

06:07

Низкотемпературная фотолюминесценция монокристаллов AgGaSe_2

© И.В. Боднар¹, М.В. Якушев²

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220072 Минск, Белоруссия
e-mail: chemzav@gw.bsuir.unibel.by

² Department of Physics and Applied Physics, Strathclyde University, Glasgow G4 ONG, UK

(Поступило в Редакцию 5 мая 2003 г.)

На монокристаллах тройного соединения AgGaSe_2 , выращенных методом Бриджмена–Стокбаргера из нестехиометрического расплава исследованы спектры фотолюминесценции в интервале температур 8–300 К при различных уровнях возбуждения. В спектрах фотолюминесценции обнаружены полосы излучения, связанные с донорно-акцепторной рекомбинацией, связанными и свободными экситонами. Рассчитаны энергия связи экситона и ширина запрещенной зоны кристаллов AgGaSe_2 . Построены температурные зависимости изменения связанного и свободного экситонов и ширины запрещенной зоны указанных кристаллов.

Введение

Селеногаллат серебра AgGaSe_2 , как и другие соединения группы I–III–VI₂, кристаллизуется в структуре халькопирита (пространственная группа $D_{2d}^{12}-I42d$) и является электронно-химическим аналогом твердого раствора $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Se}$. Наличие двулучепреломления и оптической изотропной точки (точки пересечения дисперсионных кривых обыкновенного (n_0) и необыкновенного (n_e) показателей преломления) в этом соединении позволяет использовать его в качестве электрооптических модуляторов и узкополосных спектральных фильтров [1–3].

Цель данной работы — исследование спектров низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ) монокристаллов тройного соединения AgGaSe_2 . Ранее люминесценция этого соединения изучалась в работах [4–7].

Экспериментальная часть

Монокристаллы AgGaSe_2 выращивали методом Бриджмена–Стокбаргера из шихты нестехиометрического состава на затравку, ориентированную в направлении [110]. Процессы выращивания проводили в двухзонной вертикальной печи. Температуру зоны расплава поддерживали ~ 1170 К, зоны отжига — ~ 920 К. Ампулу в печи протягивали со скоростью ~ 0.12 мм/ч через температурный градиент ~ 40 К/см. Полученные монокристаллы AgGaSe_2 имели диаметр 18 мм и длину 35–40 мм, были однородными по всей длине (за исключением верхней части ~ 3 мм), что было установлено с помощью микрозондового рентгеноспектрального и рентгеновского анализов.

Состав выращенных монокристаллов определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа на установке „Сатеса–МВХ“. Относительная погрешность определения элементов не превышала 5%. Результаты анализа показали, что содержание элементов в выращенных монокристаллах

(Ag : Ga : Se = 25.36 : 24.39 : 49.26 at.%) хорошо согласуется с заданным составом в исходной шихте (Ag : Ga : Se = 25.00 : 25.00 : 50.00 at.%) и не наблюдается значительных отклонений в составе в различных точках кристалла, что свидетельствует об их однородности.

Структуру и равновесность монокристаллов устанавливали рентгеновским методом, который проводили на дифрактометре ДРОН-3М (медное фильтрованное излучение). Данные рентгеновских исследований показали, что выращенные монокристаллы имеют структуру халькопирита с параметрами элементарной ячейки: $a = 5.993 \pm 0.001$ Å и $c = 10.88 \pm 0.01$ Å, что хорошо согласуется с данными [8,9]. Разрешение высокоугловых линий на дифрактограммах свидетельствует о равновесности выращенных монокристаллов.

Спектры ФЛ регистрировали от естественных сколов, полученных скалыванием монокристаллов. Спектры ФЛ измеряли на установке, описанной в [10] в температурном интервале 8–300 К.

На рис. 1 представлены спектры ФЛ AgGaSe_2 , зарегистрированные при температуре 8 К. Видно, что при 8 К

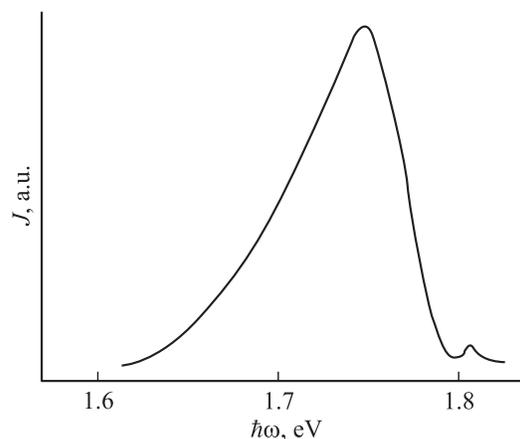


Рис. 1. Спектральные зависимости стационарной ФЛ монокристаллов тройного соединения AgGaSe_2 при 8 К.

