

©1994 г.

ВЛИЯНИЕ КОНТРОЛИРУЕМОГО ИЗМЕНЕНИЯ СОБСТВЕННЫХ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ И КИСЛОРОДА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФИДА КАДМИЯ

*Н.К.Морозова, А.В.Морозов, И.А.Каретников, Л.Д.Назарова,
Н.Д.Данилевич*

Московский энергетический институт,
105835, Москва, Россия

(Получена 14 октября 1993 г. Принята к печати 19 ноября 1993 г.)

Изучены оптические свойства монокристаллов с изменением стехиометрии в пределах основной части двусторонней области гомогенности сульфата кадмия. Учтено резкое изменение растворимости кислорода в точке стехиометрии при изменении ансамбля собственных точечных дефектов. Изучены особенности спектра свободных и связанных экситонов. Обнаружена прямая зависимость краевого излучения CdS от концентрации кислорода в узлах решетки. Исследована инфракрасная катодолюминесценция (до 2.7 мкм) и найдены корреляции в поведении полос 2.2 и 1.03 мкм с изменением концентрации вакансий кадмия. Показано, что излучение CdS 700÷720 нм аналогично зеленому «кислородному» свечению ZnS и связано с переходом кислорода в междоузлия при избытке серы. Излучение 600÷630 нм сопоставляется с кислородными парами в ближайших узлах решетки, стабилизированными избыточным кадмием.

Несмотря на то что оптические свойства CdS изучены лучше, чем других соединений $A^{II}B^{VI}$ (см., например, [1-6]), в настоящее время нет данных, позволяющих установить, как эти свойства связаны с существованием двусторонней области гомогенности соединения и с растворимостью кислорода. Проведенные ранее исследования [5-7] зеленой, оранжевой и красной люминесценции «чистого» CdS объясняют природу центров излучения почти исключительно в рамках модели собственных точечных дефектов (СТД). Между тем в составе соединений $A^{II}B^{VI}$ был обнаружен кислород в концентрации $> 10^{18} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [8-10]. В связи с этим представляется необходимым учитывать влияние кислорода на оптические свойства CdS с контролируемым изменением стехиометрии. Такие данные в литературе отсутствуют.

В работе приводятся результаты исследований монокристаллов CdS, выращенных из газовой фазы при 1100 °С с отклонением от стехиометрии ΔC в сторону избытка как кадмия, так и серы, а также монокристаллов стехиометрического состава [11,12]. Диапазон изменения давления паров серы P_{S_2} (до 50 кПа) и кадмия P_{Cd} (до 13 кПа) при

выращивании монокристаллов позволяет получить CdS лишь в центральной (по соотношению кадмия и серы), но наиболее важной части области существования соединения [13-15]. Точке стехиометрии соответствует избыточное давление при росте кристалла $P_{S_2} = 6.9$ кПа или $P_{Cd} = 2.3$ кПа. При бóльших отклонениях от стехиометрии рост кристаллов нарушается и они обычно получаются дефектными. Исследование структуры свидетельствует, что кристаллы формируются в виде блоков [15-17]. Кристаллы с избытком кадмия, CdS·Ca — очень плотные, размер блоков в поперечном к направлению роста [0001] сечении — порядка 150 мкм и более. В таких кристаллах обнаруживались выделения металлического кадмия при охлаждении после выращивания. Для кристаллов с избытком серы, CdS·S, типичны блоки мелкие, ~ 10 мкм, с разориентацией и множественными порами при больших избытках серы. Отметим, что введенные обозначения CdS·Cd и CdS·S характеризуют отклонение состава от стехиометрии в твердой фазе, но не относятся к давлению P_{S_2} или P_{Cd} в процессе выращивания. В кристаллах стехиометрического состава разориентация практически отсутствует, а блоки имеют размеры 50÷100 мкм. Плотность дислокаций, составляющая для исследованных нами кристаллов $10^3 \div 10^4$ см⁻², не связана с ΔC . Присутствие в зоне наблюдения участков монокристаллов или межблочных срастаний нами учитывалось.

