

ПРИКЛАДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

JOURNAL
OF APPLIED
SPECTROSCOPY

<http://imaph.bas-net.by/JAS>

2

МАРТ — АПРЕЛЬ

2009

ТОМ 76

Ж

У

Р

Н

А

Л

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ CuInS_2 , ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

А. В. Мудрый^{a*}, А. В. Короткий^a, М. В. Якушев^b, Р. Мартин^b

УДК 535.37:548

^a Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
220072, Минск, ул. П. Бровки, 19; e-mail: mudryi@ifftp.bas-net.by

^b Университет Стратклайд, Глазго, Великобритания

(Поступила 4 сентября 2008)

При температурах 4.2, 78 и 300 К исследована фотолюминесценция монокристаллов полупроводниковых соединений CuInS_2 , выращенных методом направленной кристаллизации (ТНМ) и из газовой фазы (CVT). В области края фундаментального поглощения для обоих типов монокристаллов обнаружено интенсивное излучение, обусловленное свободными и связанными экситонами. На основании энергетического положения линий люминесценции основного ($n = 1$) и первого возбужденного ($n = 2$) состояний оценена энергия связи свободных А-экситонов, составившая ~19.7 и 18.5 мэВ для монокристаллов CuInS_2 , выращенных методами CVT и ТНМ.

Ключевые слова: CuInS_2 , фотолюминесценция, экситон.

The photoluminescence of CuInS_2 single crystals grown by both the traveling heater method (THM) and that of the chemical vapor transport (CVT) has been investigated at 4.2, 78, and 300 K. In the near-band-edge region, the intense emission caused by free and bound excitons has been detected for both types of crystals. Taking into account the energy position of a luminescence line of ground ($n = 1$) and first excited ($n = 2$) states, the binding energy for free A excitons has been estimated to be about 19.7 meV and 18.5 meV for CuInS_2 grown by CVT and THM, respectively.

Keywords: CuInS_2 , photoluminescence, exciton.

Введение. Трехкомпонентное соединение CuInS_2 со структурой халькопирита — один из основных полупроводниковых материалов, используемых для создания высокоэффективных фотопреобразователей солнечной энергии [1, 2]. Значение ширины запрещенной зоны $E_g \approx 1.55$ эВ, оптимально приближенное к максимуму спектрального излучения солнца, высокий коэффициент собственного поглощения $\alpha \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ и наличие высокой химической и термической стабильности позволяют отнести полупроводниковое соединение CuInS_2 к наиболее привлекательным материалам для создания дешевых высокоэффективных солнечных элементов [3, 4]. Однако для усиления роли соединений CuInS_2 в солнечной фотоэнергетике, развиваемой на основе полупроводников группы $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$ со структурой халькопирита, требуется более детальный анализ их физических свойств, особенно оптических. В настоящей работе впервые проведен сравнительный анализ люминесцентных свойств в области края фундаментального поглощения высококачественных монокристаллов CuInS_2 , выращенных методом направленной кристаллизации при наличии градиента температуры и из газовой фазы.

PHOTOLUMINESCENCE OF CuInS_2 SINGLE CRYSTALS GROWN BY TRAVELING HEATER AND CHEMICAL VAPOR TRANSPORT METHODS

A. V. Mudryi^{a*}, A. V. Karotki^a, M. V. Yakushev^b, and R. Martin^b (Scientific-Practical Material Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, 19 P. Brovka Str., Minsk, 220072, Belarus; e-mail: mudryi@ifftp.bas-net.by; ^b Strathclyde University, Glasgow, UK)

