

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ В CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

А.Н. Георгобиани, А.Н. Грузинцев, И.М. Тигиняну

УДК 621.315.592

Исследованы спектры примесного электропоглощения, фотопроводимости и λ-модулированной люминесценции тиоинданта кадмия. Определено энергетическое положение уровней глубоких центров в запрещенной зоне соединения.

Соединение CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> относится к классу тройных полупроводников A<sup>II</sup>B<sub>2</sub><sup>III</sup>C<sub>4</sub><sup>VI</sup> и имеет решетку шпинели с пространственной группой 0<sub>7</sub><sup>h</sup>. Оно является непрямозонным материалом ( $E_g^i = 2,28$  эВ при 300 К /1/. Минимальный прямой энергетический зазор составляет 2,62 эВ при 300 К /1/. Интерес к данному соединению связан с его интенсивной люминесценцией и высокой фоточувствительностью в видимой области спектра.

Для монокристаллов CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> характерен сложный набор локализованных состояний, что приводит к наличию в оптических спектрах соединения широких бесструктурных полос /2,3/. Для выделения элементарных полос, связанных с отдельными локальными центрами, можно использовать методы модуляционной спектроскопии. В данной работе исследованы глубокие центры в монокристаллах CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> двумя модуляционными методами, а именно, методами примесного электропоглощения (ПЭП) и λ-модулированной фотoluminesценции (λ-ФЛ). С целью сравнения приведены также спектры фотопроводимости (ФП).

Монокристаллы выращивались методом йодидного транспорта и представляют собой темно-красные призмы. Они обладают n-типов проводимости, а удельное темновое сопротивление при 300 К составляет  $10^4 \div 10^5$  Ом/см. Модуляция длины волны излучения ( $\Omega \approx 30$  Гц) осуществлялась с помощью вибрирующего зеркала, вмонтированного внутри монохроматора МДР-3. Регистрацию спектров λ-ФЛ производили на удвоенной частоте модуляции, что позволяло получать сигнал  $I_{2\Omega}$ , пропорциональный второй производной от исходных спектров ФЛ /4/. Спектры ПЭП измерялись методом "сэндвича" /5/, при этом сигнал регистрировался на частоте модулирующего электрического поля.

На рис. 1 показан спектр ПЭП (кривая 1) и типичный спектр ФП (2) ис-

следований образцов при  $T = 80$  К. Четко выделяются пики ПЭП при энергиях 1,38, 1,73, 1,96 и 2,27 эВ. Зависимость интенсивностей данных пиков от величины модулирующего напряжения  $U$  представлена на рис. 2. Резкое возрастание сигнала ПЭП при энергии  $\hbar\omega \geq 2,5$  эВ связано, по-видимому, с началом межзонного поглощения (кривая 1, рис. 1). Спектр ФП (2) состоит из

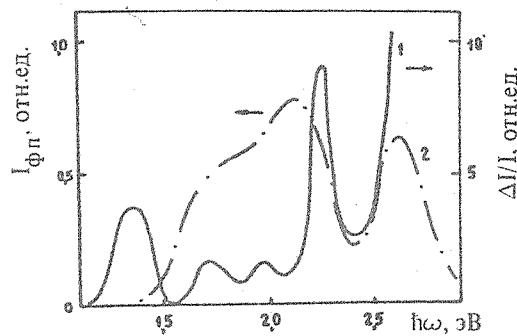


Рис. 1. Спектры ПЭП (1) и ФП (2)  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  при  $T = 80$  К

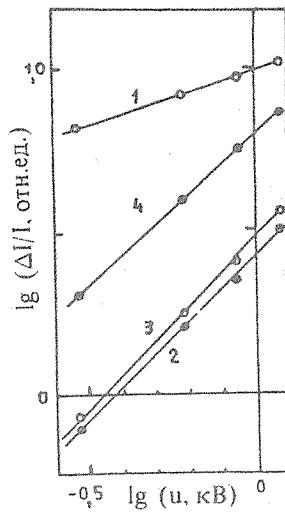


Рис. 2. Зависимости интенсивностей пиков ПЭП при энергии 2,27 эВ (1), 1,96 эВ (2), 1,73 эВ (3) и 1,38 эВ (4) от модулирующего напряжения  $U$ .

