

## АНИЗОТРОПИЯ ОПТИЧЕСКОГО ПРОПУСКАНИЯ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ $ZnIn_2S_4$ и $ZnIn_2S_4:Cu$

*Институт прикладной физики Академии наук Молдовы,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, [shemyakova@yahoo.com](mailto:shemyakova@yahoo.com)*

### Введение

Широкозонное тройное соединение  $ZnIn_2S_4$  кристаллизуется в слоистой гексагонально-ромбодрической структуре, относящейся к пространственной группе  $R3m$  [1, 2]. Материал перспективен для применения в оптоэлектронике. На его основе созданы датчики УФ излучения, электрохимические солнечные ячейки и другие приборы [3, 4]. Недавно описаны рекомбинационные свойства монокристаллов  $ZnIn_2S_4$ , активированных медью большой концентрации [5]. Показано, что примеси меди существенно повышают эффективность излучения в красной области спектра по аналогии с  $ZnSe:Cu$  [6]. Основные оптические свойства специально нелегированных пластинок были изучены и описаны ранее и обобщены в [2]. Слоистая структура и полярность многослойных пакетов должны привести к зависимости физических характеристик материала от кристаллографических направлений. Исходя из этого, можно ожидать ярко выраженную анизотропию физических свойств.

Судя по публикациям, изучение оптической анизотропии привлекает особое внимание ученых. Обзор недавних исследований оптической анизотропии в гетероструктурах с квантовыми ямами, проволоками и точками на основе полупроводников с кубической структурой  $ZnSe/BeTe$  приведен в [7]. Также известно, что в слоистых полупроводниках, например в  $GaSe$ , люминесцентные свойства сильно зависят от структурного разупорядочения слоев решетки [8]. В частности, предполагается, что три полосы в спектре фотолюминесценции  $GaSe$  могут быть связаны с тремя кристаллическими модификациями этого материала [9].

Вышеизложенное указывает на актуальность исследования анизотропии оптического пропускания и фотолюминесценции (ФЛ) в монокристаллах  $ZnIn_2S_4$  с полиморфной структурой. В связи с этим в настоящем сообщении описаны результаты изучения упомянутых спектров специально нелегированных и активированных медью монокристаллов  $ZnIn_2S_4$ .

### Получение образцов и эксперимент

Нелегированные и легированные медью монокристаллы  $ZnIn_2S_4$  вырастили методом химических транспортных реакций с применением йода в качестве переносчика. В исходной загрузке использовали химические элементы марки ОСЧ и вводили сверхстехиометрическую медь из расчета 1,6 ат.%. Технологические режимы были подобраны ранее и обобщены в монографии [2]. Полученные легированные образцы представляли собой пластинки с зеркальной поверхностью более темного цвета по сравнению со специально нелегированными.

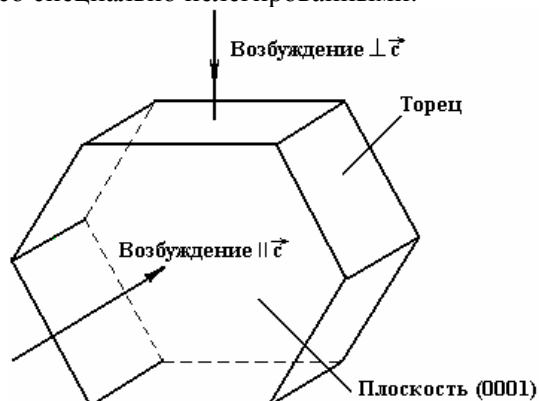


Рис. 1. Геометрия опыта по измерению спектров излучения  $ZnIn_2S_4$

Спектры фотолюминесценции исследовали при возбуждении образцов монохроматическим пучком азотного лазера ЛГИ-21 ( $\lambda = 337,1$  нм). Излучение монокристаллов измеряли с помощью многоканального анализатора ОВА-284 при температуре  $20^\circ C$ . Спектральное разрешение регистрирующе-

щей установки составляет 21 нм. Подробнее методика описана в [10]. В отличие от [5] в данной работе возбуждение осуществляли с грани (0001) или с торца, как схематически показано на рис. 1. Ось С монокристалла перпендикулярна грани (0001). Измерения проводили на пластинках разной толщины (40, 100 и 150 мкм) при комнатной температуре. Измерения спектров оптического пропускания  $T$  осуществляли на этой же установке с применением пленочного поляризатора, расположенного до или после образца.

### Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены спектры ФЛ специально нелегированных образцов  $ZnIn_2S_4$  при комнатной температуре. Они содержат по одной широкой полосе при возбуждении ( $\lambda = 337,1$  нм) торца и грани (0001) с максимумами 668 (кривая 1) и 682 нм (кривая 2) соответственно. Полуширина полосы, измеренной при возбуждении с торца,  $\Delta h\nu = 0,4$  эВ. Анизотропное смещение (АС)  $\Delta\lambda = 14$  нм. По данным рентгенолюминесценции с грани [11] спектр содержит максимум при 775 нм с  $\Delta h\nu = 0,46$  эВ и плато при 710 нм.

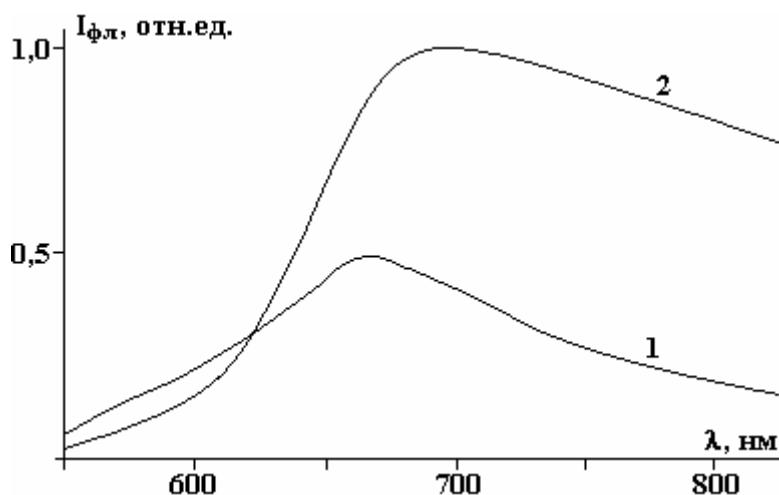


Рис. 2. Спектры излучения монокристаллов  $ZnIn_2S_4$  при комнатной температуре: 1 – возбуждение с торца, 2 – возбуждение с грани (0001); толщина образца  $d = 100$  мкм

На рис. 3 показаны типичные спектральные характеристики ФЛ в монокристаллах  $ZnIn_2S_4$ , легированных медью. При комнатной температуре они содержат по одной широкой полосе с максимумом 673,9 нм при возбуждении с торца и с максимумом 682,6 нм при возбуждении с грани (0001). Анизотропное смещение  $\Delta\lambda$  составляло 8,7 нм. В обоих случаях  $\Delta h\nu = 0,4$  эВ.