Эксперимент. Высококачественные монокристаллы CuInS_2 выращены методом направленной кристаллизации при наличии градиента температуры с использованием индия в качестве растворителя (метод ТНМ) [5], а также из газовой фазы с использованием йода в качестве транспортного агента (метод CVT) [6, 7]. Химический состав элементов в кристаллах определялся методом локального рентгеноспектрального анализа и методом сканирующей оже-электронной спектроскопии. Химический состав (с точностью ± 0.2 ат. %) оказался следующим (ат. %): Cu 24.3, In 25.8, S 49.9 и Cu 24.8, In 25.2, S 50.0 для монокристаллов CuInS_2 , выращенных методами ТНМ и CVT. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались со свежесколотых граней кристаллов CuInS_2 . В качестве источника возбуждения использовался аргоновый лазер мощностью 200 мВт, работающий на $\lambda = 488$ нм. Анализ спектров проводился с помощью дифракционного монохроматора с фокусным расстоянием зеркального объектива $f = 0.6$ м и решеткой 1200 штр/мм. В качестве детектора оптических сигналов применялся фотоумножитель R74004-20 (Hamamatsu, Япония). Сигналы с детектора обрабатывались узкополосным низкочастотным усилителем и преобразовывались на основе метода синхронного детектирования с последующим аналого-цифровым преобразованием в постоянные сигналы. Спектры ФЛ при низких температурах регистрировались при непосредственном погружении исследуемых образцов в охлаждающую жидкость — азот (≈ 78 К) или гелий (4.2 К).

Обсуждение результатов. На рис. 1 представлены спектры ФЛ монокристаллов CuInS_2 , выращенных методами CVT и ТНМ. Спектры зарегистрированы при температурах 4.2, 78 и 300 К со спектральным разрешением 0.2, 0.5 и 1.0 мэВ соответственно. В спектрах ФЛ обоих типов кристаллов при комнатной температуре наблюдается широкая полоса с максимумом в области 1.525 эВ и полушириной ≈ 60 мэВ, обусловленная оптическим переходом зона—зона. При 78 К в спектрах доминирует линия с максимумом 1.537 эВ и полушириной ≈ 8 мэВ, связанная с рекомбинацией свободных A -экситонов в основном состоянии ($n = 1$). Низкоэнергетический перегиб в области 1.532 эВ на контуре линии свободных экситонов относится к линии 2 связанных экситонов в соответствии с обозначениями [8—10]. Менее интенсивная высокоэнергетическая линия, отстоящая на 15.7—16.2 мэВ от линии свободных A -экситонов, обусловлена рекомбинацией свободных A -экситонов, находящихся в первом ($n = 2$) и втором ($n = 3$) возбужденных состояниях. Соответствующие этим оптическим переходам линии не разрешаются при температуре 78 К. В отличие от [8, 9, 11] предполагается, что высокоэнергетическая линия ФЛ в области 1.552 эВ

