

## ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$

Д.А.ТАЛЫБОВА

Азербайджанский Государственный Медицинский Университет

370022, г.Баку, ул. Бакиханова, 23

Исследованы люминесцентные свойства монокристаллов  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$ , при разных уровнях оптического возбуждения и температурах. Установлено, что при температуре 300 К наблюдается экситонный пик с  $h\nu_{\text{max}}=1,065$  эВ и излучение  $h\nu_{\text{max}}=1,14$  эВ соответствует межзонному оптическому переходу.

Устойчивые тройные полупроводниковые соединения квазибинарной системы  $\text{A}_2\text{C}^{\text{VI}}-\text{B}_2\text{C}_3^{\text{VI}}$  обладают некоторыми особыми свойствами [1, 2]. В качестве примера можно показать: обладание коэффициентом поглощения  $\text{CuInSe}_2$  большого значения в области фундаментального поглощения [3], независимость ширины запрещенной зоны от температуры в широкой области температур в ряде соединений [4].

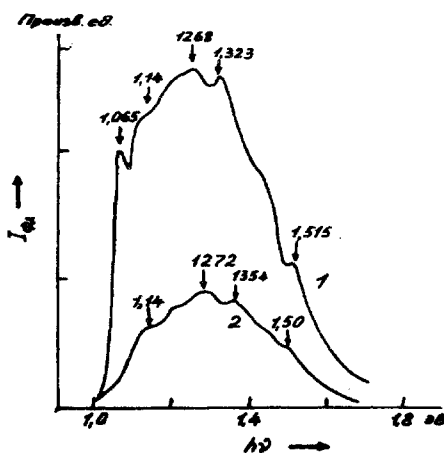


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции кристалла  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$  при 300 К.

Важным прикладным аспектом является удачное сочетание совокупности оптических и электронных свойств тройных материалов, имеющих р-тип проводимости, которые могут быть эффективно использованы в гетеропереходах широкозонных соединений ( $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdSe}$ ) п-типа. Исходя из этого, теоретические и экспериментальные исследования физических свойств устойчивых полупроводниковых соединений системы  $\text{A}_2\text{C}^{\text{VI}}-\text{B}_2\text{C}_3^{\text{VI}}$  представляют большой интерес [5].

Наиболее простым и распространенным методом синтеза сложных полупроводниковых соединений является сплавление исходных компонентов. При синтезе использовались исходные элементы с чистотой не менее, чем 99,99%. Для выращивания монокристаллов  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$ , были использованы методы медленного охлаждения расплава при постоянном градиенте температуры и зонной плавки. Методом рентгенографических исследований установлено, что соединения  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$  имеют гексагональную сингонию [6].

Для установления механизма рекомбинации неравновесных носителей тока необходимо изучить характеры электронных переходов и определить параметры рекомбинационных центров. С этой целью были изучены спектры фотолюминесценции монокристаллов  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$

при разных уровнях оптического возбуждения и температурах [7].

Спектры фотолюминесценции монокристалла  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$  при 300 К, представлены на рис.1. Кривые 1 и 2 представляют собой спектры фотолюминесценции кристалла при возбуждении лучом лазера со средней мощностью 0,8 и 0,26 Вт, соответственно. Как видно, при высоком уровне возбуждения (кривая 1) у длинноволнового края излучения наблюдается экситонный пик с максимумом при 1,065 эВ. Это значение более верно выражает ширину запрещенной зоны  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$  при 300 К, чем значение найденное из спектра поглощения. Полоса излучения около 1,14 эВ соответствует межзонному оптическому переходу. Рекомбинационный механизм для этого перехода является квадратичным. Следующая полоса наиболее интенсивного излучения ( $h\nu_{\text{max}} = 1,268$  эВ), несомненно, относится к рекомбинации неравновесных электронов и дырок, одна из которых находится в подзоне, либо в валентной зоне, либо в зоне проводимости. Учитывая, что с уменьшением уровня возбуждения максимум этой полосы смещается в сторону больших энергий, ( $h\nu=1,272$  эВ) то, очевидно, в рекомбинации участвуют электроны из подзоны зоны проводимости и дырки валентной зоны, т.е. с уменьшением уровня возбуждения в рекомбинационном процессе участвуют фононы с меньшими энергиями. Подобный эффект повторяется и с полосой около 1,323 эВ. Однако, небольшой пик при 1,515 эВ, видимо относится к рекомбинации электронов у дна второго минимума зоны проводимости с дыркой в валентной зоне.