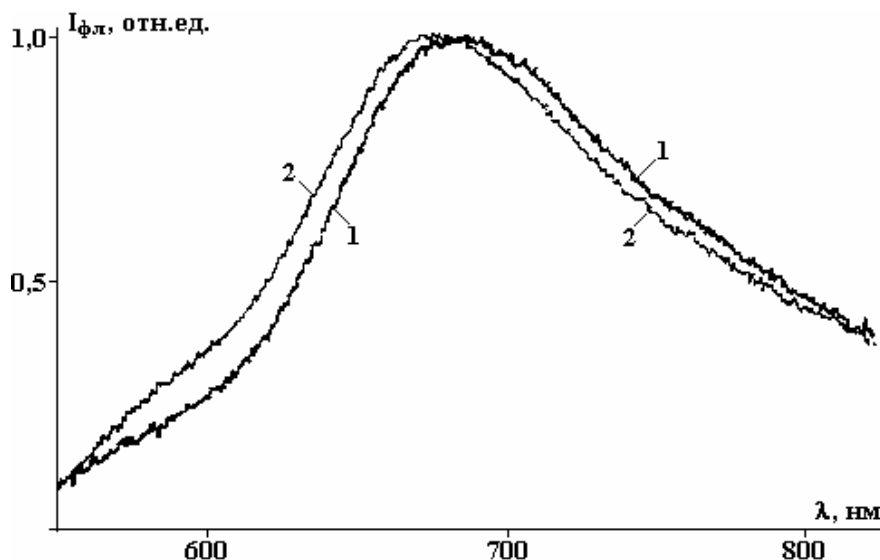


Рис. 3. Спектры ФЛ кристаллов  $ZnIn_2S_4:Cu$  при комнатной температуре: 1 – возбуждение с торца, 2 – возбуждение с грани (0001). Толщина образца  $d = 150$  мкм

На рис. 4 приведены спектры ФЛ тонкого образца. Они содержат по одной широкой полосе с максимумами 677,6 и 691,4 нм при возбуждении с торца и грани (0001) соответственно. Анизотропный сдвиг  $\Delta\lambda$  составлял 13,8 нм;  $\Delta h\nu$  находится в интервале 0,36–0,40 эВ в обоих случаях (рис. 5). Излучение, как было показано ранее [5], связано с донорно-акцепторной рекомбинацией. Роль доноров играют экспоненциально распределенные ловушки вблизи зоны проводимости.

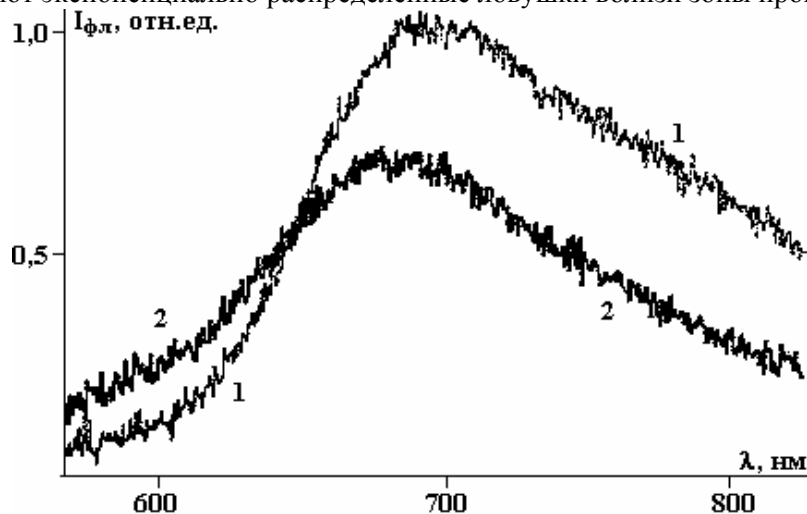


Рис. 4. Спектры ФЛ кристаллов  $ZnIn_2S_4:Cu$  при комнатной температуре: 1 – возбуждение с торца, 2 – возбуждение с грани (0001). Толщина образца  $d = 40$  мкм

Об этом свидетельствует широкополосность спектров ФЛ во всех случаях (см. [5], модель на рис. 5, переход 5). Нами показано, что в однотипном соединении  $ZnGa_2O_4$ , активированном Mn и Yb [12], излучение усиливается при легировании и проявляется в виде узких пиков. ФЛ вызвана внутрицентровыми переходами. Отличие от  $ZnIn_2S_4$ , видимо, обусловлено тем, что материал получали керамическим способом, его шпинельной структурой и легированием другими примесями.

