

О РОЛИ СОБСТВЕННЫХ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ПРОЦЕССЕ РЕКОМБИНАЦИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В

 $Cu_3Ga_5Se_9$

А.Г.ГУСЕЙНОВ, Р.М.МАМЕДОВ

Бакинский Государственный Университет
inaupe@yahoo.com

Исследованы спектры катодо- и фотолюминесценции монокристалла $Cu_3Ga_5Se_9$ при разных уровнях возбуждения и температурах. Установлено, что излучательная рекомбинация неравновесных носителей заряда в основном происходит через примесные уровни, обусловленные анион-катионными вакансиями кристаллической решетки. Концентрациями этих вакансий можно управлять, путем последовательного термического и лазерного отжига.

Сложное полупроводниковое соединение $Cu_3Ga_5Se_9$ обладает рядом важных свойств, представляющих большой практический интерес. При 100 К монокристаллические образцы этого соединения почти не обладают фоточувствительностью и с увеличением температуры до 400 К, фоточувствительность их неуклонно возрастает. В области высокой температуры, на люкс-амперных характеристиках кристалла, область насыщения фототока не наблюдается, а время жизни неравновесных носителей составляет $\sim 10^{-7}$ с. Учитывая вышеизложенные свойства монокристалла $Cu_3Ga_5Se_9$, мы имели возможность изготовить на их основе фотоприемники концентрированного электромагнитного излучения [1].

С целью изучения механизма генерации и рекомбинации неравновесных носителей заряда в $Cu_3Ga_5Se_9$, нами исследованы спектры катодо- и фотолюминесценции при разных температурах и уровнях возбуждения кристалла. При этом образцы подвергались термическому и лазерному отжигу.

Облучение кристаллов ускоренными потоками электронов является эффективным методом исследования однородности вещества и энергетической структуры, при наличии в них излучательных рекомбинационных процессов [2]. Если облученный кристалл излучает электромагнитную волну видимого диапазона, то, переместив электронный луч по всей поверхности кристалла, можно определить его однородность по составу вещества. Подобные опыты проведены нами на монокристаллических слитках $Cu_3Ga_5Se_9$. Установлено, что слитки по всей длине имеют однородный состав. Однако, при наличии легколетучего компонента в стехиометрическом составе вещества, в процессе выращивания монокристаллов, несомненно, возникают анионно-катионные вакансии в кристаллической структуре, которые проявляются в виде точечных де-

фектов. В свою очередь, эти дефекты изучаются при помощи анализа спектров поглощения и излучения вещества при различных условиях.

Типичные спектры катодолюминесценции монокристаллов $Cu_3Ga_5Se_9$ представлены на рисунке 1. Как видно, спектры состоят из двух полос. При 4,2 К (кривая 1) максимум первой полосы находится при 1,557 эВ, а второй полосы при 1,74 эВ. С увеличением температуры до 77 (кривая 2) К, максимум первой полосы незначительно смещается в область энергий (1,582 эВ), а максимум второй полосы не смещается. Подобное смещение максимума первой полосы присуще полосе, обусловленной связанными экситонами, созданными катион-анионными вакансиями в кристалле. Обоснование этого объяснения исходит из того, что при увеличении времени возбуждения, пик первой полосы люминесценции смещается в сторону больших энергий. При этом электроны из акцепторных уровней, больше перебрасываются в зону проводимости и энергетический зазор между донорными и акцепторными уровнями увеличивается. В свою очередь, электроны из валентной зоны рекомбинируют с донорами акцепторного уровня, в результате чего на спектре наблюдается еще одна полоса с энергией 1,665. Следовательно, рекомбинация части неравновесных электронов, происходит следующим образом: 1. Неизлучательный переход из зоны проводимости на донорный уровень, обусловленный вакансией селена (0,12 эВ). 2. Излучательный переход из донорного уровня на акцепторный уровень, обусловленный катионными вакансиями (1,55 эВ). 3. Захват дырки валентной зоны акцепторными уровнями.