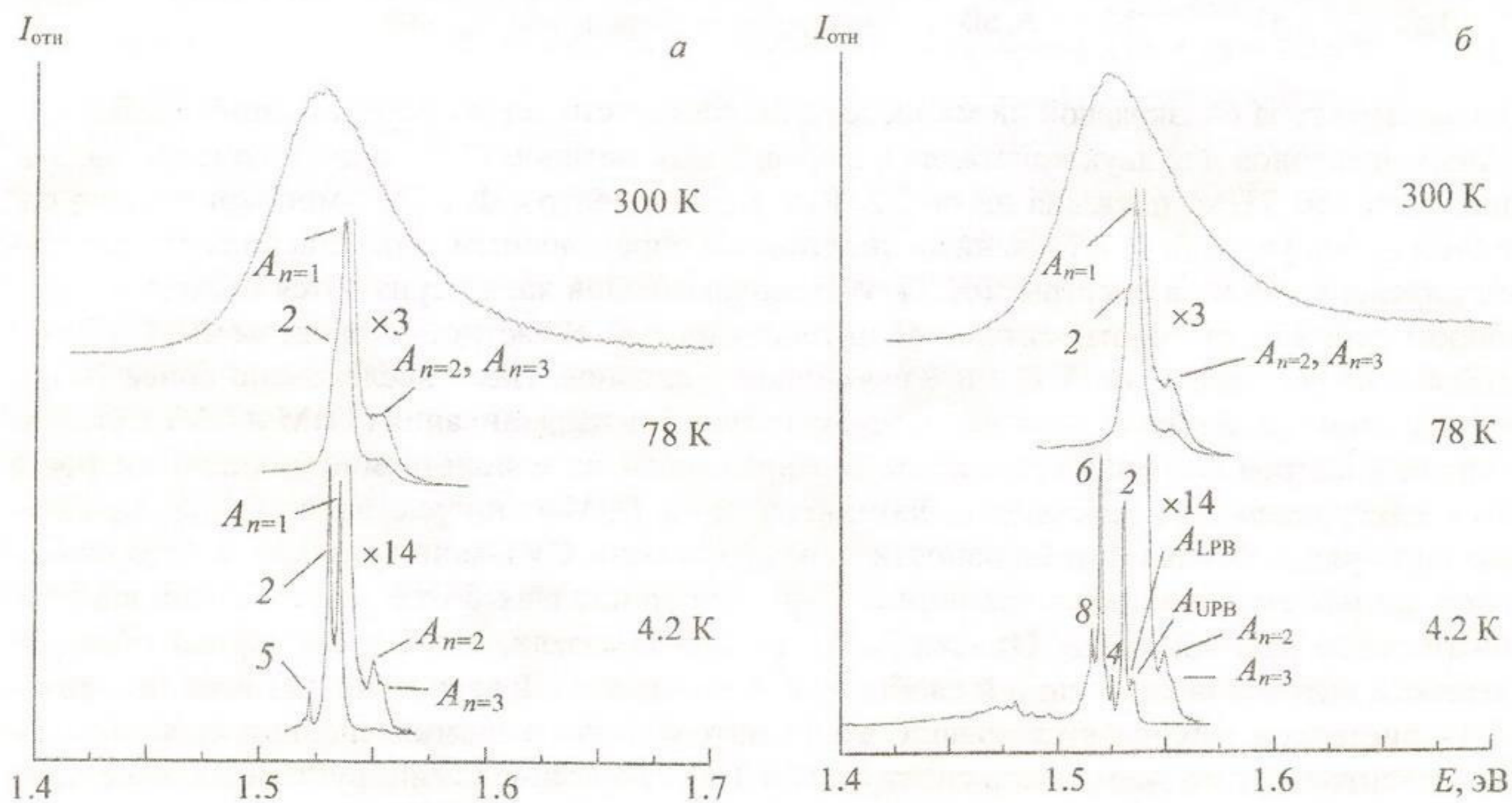
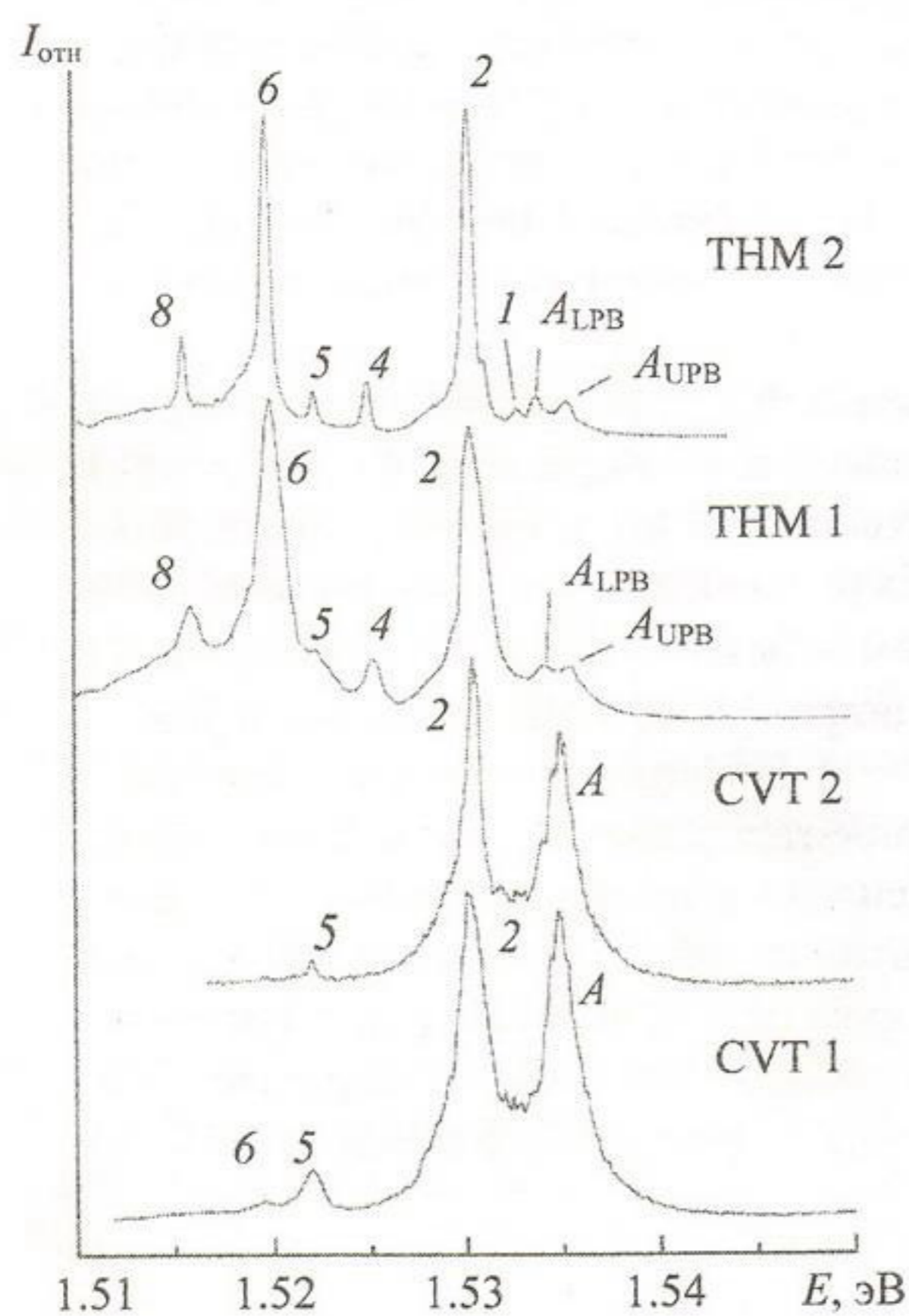