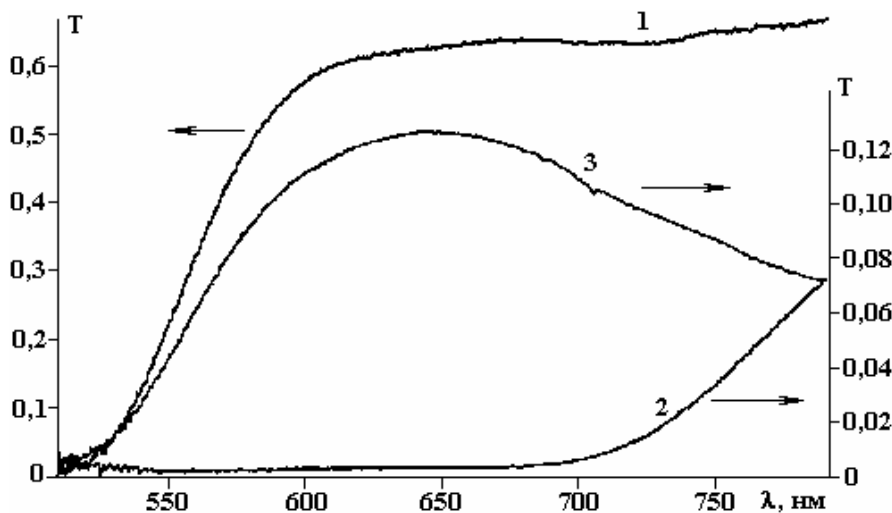


Рис. 5. Спектры оптического пропускания монокристаллов  $ZnIn_2S_4:Cu$  в естественном (1) и поляризованном свете: 2 – поляризатор перед образцом, 3 – поляризатор после образца. Толщина образца  $d = 150$  мкм

Как видно, в монокристаллах  $ZnIn_2S_4$  проявляется существенный эффект анизотропии ФЛ. Как показано в [13], используя легирование (например, Ni), можно сдвигать спектр ФЛ и изменять его интенсивность. Наш технологический метод позволяет выращивать кристаллы с чередованием трех- и однопакетных политипов [2]. Изменение легирования и технологических параметров также позволяет управлять анизотропным сдвигом, что дает основание надеяться на практические применения. Есть и другие возможности сдвигать спектр ФЛ, поскольку известно целое семейство соединений со слоистой структурой, также обладающих политипизмом и интенсивной ФЛ. В частности,

это такие соединения, как  $Zn_2In_2S_5$ ,  $Zn_3In_2S_6$  и  $Zn_5In_2S_8$  [2, 14]. Высокая степень оптической анизотропии, вызванная гофрированной гетерограницей, играет решающую роль при создании вертикальных лазеров со стабильной поляризацией излучения и других приборов [15].

На рис. 5 представлены спектры оптического пропускания ( $T$ ) пластинки  $ZnIn_2S_4:Cu$  толщиной  $d = 150$  мкм. Кривая 1 – это обычная кривая пропускания, на которой наблюдается резкий край роста сигнала от 450 нм с достижением  $\sim 60\%$  в области более 600 нм. Для кривой 2 повышение пропускания начинается при 700 нм и происходит до 800 нм. У кривой 3 начало роста – при 500 нм, и в области 625 нм она достигает максимума, после чего медленно падает до 800 нм. В соответствии с данными оптического поглощения в естественном свете [2] для специально нелегированных образцов в области 445–570 нм (при комнатной температуре) коэффициент поглощения  $\alpha$  экспоненциально зависит от энергии квантов  $h\nu$ . В этой части спектра и происходит рост оптического пропускания. Как видно из рис. 5, поляризация существенно изменяет эффект, что вызвано анизотропией. Так, следует учесть, что введение примеси меди несколько сдвигает спектр поглощения в длинноволновую область.