Вторая полоса излучения характеризует межзонный переход электронов и энергия, соответствующая максимуму этой полосы (1,74 эВ) выражает ширину запрещенной зоны $Cu_3Ga_5Se_9$. Это значение находится в полном согласии со значением ширины запрещенной зоны, найденной из измерения фотопроводимости и диффузионного отражения.

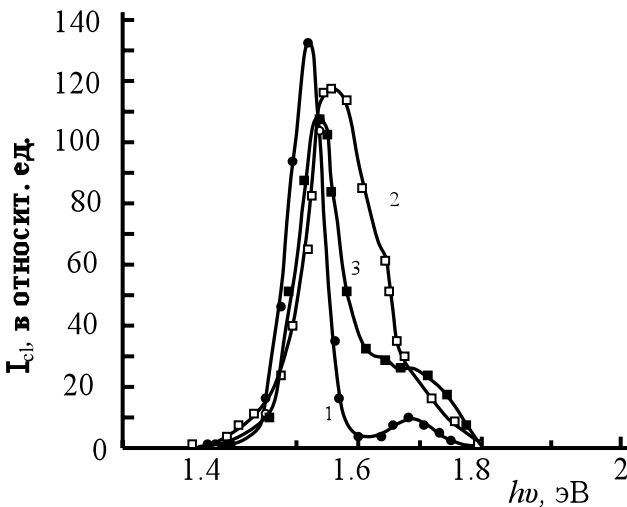


Рис.1. Спектры катодолюминесценции монокристалла $Cu_3Ga_5Se_9$ при 4,2 К (1) и 77 К (2, 3).

Таким образом, видно, что анион-катионные вакансии в кристаллической решетке, являющиеся точечными дефектами, играют важную роль в рекомбинационном процессе неравновесных носителей заряда. Подробные данные об этом представляют результаты исследования фотолюминесценции в $Cu_3Ga_5Se_9$.

В качестве возбудителя кристалла использован луч твердотельного лазера при частоте модуляции интенсивности излучения 8,4 кГц, средней мощности 2 Вт и длины волны света 0,53 мкм.

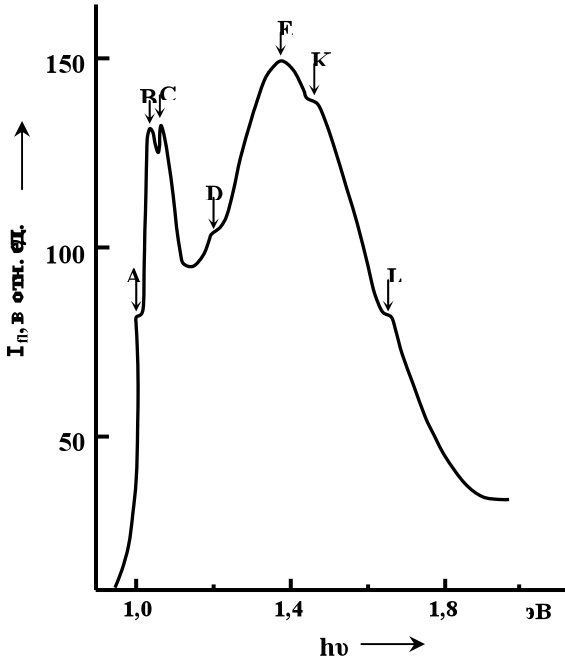


Рис.2. Спектральная зависимость интенсивности фотолюминесценции монокристалла $Cu_3Ga_5Se_9$ при температуре 85 К.

Фотолюминесценция монокристаллических образцов, полученных методом медленного охлаждения расплава, исследована на естественных гранях кристалла, образованных в процессе выращивания. На рис. 2 представлена типичная спектральная зависимость интенсивности фотолюминесценции монокристалла $Cu_3Ga_5Se_9$, при температуре 85 К. Спектр охватывает область энергии электромагнитных излучений – 0,95÷2 эВ. На спектре можно выделить семь характерных полос, которые относятся к электронным переходам типа зона – примесь и зона – зона. В интервале 1÷1,23 эВ расположились четыре полосы излучения, из них более четко выделяются полосы «В» и «С» и максимумы полос излучения находятся при 1,047 и 1,069 эВ. Наиболее интенсивная полоса излучения выражена пиком «Е» (при 1,39 эВ), следующая за ней полоса «К», характеризуется излучательным переходом с энергией 1,47 эВ. Учитывая, что ширина запрещенной зоны кристалла $Cu_3Ga_5Se_9$, при 300 К, равна 1,74 эВ, то можно предположить, что полоса «L» относится к межзонному электронному излучательному переходу. С увеличением температуры до температуры 310 К, интен-