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции монокристаллов CuInS_2 , выращенных методами CVT (а) и ТНМ (б), зарегистрированные при различных температурах

при $T \geq 78$ К обусловлена рекомбинацией через возбужденные состояния $n = 1$ и $n = 2$ свободных A -экситонов, а не излучательной рекомбинацией через вырожденные BC -состояния валентной зоны, возникающие из-за спин-орбитального расщепления [11].

Наиболее отчетливо две линии возбужденных состояний свободных A -экситонов видны в спектрах ФЛ при 4.2 К (рис. 1). Кроме того, при 4.2 К в спектрах ФЛ (в зависимости от типа выращенных монокристаллов) видны те или иные линии связанных экситонов 1, 2, 4, 5, 6 и 8, обозначенные в соответствии с [8—10]. Отметим, что некоторые из этих линий ФЛ были обнаружены в работах [11—14]. Эксперименты для обоих типов кристаллов подтвердили, что линии свободных и связанных экситонов смещаются в высокоэнергетическую область при увеличении температуры от 4.2 до 78 К. В частности, в этом интервале температур линия свободных



A -экситонов смещается на 1.8—2.0 мэВ, что согласуется с данными [8, 9, 11]. Физической причиной увеличения энергии свободных экситонов и, соответственно, ширины запрещенной зоны CuInS_2 в интервале температур 4.2—78 К является аномальная температурная зависимость p — d -гибридизации орбиталей в группе полупроводниковых соединений $A^{\text{I}}B^{\text{III}}C^{\text{IV}}_2$. С повышением температуры от 4.2 К увеличивается межатомное расстояние в кристаллической решетке и уменьшается p — d -гибридизация, что и приводит к увеличению ширины запрещенной зоны некоторых полупроводников со структурой халькопирита, в частности CuInSe_2 , AgGaS_2 , AgGaSe_2 и др. [15, 16]. Отметим, что приблизительно такое же увеличение (≈ 2 мэВ) ширины запрещенной зоны в интервале температур 4.2—78 К найдено нами для соединения CuInSe_2 [17].