В работе [16] приведены результаты измерения проводимости вдоль ( $\sigma_{||C}$ ) и перпендикулярно оси  $C$  и ее температурная зависимость в монокристаллах трехпакетного политипа  $ZnIn_2S_4$ . Обнаружена существенная анизотропия  $\sigma_{||C} / \sigma_{\perp C} = 10^3$  при 300 К. При  $T = 50$  К это соотношение составляет  $10^4$ . Одна из возможных интерпретаций анизотропии связана с составом дефектов, что подтверждается результатами их исследования с помощью электронного микроскопа. Мы также разделяем эту точку зрения.

В случае  $ZnIn_2S_4$  резкая анизотропия вызвана сильными ковалентными связями атомов в пределах слоев и слабыми ван-дер-ваальсовыми между слоями. Об этом свидетельствует и анизотропия электрических свойств в интеркалированном магнием  $InSe$  с аналогичной слоистой кристаллической структурой [17].

Недавно опубликованы результаты исследования анизотропии фотопроводимости и ФЛ монокристаллических образцов специально нелегированного и активированного  $Cu$  соединения  $ZnIn_2S_4$  [18]. Показано, что поляризация изменяет и механизм рекомбинации носителей.

Отметим, что соединение  $ZnIn_2S_4$  обладает интенсивной фото-, катодо- и рентгенолюминесценцией, которые подробно изучены при возбуждении одной грани [5, 11]. Анизотропия оптического пропускания и фотолуминесценции в этом материале измерены впервые. На его основе простым способом получена многослойная структура  $ZnO/In_2O_3$ , состоящая из чередующихся ультратонких слоев  $ZnO$  (0001) и  $In_2O_3$  (111) [19]. Уменьшив время или температуру технологического цикла, получили композит  $ZnO/In_2O_3 - ZnIn_2S_4$  [20]. Недавно [21] в однотипном соединении  $CdGa_2S_4:Eu$  исследована ФЛ и определены энергии активации, глубины залегания ловушек и время жизни возбужденного состояния.

### Заключение

Впервые показано наличие существенной анизотропии оптического пропускания и ФЛ монокристаллических пластинок  $ZnIn_2S_4$ , как нелегированных, так и легированных медью. Обнаруженные особенности спектров обусловлены экспоненциальным ростом коэффициента поглощения и оптическими переходами с участием донорных и акцепторных уровней. Выявлена возможность смещать спектр ФЛ в определенном интервале длин волн и изменять его интенсивность путем легирования или изменения режимов роста; при этом происходит чередование трех- и однопакетных политипов в кристалле. Эти факторы дают основание к практическому применению.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Доница Ф.Г., Радауцан С.И., Семилетов С.А., Куоссе Г.А., Мустя И.Б. Кристаллическая структура двухпакетного политипа  $ZnIn_2S_4(II)$  // Кристаллография. 1972. **17**. 13. С. 663–667.
2. Доница Ф.Г., Житарь В.Ф., Радауцан С.И. Полупроводники системы  $ZnS - In_2S_3$ . Кишинев: Штиинца, 1980.
3. Arama E., Ababii I., Zhitar V., Shemyakova T. UV-Detectors based on  $Zn_xIn_2S_{3+x}$  and related compounds // Proc. Int. Semicond. Conf. CAS 2003, Sinaia, Romania, vol. 1, 2003, pp. 147–151.
4. Tsiuleanu I., Simashkevich A., Sprincean A. Formation of double electric layer at  $Zn_mIn_2S_{m+3}$  ( $m = 1, 2, 3$ ) –  $H_2O$  ( $S^2-/S^{2-}_2$ ) interface // Proc. Int. Semicond. Conf. CAS 2001, Sinaia, Romania, vol. 2, 2001, pp. 315–319.