сивность всех полос излучения увеличивается (рис. 3). При этом более сильно растет интенсивность полосы «А» и она становится самым ярким среди остальных полос. Максимумы трех полос – «А», «В», и «С» с ростом температуры смещаются в сторону меньших энергий. Подобные смещения характерны рекомбинационному переходу зона проводимости – акцепторный уровень или донорный уровень – валентная зона. По другому ведут себя полосы «D», «E», «K» и «L». С ростом температуры их максимумы смещаются в сторону высоких энергий. Кроме этих полос, мы также наблюдаем возникновение еще одной полосы – «M». Описанные полосы – «D», «E», «K» и «M» с увеличением температуры ведут себя как полосы излучений донорно-акцепторных пар. Выше 310 К интенсивность полос излучений постепенно уменьшается с ростом температуры.

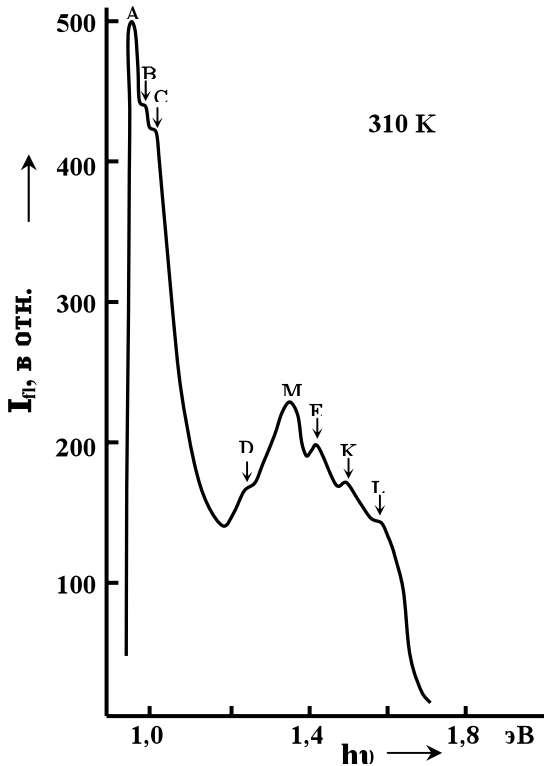


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции монокристалла $Cu_3Ga_5Se_9$ при 310 К.

В процессе получения тонких пленок соединения $Cu_3Ga_5Se_9$, вероятность образования донорно-акцепторных вакансий, сильно возрастает. Поэтому рекомбинационные излучения в тонких пленках могут дать больше информации о механизме рекомбинации неравновесных носителей заряда. Спектры фотолюминесценции пленок $Cu_3Ga_5Se_9$ при температурах 365 (кривая 1) и 402 К (кривая 2), представлены на рис. 4. На этом рисунке мы видим, что полосы излучений «D», «E», «K» и «M» с ростом температуры в области выше 310 К, почти не смещаются, однако эти полосы погашаются более сильно, чем полосы «А», «В» и «С». Тем самым можно с уверенностью подтвердить ту мысль, что излучения в

интервале энергий 0,9÷1,5 эВ, являются следствием рекомбинации донорно-акцепторной пары. Поскольку в результате процесса рекомбинации нейтральная донорно-акцепторная пара превращается в ионизованную, то в выражение для энергии излучаемого фотона входят кулоновская потенциальная энергия пары. Если донор и акцептор разделены расстоянием r , которое велико по сравнению с боровским радиусом, и если считать, что фононы не участвуют в процессе рекомбинации, то энергия излучаемого кванта выражается формулой:

$$h\nu(r) = \Delta E_g - (E_A - E_D) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r},$$

где E_A и E_D – энергетическая глубина залегания акцепторного и донорного уровня, r – расстояние между донорным и акцепторным центрами.