Рис. 2. Спектры фотолюминесценции монокристаллов CuInS_2 , выращенных методами CVT и THM; $T = 4.2$ К; спектральное разрешение 0.2 мэВ

Тонкая структура близкраевой люминесценции, соответствующая рекомбинации свободных и связанных экситонов для двух кристаллов, выращенных методом CVT, и двух кристаллов, выращенных методом THM, показана на рис. 2. Как видно, спектры ФЛ CVT-монокристаллов содержат свой набор узких линий связанных экситонов с определенным соотношением их относительных интенсивностей, а спектры ФЛ THM-монокристаллов характеризуются несколько другим набором линий и другой относительной интенсивностью. В частности, спектры ФЛ CVT-монокристаллов не содержат линий 1, 4 и 8 связанных экситонов. Нами исследовано более 20 образцов, полученных каждым из двух используемых методов выращивания (THM и CVT). Основные отличия спектров ФЛ монокристаллов в зависимости от используемой технологии роста сводятся к следующему. Интенсивность люминесценции THM-монокристаллов CuInS_2 приблизительно на порядок больше интенсивности люминесценции CVT-монокристаллов. Это свидетельствует, по нашему мнению, о наличии в CVT-монокристаллах более эффективных каналов безызлучательной рекомбинации. Однако исследования показали, что CVT-материал обладает более высокой интенсивностью линий свободных A -экситонов. Практически для всех исследуемых CVT-кристаллов наблюдается сравнимая по интенсивности люминесценция свободных и связанных экситонов, в то время как в спектрах ФЛ THM-образцов доминирует люминесценция, обусловленная связанными экситонами (линии 2 и 6). Интенсивность линии 6 связанных экситонов всегда мала для CVT-кристаллов, и в спектрах доминируют линия 2 связанных экситонов и линия свободных A -экситонов (рис. 2). Для THM-монокристаллов интенсивность линии свобод-

ных A -экситонов меньше интенсивности линий связанных экситонов. В случае очень высокой интенсивности линии 2 связанных экситонов нам удалось разрешить в спектрах ФЛ тонкую структуру свободных экситонов — линии A_{LPB} 1.5347 эВ и A_{UPB} 1.5362 эВ, связанные с нижней и верхней поляритонными ветвями свободных A -экситонов [8, 13, 18]. Как известно, экситон-фотонное (поляритонное) взаимодействие может быть охарактеризовано продольно-поперечным расщеплением Δ_{LT}^A основного состояния A -экситона, величина которого соответствует максимально наблюдаемому спектральному разделению между двумя линиями поляритонных ветвей A_{LPB} и A_{UPB} . На основании экспериментально наблюдаемого продольно-поперечного расщепления Δ_{LT}^A можно оценить вклад A -экситонов в поляризуемость CuInS_2 с использованием следующего соотношения [19]:

$$\Delta_{\text{LT}}^A = E_T^A \left(\sqrt{1 + \frac{4\pi\alpha_A}{\varepsilon}} - 1 \right) \approx E_T^A \frac{4\pi\alpha_A}{2\varepsilon},$$

где E_T^A — энергетическое положение линии свободных экситонов A_{LPB} , относящихся к нижней поляритонной ветви. Принимая во внимание наблюдаемое расщепление $\Delta_{\text{LT}}^A = 1.5$ мэВ и диэлектрическую проницаемость $\varepsilon = 10.2$ для CuInS_2 , оцененную в [18], находим поляризуемость $4\pi\alpha_A \approx 2 \cdot 10^{-2}$. Полученное в настоящей работе из измерения люминесценции значение поляризуемости хорошо согласуется со значениями, найденными из измерения отражения в области экситонных резонансов для A -экситона ($\sim 10^{-2}$) и BC -экситонов ($\sim 2 \cdot 10^{-2}$) [20]. Отметим, что близкие вклады свободных A -экситонов в поляризуемость найдены для других полупроводниковых соединений со структурой халькопирита: AgGaS_2 $4\pi\alpha_A \approx 1.5 \cdot 10^{-3}$ [21] и CuGaS_2 $4\pi\alpha_A \sim 10^{-2}$ [22]. При этом обращает на себя внимание более высокая поляризуемость в соединениях CuInS_2 по сравнению с полупроводниками $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ — CdS ($4\pi\alpha_A \approx 1.4 \cdot 10^{-3}$), ZnO ($\sim 7.7 \cdot 10^{-3}$) и ZnSe ($\sim 6 \cdot 10^{-3}$), которые являются бинарными аналогами халькопиритных соединений по строению энергетической зонной структуры [22]. Это может быть объяснено более сильным проявлением ионного характера связи в трехкомпонентных соединениях CuInS_2 по сравнению с двухкомпонентными полупроводниками группы $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$.