Равновесие СТД рассчитано для всей области существования соединения [14]. Содержание кислорода в исследуемых монокристаллах определялось по методике [18].

Спектры катодо- и фотолюминесценции (КЛ и ФЛ) исследовались при 40, 77 и 300 К в спектральном диапазоне 480÷2700 нм с варьированием уровня возбуждения в диапазоне $G = 10^{22} \div 10^{27}$ см⁻³·с⁻¹. Длительность возбуждения КЛ (τ) составляла $\approx 10^{-2}$ с, ФЛ — $\approx 10^{-3}$ с. В растровом электронном микроскопе (РЭМ) изучались спектры микрокатодолюминесценции (МКЛ) при энергии электронов в пучке 15÷45 кэВ, уровнях возбуждения $10^{22} \div 10^{25}$ см⁻³·с⁻¹, $\tau \approx 10^{-2}$ с, в интервале температур 100÷300 К, в режиме сканирования участков 10×10 или 100×100 мкм. Кроме того, с помощью РЭМ контролировались однородность состава и структуры. Низкотемпературные спектры отражения исследовались с использованием спектрографа ИСП-51 при 77 К и фотометрическим методом при 40 К. Электропроводность определялась из гальваномангнитных измерений по методу Ван-дер-Пау и четырехзондовым методом [12]. Фотопроводимость и спектры возбуждения исследовались на отдельных образцах.

1. Кислород в CdS

На рис. 1,а (кривая 1) приведена полученная нами зависимость содержания кислорода [O] в CdS (при температуре роста 1100 °С) от степени изменения стехиометрического состава вещества. На рис. 1,б дана диаграмма равновесия СТД, рассчитанная по схеме Шоттки-Френкеля и представленная для условий охлажденного кристалла. В [14] показано, что диаграмма согласуется со свойствами монокристаллов CdS в обычных условиях эксплуатации.

Сопоставление этих данных свидетельствует о том, что резкое уменьшение концентрации кислорода соответствует точке стехиоме-

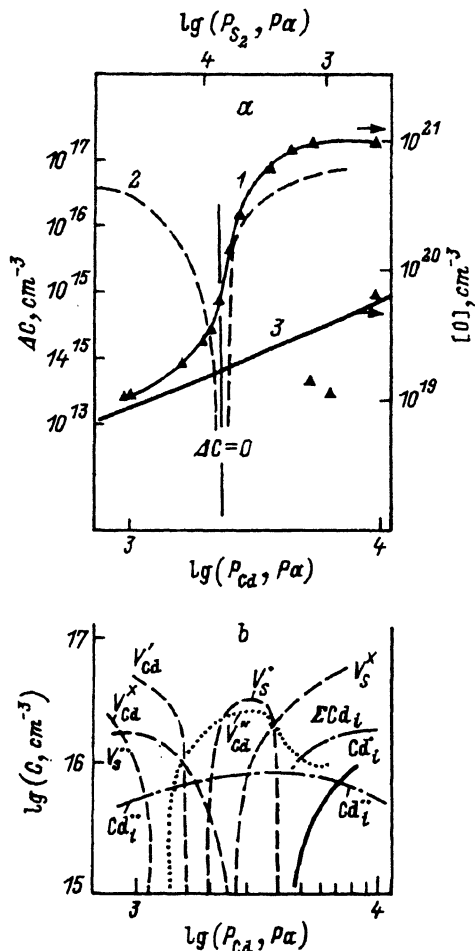


Рис. 1. а — зависимость от условий выращивания содержания кислорода (1), расчетной [14] величины отклонения от стехиометрии (2), предполагаемой фазовой диаграммой [19] растворимости кислорода (3).
 б — распределение по концентрации C различных STD.