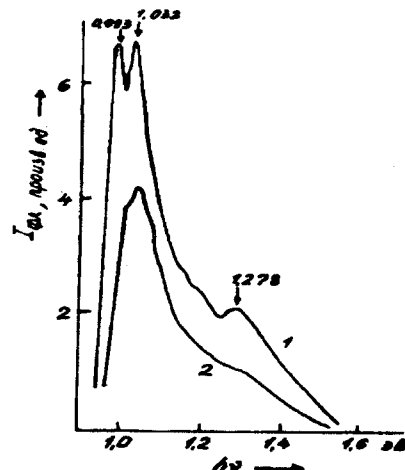


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$  при температурах 160 и 210 К.

При температуре 160 и 210 К и возбуждении образца излучением лазера средней мощности 0,8 Вт спектр

фотолуминесценции имеет форму, представленную на рис.2. Как видно, при 160 К (кривая 1) в области края фундаментального поглощения [8] наблюдается два пика при 0,993 и 1,032 эВ. Третий пик находится при 1,278 эВ. С уменьшением температуры I и III пик исчезают, однако, как видно из рис.1, при комнатной температуре максимальная интенсивность излучения наблюдается около 1,268 эВ. Происхождение первой низкоэнергетической полосы излучения связана с аннигиляцией экситонов, образованных кулоновским взаимодействием локализованных электронов в мелких донорных уровнях и дырок в валентной зоне. Этот вывод исходит от того, что с увеличением температуры максимум полосы излучения смещается в сторону больших энергий, наконец при определенном значении температуры полностью сливается

со второй полосой излучения (случай сливания полос заметен со второй кривой рис.2).

Из сравнения спектров излучения при низких температурах со спектрами при комнатной температуре видно, что полоса излучения около 1,515 эВ с уменьшением температуры исчезает. Учитывая, что это значение больше, чем ширина запрещенной зоны  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$  (1,06 эВ при 300 К), можно предположить, что при низких температурах свободные экситоны переходят в локализованные состояния за счет усиления Оже-рекомбинации электронов, возбужденных лазерным излучением с энергией 2,3 эВ. Тогда горб на спектре полосы излучения в области высоких энергий можно отнести к фоновому повтोरению.

- [1] В.И. Тагиров, Н.Ф. Гахраманов, А.Г. Гусейнов, Ф.М. Алиев. ФТП, 1980, т.14, В.7, с. 1403-1405.
- [2] Ф.М. Алиев. Автореферат канд. диссерт. «Физические свойства новых полупроводниковых соединений  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$  и  $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$ ». Баку, 1987, с. 16.
- [3] А.Ш. Абдинов, Л.Г. Гасанова, В.К. Мамедов. ФТП, 1981, 15, № 11, с. 2245-2247.
- [4] В.М. Кошкин. Укр.Физ. ж., 1964, 9, с.1038-1040.
- [5] В.И. Тагиров, Н.Ф. Гахраманов, Ф.Г. Гусейнов, Ф.М. Алиев, Т.М. Салимова. Новые тройные халькогениды

- $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{Se}_9$  и  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$ . Тез. док. II Всесоюзн. конф. Материаловедение халькогенидных и кислородосодержащих полупроводников. Черновцы. 1986, т. 2, с.201.
- [6] Л.С. Палатник, Ю.Ф. Комник, Е.И. Розачева. "Укр. физ. ж.", 1964, 9, №8, с. 862-866.
- [7] N.M. Gasanly, E.A. Aslanov, A.G. Guseinov, S.El-Hamid. Phys. Stat. Sol. 1980, v.158, p.k. 85-k 88.
- [8] В.Г. Грибковский. Минск. "Наука и техника", 1975, с. 464.

Д.А. Talibova

### $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$ MONOKRİSTALLARININ LÜMİNESSENSİYASI

Müxtəlif temperatur və optik həyəcanlanma səviyyələrində  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$  monokristallarının lüminessent xassələri tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, 300 K temperaturda  $h\nu_{\max}=1,065$  eV səviyyəli eksiton piki müşahidə olunur və  $h\nu_{\max}=1,14$  eV şüalanması zonal ararsı keçidə uyğundur.

Д.А. Talibova

### PHOTOLUMINESCENCE OF SINGLE CRYSTAL $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$

Luminescent properties at different levels of optical excitation and temperatures are investigated. It is established, that at temperature 300 K exciton peak with  $h\nu_{\max}=1,065$  eV is observed and radiation  $h\nu_{\max}=1,14$  eV corresponds to interzonal optical transition.