двух максимумов при 2,6 и 2,1 эВ и плеча в области 1,7-1,8 эВ. Более детальный анализ кривой ФП монокристаллов  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  позволяет выделить еще максимум при 1,8 эВ /6/. Предполагается, что самый коротковолновый пик ФП при 2,6 эВ обусловлен собственным поглощением /6/. Остальные особенности в спектре обусловлены поглощением света локальными центрами.

Если принять, что определяющий вклад в сигнал ФП исследуемых образцов дают свободные электроны, то сравнение спектров фотопроводимости и примесного электропоглощения (рис. 1) позволяет однозначно определить энергетическое положение локальных центров, участвующих в фотопереходах. В этой связи можно сделать вывод, что пики ПЭП при 2,27, 1,96 и 1,73 эВ вызваны переходами электронов с глубоких центров  $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_3$  /6/ в зону проводимости. Пик при 1,38 эВ, видимо, обусловлен переходами электронов из валентной зоны на локальный центр  $R_4$ , поскольку особенностей в спектре ФП при этих энергиях не наблюдалось.

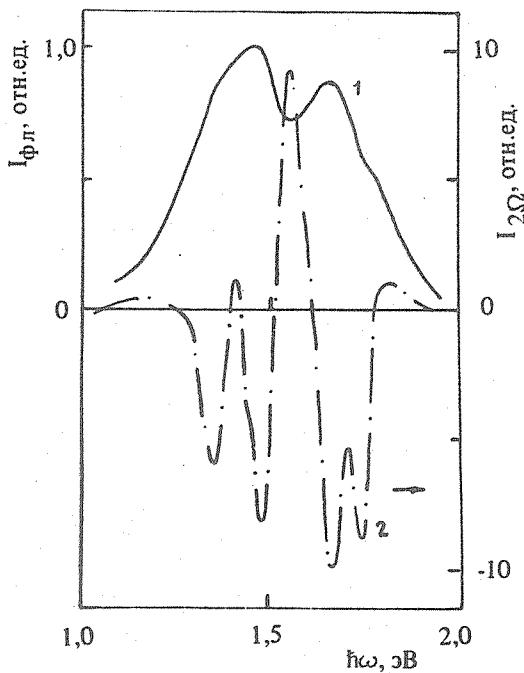


Рис. 3. Спектры ФЛ (1) и  $\lambda$ -ФЛ (2) монокристалла  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  при  $T = 80$  К

На рис. 3 показан спектр ФЛ (кривая 1) и спектр  $\lambda$ -ФЛ (2) CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> при T = 80 К. На кривой  $\lambda$ -ФЛ наблюдаются минимумы при энергиях 1,33, 1,48, 1,66 и 1,75 эВ, соответствующие четырем элементарным полосам ФЛ CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> [6]. Вполне вероятно, что данные полосы люминесценции вызваны рекомбинацией носителей на те же центры R<sub>1</sub> — R<sub>4</sub>, которые обуславливают пики ПЭП.

Таким образом, в запрещенной зоне специально нелегированных монокристаллов CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> имеются по меньшей мере четыре уровня. По данным ПЭП и ФЛ три из них расположены при энергиях 1,73, 1,96 и 2,27 эВ ниже дна зоны проводимости, а четвертый на 1,38 эВ выше потолка валентной зоны. Амплитудная зависимость пиков ПЭП (рис. 2) свидетельствует о том, что самый коротковолновый из них обусловлен оптически разрешенными, а все остальные — оптически запрещенными переходами носителей с локальными уровнями в дальнюю зону [7].

В заключение авторы выражают благодарность В.Е. Тэзлэвану и С.А. Рацееву за предоставление монокристаллов.

Поступила в редакцию 19 апреля 1984 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Nakanishi, Japan J. Appl. Phys., 19, 103 (1980).
2. E. Grilli et al., Phys. Stat. Sol (a), 59, 755 (1980).
3. H. Nakanishi et al., Japan. J. Appl. Phys, 20, 1481 (1981).
4. А.Н. Георгобиани и др., Краткие сообщения по физике ФИАН, № 8, 61 (1981).
5. М. Кардона, Модуляционная спектроскопия, "Мир", М., 1972 г.
6. A.N. Georgobiani et al., Phys. Stat. Sol. (a), to be published.
7. В.С. Виноградов, ФТТ, 15, 395 (1973).