Полуширина линий свободных A -экситонов в CVT-кристаллах составляла ~ 1.8 мэВ при 4.2 К, что близко к полуширине линий 1.6—1.8 мэВ свободных A -экситонов в спектрах ФЛ ТНМ-кристаллов. Еще одной отличительной особенностью CVT-кристаллов является то, что энергия связи свободных экситонов, оцениваемая нами по энергетическому положению линий основного $A(n=1) = 1.5351$ эВ и первого возбужденного состояния $A(n=2) = 1.5499$ эВ, составляла $E_{\text{ex}} = 4/3 [E_{A(n=2)} - E_{A(n=1)}] = 19.7 \pm 0.5$ мэВ, в то время как для ТНМ-кристаллов энергия связи свободных экситонов была несколько ниже: $E_{\text{ex}} = 18.5 \pm 0.5$ мэВ (рис. 1, см. также [18]). Найденная нами энергия связи свободных экситонов E_{ex} для соединения CuInS_2 соответствует теоретически ожидаемому в рамках водородоподобного приближения значению $E_{\text{ex}} = 13.6\mu/\varepsilon^2 = 18.6$ мэВ, где $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$ — приведенная масса свободного A -экситона с эффективной массой электрона $m_e = 0.16m_0$ и дырки $m_h = 1.3m_0$ [23].

Обращает на себя внимание различие полуширин линий связанных экситонов для разных кристаллов в зависимости от метода выращивания (рис. 2). Так, наименьшая полуширина линий связанных экситонов для кристаллов ТНМ 2 составляет ≈ 0.5 мэВ при 4.2 К, в то время как для образцов ТНМ 1 1.0—1.5 мэВ. Отметим, что образцы ТНМ 1 и ТНМ 2 сколоты от разных частей одного и того же слитка. Аналогичное различие в полуширине линий связанных экситонов наблюдается для CVT-кристаллов, находящихся в разных местах зоны кристаллизации. Так, для кристаллов CVT 2 полуширина линии связанных экситонов ≈ 0.9 мэВ, а для кристалла CVT 1 ≈ 1.7 мэВ. По нашему мнению, различие полуширин линий свободных и связанных экситонов и разброс спектрального положения линий свободных и связанных экситонов от кристалла к кристаллу (исследовано 40 образцов) в пределах 0.3—0.4 мэВ обусловлены различным характером внутренних напряжений CVT- и ТНМ-кристаллов, а также разным набором и концентрацией собственных структурных (ростовых) дефектов, образующихся из-за отклонения состава от стехиометрии. Тем не менее полуширины линий свободных и связанных экситонов при 4.2 К —

наименьшие из известных на сегодняшний день для соединения CuInS_2 , что свидетельствует о высоком качестве выращенных монокристаллов.

Заключение. С использованием люминесценции как неразрушающего метода контроля технологии установлено, что методы направленной кристаллизации и кристаллизации из газовой фазы позволяют выращивать самые высококачественные на сегодняшний день монокристаллы CuInS_2 . Эксперименты показали, что оба типа монокристаллов CuInS_2 характеризуются интенсивной люминесценцией свободных и связанных экситонов в области края собственного поглощения. Установлено, что контроль полуширины линий люминесценции свободных и связанных экситонов при криогенных температурах является эффективным способом оценки качества и структурного совершенства выращенных монокристаллов CuInS_2 . Впервые обнаружены возбужденные состояния свободных A -экситонов в монокристаллах, выращенных из газовой фазы, и проведено прямое определение из этих оптических измерений энергии связи экситонов $E_{\text{ex}} \sim 19.7 \pm 0.5$ мэВ, что ранее было сделано для кристаллов, выращенных методом направленной кристаллизации [18].