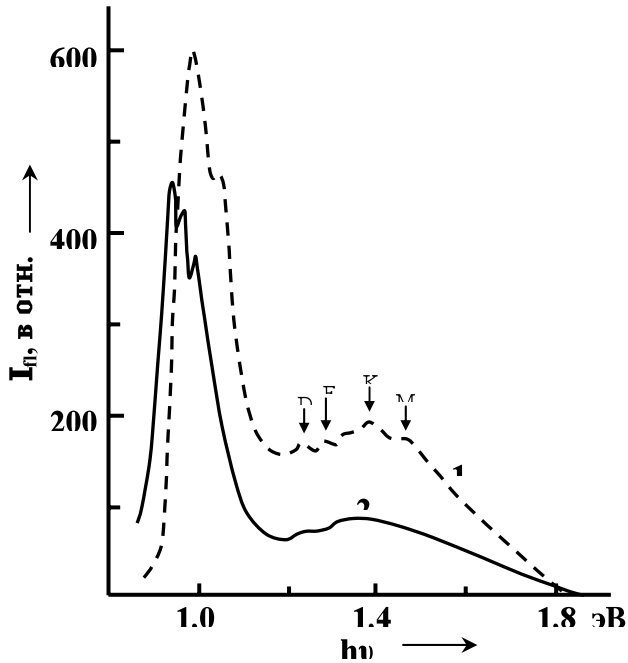


Рис. 4. Спектры фотolumинесценции тонкой пленки соединения $Cu_3Ga_5Se_9$ при 365 К (1) и 402 К (2).

При малых r в спектре можно наблюдать отдельные линии, но при увеличении r , расстояние между линиями уменьшается в соответствии с вышеприведенной формулой и они сливаются в широкую полосу.

Вероятность перехода между атомами $W(r)$ данной пары пропорциональна интегралу перекрытия двух примесных волновых функций, который меняется в зависимости от r согласно следующей формуле:

$$W(r) = W(0) \exp\left(-\frac{r}{R_\alpha}\right),$$

где $W(0)$ и R_α – константы. Когда одна частица гораздо сильнее связана, чем другая, R_α представляет собой половину эффективного боровского радиуса сла-

босвязанного состояния.

Полагая, что $E_A = 0,31$ эВ; $E_D = 0,12$ эВ и $\varepsilon = 8$, для полосы излучения E , максимум интенсивности излучения $h\nu_m(r) = 1,42$ эВ, то находим $r = 2$ нм при кулоновской поправке 90 мэВ.

В работе [3] было показано, что при высокой температуре ($T > 400$ °С) и облучении мощным лазерным излучением с длиной волны 0,535 мкм монокристаллического $Cu_3Ga_5Se_9$, выращенного методом медленного охлаждения расплава, происходит лазерный отжиг. В результате отжига частично компенсируется вакансия анионного узла решетки. В этом направлении проведены следующие эксперименты: Снимали спектр фотolumинесценции при 350 °С, который представлен на рисунке 5 (кривая 1). Как видно, в длинноволновой области спектра наблюдаются две полосы излучения, а в коротковолновой области один пологий максимум при 1,4 эВ.

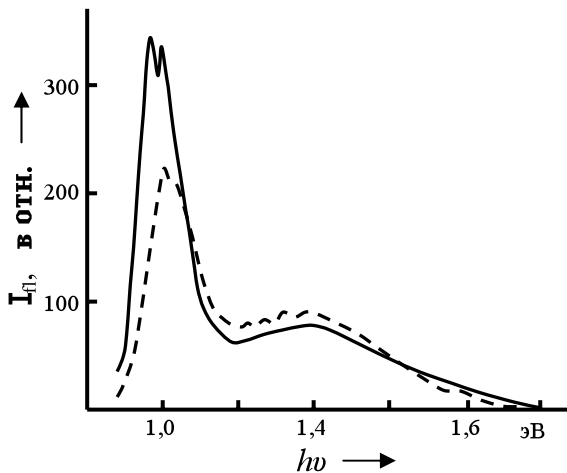


Рис. 5. Спектры фотolumинесценции монокристаллического $Cu_3Ga_5Se_9$ при 350 К, выращенного методом медленного охлаждения и подвергнутого лазерному отжигу.

