals is investigated at 80 K. The true emission spectrum was obtained, which accounts for the absorption of the samples. Some new intensive luminescence bands were found resulting from the band-to-band transitions as well as from the recombination in which the deep acceptor level participates. The results are interpreted in terms of both the photoconductivity data and the fundamental absorption of the compound.