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф07МС-28) и EPSSRC (проект EP/E026451/1).

- [1] R.Scheer, T.Walter, H.W.Schoock, M.L.Fearheiley, H.J.Lewerenz. *Appl. Phys. Lett.*, **63** (1993) 3294—3296
- [2] K.Siemer, J.Klaer, I.Luck, J.Bruns, R.Klenk, D.Bräunig. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **67** (2001) 159—166
- [3] R.Klenk, J.Klaer, R.Scheer, M.Ch.Lux-Steiner, I.Luck, N.Meyer, U.Rühle. *Thin Solid Films*, **480/481** (2005) 509—514
- [4] J.Klaer, J.Bruns, R.Henninger, K.Siemer, R.Klenk, K.Ellmer, J.Braunig. *Semicond. Sci. Technol.*, **13** (1998) 1456—1458
- [5] H.J.Hsu, M.H.Yang, R.S.Tang, T.M.Hsu, H.L.Hwang. *J. Cryst. Growth*, **70** (1984) 427—432
- [6] H.L.Hwang, C.Y.Sun, C.Y.Leu, C.L.Cheng, C.C.Tu. *Rev. Phys. Appl.*, **13** (1978) 745—751
- [7] H.W.Spiess, U.Haeberlen, G.Brandt, A.Bauber, I.Schneider. *Phys. Status Solidi (b)*, **62** (1974) 183—192
- [8] M.V.Yakushev, A.V.Mudryi, Y.Feofanov, A.V.Ivaniukovich, I.V.Viktorov. *Thin Solid Films*, **511-512** (2006) 130—134
- [9] M.V.Yakushev, A.V.Mudryi, I.V.Viktorov, J.Krustok, E.Mellikov. *Appl. Phys. Lett.*, **88** (2006) 011922-1—011922-3
- [10] А.В.Мудрый, А.В.Иванюкович, М.В.Якушев, Р.Мартин, А.Саад. *Журн. прикл. спектр.*, **74**, № 3 (2007) 373—377
- [11] J.M.Binsma, L.J.Giling, J.Bloem. *J. Lumin.*, **27** (1982) 55—72
- [12] B.Tell, J.L.Shay, H.M.Kasper. *Phys. Rev. B*, **4** (1974) 2463—2471
- [13] K.Yoshino, T.Ikari, S.Shirakata, H.Miyake, K.Hiramatsu. *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 742—744
- [14] K.Wakita, G.Hu, N.Nakayama, D.Shoji. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** (2002) 3356—3357
- [15] P.W.Yu. *J. Appl. Phys.*, **47** (1975) 677—684
- [16] N.Yamamoto, H.Horinaka, T.Miyauchi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **18** (1979) 255—259
- [17] A.V.Mudryi, M.V.Yakushev, R.D.Tomlinson, I.V.Bodnar, I.A.Viktorov, V.F.Gremenok, A.E.Hill, R.D.Pilkington. *Appl. Phys. Lett.*, **72** (2000) 2542—2544
- [18] M.V.Yakushev, R.W.Martin, A.V.Mudryi, A.V.Ivaniukovich. *Appl. Phys. Lett.*, **92** (2008) 111908-1—111908-3
- [19] F.Askary, P.Y.Yu. *Solid State Commun.*, **47** (1983) 241—246
- [20] J.L.Shay, B.Tell, H.M.Kasper, L.M.Shiavone. *Phys. Rev. B*, **5** (1972) 5003—5005
- [21] B.Tell, J.L.Shay, H.M.Kasper. *Phys. Rev. B*, **6** (1972) 3008—3012
- [22] J.L.Shay, J.H.Wernik. *Ternary and Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Application*, Oxford, Pergamon Press (1975)
- [23] D.C.Look, J.C.Manthuruthil. *J. Phys. Chem. Sol.*, **37** (1976) 173—180