спектр ФЛ состоит из двух полос излучения, доминирующей из которых является полоса с энергией 1.749 eV. Указанная полоса (по аналогии с другими соединениями типа $A^I B^{III} C_2^VI$), вероятнее всего, связана с рекомбинацией на донорно-акцепторных парах (серебро как донор, вакансии галлия как акцептор). Вторая полоса с максимумом при 1.806 eV, по-видимому, обусловлена рекомбинацией основного состояния свободного экситона. Указанная полоса, вероятнее всего, связана с рекомбинацией на донорно-акцепторных парах (серебро как донор, вакансии галлия как акцептор). Вторая полоса с максимумом при 1.806 eV, по-видимому, обусловлена рекомбинацией основного состояния свободного экситона. Для интерпретации природы этой полосы рассмотрим возможные механизмы рекомбинации: свободный экситон, связанный экситон, донорно-акцепторная связь.

Как известно, основной механизм рекомбинации может быть установлен из зависимости интенсивности максимума ФЛ как функции мощности лазерного возбуждения при фиксированной температуре. На рис. 2 представлены спектры ФЛ $AgGaSe_2$ при 8 K в зависимости от уровня возбуждения. Видно, что при уровнях возбуждения выше 25 mW в спектре ФЛ появляется новая полоса с максимумом при 1.816 eV. С увеличением мощности возбуждения интенсивность полос возрастает, причем интенсивность первой полосы растет быстрее, чем второй. В работе [11] показано, что экситон-ионизированный акцепторный комплекс может существовать только в том случае, если $\sigma = m_e/m_h < 0.29$, где m_e , m_h — эффективные массы электрона и дырки. Для соединения $AgGaSe_2$ ($\sigma = m_e/m_h = 0.17/0.73 = 0.23$) это условие выполняется. Таким образом, первую полосу, по-видимому, можно интерпретировать как связанный экситон (т.е. экситон-ионизированный комплекс), вторая полоса соответствует основному состоянию свободного экситона.

Были проведены также температурные измерения полос связанного и свободного экситонов, которые пред-

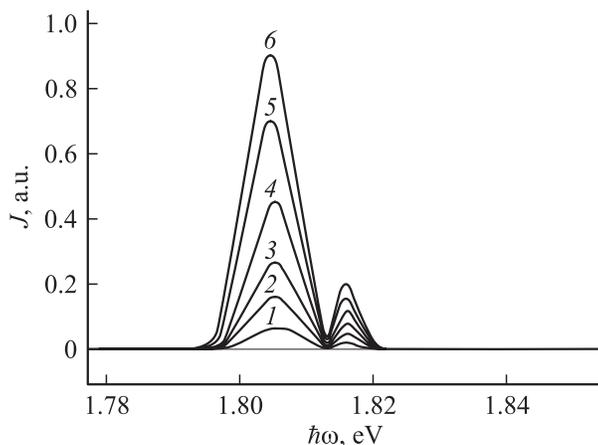


Рис. 2. Нормированные спектры излучения свободного (E_{ex}) и связанного (E) экситонов в монокристаллах $AgGaSe_2$ при различных уровнях возбуждения. 1 — 25, 2 — 100, 3 — 150, 4 — 200, 5 — 250, 6 — 300 mW.

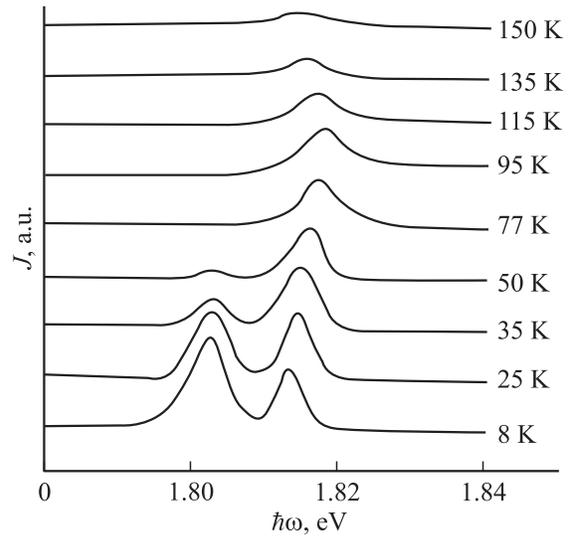


Рис. 3. Температурная зависимость полос свободного (E_{ex}) и связанного (E) экситонов для монокристаллов $AgGaSe_2$.