5. Zhitar V., Pavlenko V., Arama E., Shemyakova T. Recombination properties of  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4\text{:Cu}$  single crystals // Proc. Int. Semicond. Conf. CAS 2008, Sinaia, Romania, vol. 2, 2008, pp. 241–244.
6. Болбошенко В.З., Иванова Г.Н., Калмыкова И. и др. Влияние меди на спектры излучения кристаллов  $\text{ZnSe}$  // ФТП. 1990. **24**. С. 1929–1933.
7. Kochereshko V.P., Platonov A.V., Gurevich A.S. Optical anisotropy of cubic crystals, from bulk to quantum dots // J. Lumin., 2007, **125**, 1-2, pp. 33–146.
8. Capozzi V., Montagna M. Optical spectroscopy of extrinsic recombinations in gallium selenide // Phys. Rev. B, 1989, **40**, pp. 3182–3190.
9. Fan Y., Schittkowski T., Bauer M. et al. Confocal photoluminescence studies on GaSe single crystals // J. Lumin., 2002, **98**, pp. 7–13.
10. Днепровский В.С., Добында И.И., Жуков Е.А., Санталов А.Н. Замедление релаксации по уровням энергии размерного квантования в квантовых точках  $\text{CdSe/ZnS}$  с ростом числа возбужденных носителей // ФТТ. 2007. **43**. 4. С. 741–744.
11. Machuga A., Radu R., Pinteau V. et al. X-ray luminescence in  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  and  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$  // Proc. Int. Semicond. Conf. CAS 2007, Sinaia, Romania, vol. 2, 2007, pp. 377–380.
12. Житарь В.Ф., Мунтян С.П., Павленко В.И. Фотолюминесценция  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , активированного Mn, Yb, Sm, Tb // Неорг. мат. 2009. **45**. 3. С. 320–323.
13. Житарь В.Ф., Мачуга А.И., Арама Е.Д. Оптическое поглощение и фотопроводимость монокристаллов  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4\text{:Ni}$  // Неорг. мат., 2002. **38**. С. 662–664.
14. Мачуга А., Житарь В., Мунтян С.П., Арама Е.Д. Выращивание монокристаллов  $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{S}_8$  и их катодолюминесценция // Неорг. мат. 2000. **36**. С. 1418–1420.
15. Ledentsov N.N., Litvinov D., Gerthsen D. et al. Quantum wires and quantum dots on corrugated (311) surfaces: potential applications in optoelectronics // Proc. SPIE, vol. 4656, 2002, pp. 33–42.
16. Anagnostopoulos A.N., Manolikas C., Papadopoulos D., Spyridelis J. Composition faults in  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4(\text{III})$  layered crystals and their influence on the anisotropic conductivity of this compound, phys. stat. sol. (a), 1982, **72**, 2, pp. 731–736.
17. Ковалюк З., Кушир О., Минтянский И. Электрические свойства  $\text{InSe}$ , интеркалированного магнием // Неорг. мат. 2009. **45**. 8. С. 913–917.
18. Житарь В. Ф., Павленко В.И. Анизотропия фотопроводимости и люминесценции монокристаллов  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  и  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4\text{:Cu}$  // Неорг. мат. 2010. **46**. 1. С. 1–4.
19. Володина Г., Житарь В., Мунтян С. и др. Ориентационные соотношения в структуре  $\text{ZnO/In}_2\text{O}_3$  // Неорг. мат. 2007. **43**. 7. С. 814–818.
20. Ursaki V., Tiginyanu I., Burlaku A. et al. Luminescence properties of a  $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$  composite, phys. stat. sol. (c), 2006, **3**, 8, pp. 2754–2757.
21. Тагиев Б.Г., Абушев С.А., Тагиев О.Б. Люминесценция кристаллов  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4\text{:Eu}$  // Журнал прикл. спектр. 2009. **76**. С. 112–116.

Поступила 27.07.10

### Summary

Significant anisotropy of optical transmission associated with exponential increasing of the absorption coefficient and anisotropy of photoluminescence were found in  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  and  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4\text{:Cu}$  single crystals. It was shown that the peculiarities of the investigated photoluminescence spectra are associated with optical transitions involving donor and acceptor levels. The possibility was found to control the spectra shape and intensity using doping and variation of technological parameters that allows to prepare  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  single crystals with alternation of three and one packet polytypes.