Затем при данной температуре, среднюю мощность лазерного излучения увеличили до 4 Вт и при этом температура кристалла повысилась до 410 °С. В таком режиме возбуждения кристалла происходил лазерный отжиг в течение 15 минут. После этого опять была уменьшена средняя мощность лазерного излучения до 2 Вт и, следовательно, уменьшена температура кристалла до прежнего значения 350 °С. В таком стабильном режиме повторно снят спектр фотolumинесценции (кривая 2). После отжига монокристаллического $Cu_3Ga_5Se_9$, произошли следующие изменения: появились пики на спектре в интервале 1,2÷1,55 эВ и интенсивности этих полос увеличились. Однако, интенсивность полосы излучений в интервале 0,9÷1,1 эВ уменьшилась, следовательно, уменьшается концентрация центров люминесценции на глубине залегания, попадающие на этот интервал энергии.

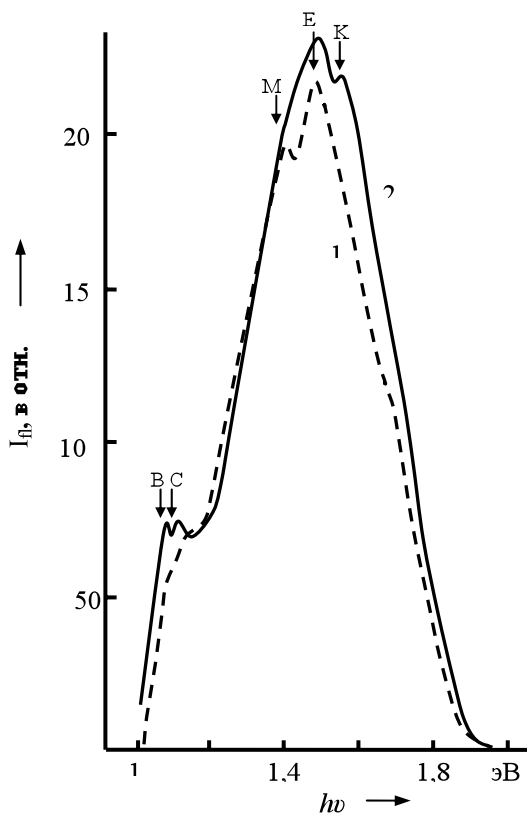


Рис. 6. Спектры фотолуминесценции монокристаллического $Cu_3Ga_5Se_9$ при 85 К, выращенного методом медленного охлаждения и подвергнутого лазерному отжигу.

В [4] показано, что при термическом отжиге образцов $Cu_3Ga_5Se_9$ в парах селена, атомы селена занимают анионные узлы и междуузлия в кристаллической структуре. Последующим лазерным отжигом избыточные атомы в междуузлиях, возможно, перевести на оставшиеся вакансии. Эти версии полностью подтверждаются в наших результатах. Под действием лазерного излучения наиболее подвижные и ионизированные атомы меди переходят в вакантные узлы селена. С другой стороны избыточные атомы селена могут перейти либо на вакантные узлы селена, либо меди. Однако второй случай более выгоден, чем первый, т.к. в тетраэдрическом расположении атомов кристалла, атомы меди находятся на поверхности тетраэдра, однако, атомы селена, расположены в основном внутри тетраэдра. Избыточному атому селена, имеющему больший радиус, чем анион, естественно выгодно занимать анионный вакантный узел. При каждом перемещении атомов сразу создается условие образования одной электронно-дырочной пары за счет акцепторно-донорного взаимодействия.

Спектры фотолуминесценции образца $Cu_3Ga_5Se_9$, при температуре 85 К, подвергнутого лазерному отжигу, показаны на рисунке 6. Кривая 1 снята при возбуждении кристалла лазерным излучением 0,8 Вт, а кривая 2 при 2 Вт. Све-

тимость кристалла при обоих уровнях возбуждения почти одинакова, несмотря на то, что средняя мощность излучения в этих случаях отличается почти в 2,5 раза.