ставлены на рис. 3. Из приведенного рисунка видно, что интенсивность указанных полос с ростом температуры уменьшается. Интенсивность первой полосы, которая соответствует связанному экситону, уменьшается значительно быстрее, чем интенсивность полосы, соответствующей свободному экситону. Первая полоса в спектрах ФЛ наблюдается в интервале 8–50 K, выше этой температуры она исчезает, что обусловлено процессами термической ионизации в кристаллах соединения $AgGaSe_2$. Интенсивность второй полосы также уменьшается с ростом температуры, но интервал ее существования значительно шире и составляет 8–150 K.

Используя водородное приближение, для свободных экситонов рассчитана энергия связи экситона по следующему соотношению

$$R = m^* e^4 / 2\hbar^2 \epsilon_0^2, \quad (1)$$

m^* — приведенная эффективная масса, определяемая из выражения $m^* = m_e m_h / m_e + m_h$.

Для $AgGaSe_2$ приведенная эффективная масса $m^* = 0.138 m_0$, диэлектрическая постоянная $\epsilon_0 = 10.9$ [12]. Энергия связи, рассчитанная по (1), равна $R = 16$ meV, а ширина запрещенной зоны по формуле

$$E_{ex} = E_g - R/n^2 \quad (2)$$

равна $E_g = 1.832$ eV при 8 K.

На рис. 4 представлены температурные зависимости энергий связанного (E) и свободного (E_{ex}) экситонов ширины запрещенной зоны. Видно, что E_{ex} в исследованном интервале температур проявляет аномальный характер поведения. В интервале 8–95 K энергия свободного экситона сначала увеличивается от 1.816 до 1.821 eV, а затем с ростом температуры уменьшается. Такой характер поведения свободного экситона с температурой

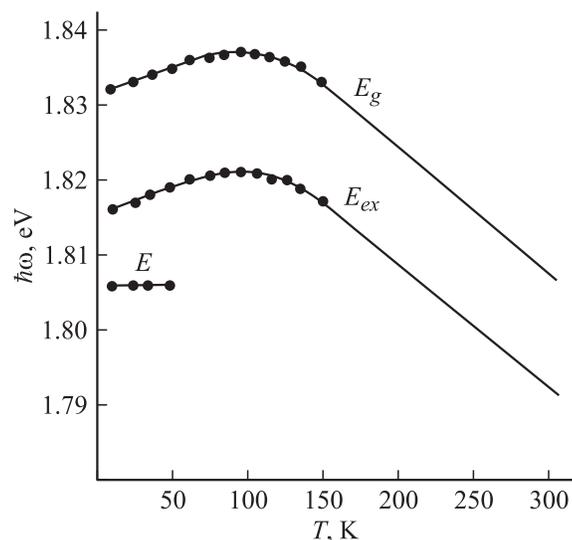


Рис. 4. Температурные зависимости энергии связанного (E) и свободного (E_{ex}) экситонов и ширины запрещенной зоны (E_g) для монокристаллов AgGaSe_2 .

можно объяснить действием двух механизмов: электрон-фононным взаимодействием и изменением параметров элементарной ячейки с температурой в соединении AgGaSe_2 [13]. Аналогичное поведение полосы свободного экситона ранее нами было установлено для соединения AgGaTe_2 [14].

Исходя из вышеизложенного, можно заключить, что полоса с энергией, равной 1.806 eV, обусловлена рекомбинацией связанного экситона на акцепторный уровень. Как показано выше, выращенные нами монокристаллы AgGaSe_2 слегка обогащены серебром и обеднены галлием. Это отклонение от идеальной стехиометрии 1:1:2 приводит к возникновению электрически активных собственных дефектов. Из выражений [15] для немолькулярности

$$\Delta x = [\text{Ag}]/[\text{Ga}] - 1 \quad (3)$$

и валентной стехиометрии

$$\Delta y = 2[\text{Se}]/[\text{Ag}] + 3[\text{Ga}] - 1, \quad (4)$$

где $[\text{Ag}]$, $[\text{Ga}]$ и $[\text{Se}]$ — концентрации атомов серебра, галлия и селена в соединении AgGaSe_2 , определено, что $\Delta x > 0$ и $\Delta y > 0$. Исходя из химической дефектности полупроводников со структурой халькопирита [15], можно заключить, что экситон, связанный с Ag_{Ga} или V_{Ga} акцептором, является ответственным за полосу в спектре ФЛ с энергией 1.806 eV

Рассчитанный температурный коэффициент ширины запрещенной зоны в интервале 8–95 К составляет $+0.7 \cdot 10^{-4}$ eV/K и $-1.5 \cdot 10^{-4}$ eV/K для интервала 100–150 К.

Экстраполяция E_g к 300 К дает значение ширины запрещенной для соединения AgGaSe_2 1.807 eV, что удовлетворительно согласуется с данными [7].

Заключение

На монокристаллах тройного соединения AgGaSe_2 исследованы спектры ФЛ при низких температурах. Установлено, что в спектрах ФЛ при 8 К присутствуют две полосы с энергиями $\hbar\omega = 1.749$ и 1.806 eV, доминирующей из которых является полоса с энергией 1.749 eV. Проведены исследования влияния уровня возбуждения и температуры на интенсивность полос люминесценции и их энергетическое положение в спектре ФЛ.

Показано, что с увеличением уровня возбуждения интенсивность полос растет без изменения их энергетического положения, с температурой изменяется как интенсивность полос, так и их энергетическое положение. Установлено, что в интервале 8–95 К энергия свободного экситона сначала увеличивается от 1.816 до 1.821 eV, а затем с ростом температуры уменьшается до 1.807 eV при 150 К. Рассчитаны величины энергии связи свободного экситона и ширины запрещенной зоны кристаллов AgGaSe_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь и фонда INTAS (проект № 2001-283).

Список литературы

- [1] Boyd G.D., Kasper H.M., McFee Y.H., Storz F.G. // IEEE J. Quant. Electron. 1972. Vol. 8. N 12. P. 900–908.
- [2] Бадиков В.В., Матвеев И.Н., Пиеничников С.М. // Кристаллография. 1981. Т. 26. № 3. С. 537–539.
- [3] Yamamoto N., Takehara H., Horinaka H., Miyauchi T. // Jap. J. Appl. Phys. 1986. Vol. 25. N 9. P. 1397–1399.
- [4] Tell B., Kasper H.M. // Phys. Rev. (b). 1971. Vol. 4. N 12. P. 4455–4459.
- [5] Агекян В.Ф., Орехова Н.В., Раджаб Д., Серов А.Ю. // ФТТ. 1992. Т. 34. Вып. 7. С. 2272–2276.
- [6] Nigge K.-M., Baumgartner F.P., Bucher E. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 1996. Vol. 43. N 2. P. 335–343.
- [7] Petcu M.C., Giles N.C., Schunemann P.G., Pollak T.M. // Phys. Stat. Sol. (b). 1996. Vol. 198. N 2. P. 881–890.
- [8] Abrahams G.S.C., Bernstein J.L. // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 59. N 10. P. 5415–5422.
- [9] Kistaiah P., Venudhar J.C., Murthy K.S. et al. // J. Less-Common. 1981. Vol. 77. N 1. P. 17–19.
- [10] Wasim S.M., Albornoz J.D. // Phys. Stat. Sol. (a). 1998. Vol. 110. N 2. P. 583–585.
- [11] Боднарь И.В., Гременок В.Ф., Мартин Р.В. и др. // ЖПС. 2000. Т. 67. № 2. С. 222–224.
- [12] Marquez R., Rincon C. // Phys. Stat. Sol. (b). 1995. Vol. 191. N 1. P. 115–119.
- [13] Боднарь И.В., Орлова Н.С. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23. № 6. С. 758–761.
- [14] Боднарь И.В., Гременок В.Ф., Мартин Р.В., Якушев М.В. // Опт. и спектр. 2000. Т. 88. № 3. P. 424–427.
- [15] Groenink J.A., Janse P.H. // Phys. Chem. 1978. Vol. 110. N 1. P. 17–20.