Полосы излучений «В» и «С» хорошо различимы при больших уровнях возбуждения. Однако, «Е» и «М» разделяются при относительно слабой мощности. С увеличением уровня возбуждения, максимумы полос излучений «М», «Е» и «К» смещаются в область высоких энергий. Таким образом, характер смещений максимумов полосы излучений с изменением температуры и уровнем возбуждения кристаллов, а также слабая зависимость интенсивности люминесценции от температуры, в области высоких уровней возбуждения, свидетельствует о том, что полосы излучений «М», «Е» и «К» обусловлены рекомбинацией донорно-акцепторных пар, созданных анион-катионными вакансиями.

Сравнение спектров излучений кристаллов, при 85 К, до и после лазерного отжига показывает, что интенсивности люминесценции в полосах «А», «В» и «С», после лазерного отжига ослабевают, а в полосах «М», «Е», «К» и «L» усиливаются. Следовательно, полосы излучений «А», «В» и «С» обусловлены избыточными атомами, а полосы «М», «Е» и «К» катион-анионными вакансиями кристаллической решетки. Таким образом, предположение о том, что часть катионов и избыточных атомов селена, под действием мощного лазерного излучения, занимают вакантные анионные узлы решетки, еще раз оправдывается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М. Фотоприемники концентрированного излучения $Cu_3Ga_5Se_9$ / XVIII Международная научно-техническая конференция по фотоэлектронике и приборам ночного видения. Тезисы докладов, М.: 2004, с. 145-146.
2. Петров В.И., Чукичев М.В., Исаков Д.В., Вилсон Дж., Полвард Н. Катодолюминесцентный анализ алмазных пленок, выращенных методом химического осаждения из газовой фазы. // Поверхность, 2004, в.3, с. 57 – 64.
3. Минъжуурйин Цэрэнчимед. Электрооптические свойства монокристаллов $Cu_3Ga_5Se_9$: Автореф. дис... канд. физ.-мат. наук, Баку: 1987, 24 с.
4. Салманов В.М., Кязымзаде А.Г., Гусейнов А.Г., Тагиров В.И., Заак Хосин, Деббаш Джамал. Фотоэлектрические и люминесцентные свойства монокристаллов $Cu_3Ga_5Se_9$ при высоких уровнях возбуждения. // ДАН Аз. ССР, 1989, № 9, с. 181 – 186.

$Cu_3Ga_5Se_9$ KRİSTALINDA QEYRİ-TARAZLIQLI YÜKDAŞIYICILARIN REKOMBİNASIYA PROSESİNDƏ NÖQTƏVİ MƏXSUSİ DEFEKTLƏRİN ROLU

Ə.H.HÜSEYNOV, R.M.MƏMMƏDOV

XÜLASƏ

$Cu_3Ga_5Se_9$ monokristallarında katodo- və fotoluminessensiya spektrləri müxtəlif həyəcanlaşma səviyyəsində və temperaturalarda tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, qeyri-tarazlıqda olan yükdaşıyıcıların şüalandırıcı rekombinasiyası əsasən kristaldakı anion-kation vakansiyasının yaratmış olduğu aşqar səviyyələr vasitəsilə baş verir. Bu vakansiyaların konsentrasiyasını idarə olunan tərzdə ardıcıl olaraq monokristalın termik və lazer aşılınması ilə dəyişmək olur.

**ABOUT THE ROLE OF INTRINSIC POINT DEFECTS IN PROCESSES OF
RECOMBINATION OF THE INSTABLE CHARGES IN $Cu_3Ga_5Se_9$**

A.H.HUSEYNOV, R.M.MAMMADOV

SUMMARY

The spectrum of cathode- and photoluminescence in single crystals of $Cu_3Ga_5Se_9$ have been investigated at several levels of irradiation and temperature. It is established that, the radioactive recombination of the instable charges takes place mainly at impurity levels connected with the anion-kation vacancies of the crystal lattice. The concentration of these vacancies can be regulated by thermal and laser treatments of single crystals.