три, т.е. $\Delta C = 0$, и связано со сменой характера дефектности (рис. 1, а и б). Расчеты [19] не учитывают этот факт, поэтому они приводят к плавной зависимости $[O] = f(P_{\text{Cd}})$, показанной на рис. 1, а прямой 3. Прямая получена при уровне очистки по кислороду газов до давления $P_{\text{O}_2} = 10^{-6}$ атм.

Результаты по экспериментальному определению содержания кислорода (рис. 1, а, кривая 1) свидетельствуют о том, что растворимость его, по-видимому, следует за изменением содержания вакансий типа V_{S}^{\times} (рис. 1, б). По аналогии с ZnS [19, 20] можно считать, что вблизи точки стехиометрии резко изменяется не только концентрация кислорода, но и тип твердого раствора: от раствора замещения $\text{CdS} \cdot \text{O}_5$ при избытке кадмия к раствору внедрения $\text{CdS} \cdot \text{O}$; при избытке серы.

Предел растворимого кислорода при 1100°C оказался равным 10^{21} см^{-3} . Следует отметить, что данные по растворимости кислорода получены в результате анализа, проведенного на трех параллельных пробах — совершенно однородных прозрачных кусочках, выколотых из центральной части монокристалла. За счет специальной очистки

газов и шихты в CdS·Cd содержание кислорода может быть снижено (на рис. 1,а — экспериментальные точки за пределами кривой 1, характеризующей растворимость кислорода в CdS при 1100 °С).

Поскольку отклонение от стехиометрии приводит к одновременно изменению как концентрации и типа СТД, так и содержания и формы вхождения в решетку кислорода, в большинстве случаев разделить эти эффекты весьма затруднительно.

Ввиду того что интерпретация отдельных полос люминесценции с позиций только СТД встречает значительные трудности, мы попытаемся объяснить поведение их с привлечением полученных ранее результатов из ZnS и ZnSe [9,10]. Модель изоэлектронных центров в данной работе используется лишь для учета многообразия кислородных центров. Рассмотрим изменения оптических свойств (в основном люминесценции) CdS в пределах области гомогенности, соответствующей условиям роста монокристаллов, с учетом наличия кислорода.

2. Краевое зеленое излучение

Закономерность поведения краевого излучения (КИ) при изменении давления P_{Cd} (P_{S_2}) и концентрации кислорода в CdS можно проследить по спектрам (рис. 2, 3) или ходу зависимости интенсивности излучения I_{EE} от P_{Cd} (рис. 4, кривая 1). Характерно, что наблюдается типичные для CdS КИ с основной бесфоновой полосой 514÷517 нм (рис. 2). КИ уменьшается по интенсивности и исчезает при переходе от монокристаллов стехиометрического состава CdS к образцам, выращенным при достаточно больших избыточных давлениях паров серы (> 6.9 кПа), когда, согласно [14,15], возникает отклонение от стехиометрии в сторону избытка серы. При этом одновременно с изменением ансамбля СТД происходит резкое уменьшение растворимости кислорода с возможным переходом его в междоузлия [13]. Фоновый уровень других примесей для кристаллов, выращенных при избыточных давлениях паров серы (P_{S_2} от 4.4 до 50 кПа), не предполагает изменений. Однако именно в этом интервале давлений КИ проходит через максимум интенсивности (вблизи точки стехиометрии со стороны небольшого избытка кадмия (рис. 4, кривая 1)), что коррелирует с изменением $[O_S]$ [9,10]. При заметном увеличении P_{Cd} наблюдается некоторый спад интенсивности КИ и для CdS·Cd. При том, что бесфоновая полоса КИ (CdS·Cd) располагается на 514÷516 нм, иногда наблюдаются перекрытие компонент и длинноволновый сдвиг суммарного максимума до 525 нм. При концентрациях кислорода 10^{21} см⁻³ в спектрах отражения кристаллов CdS·Cd усиливается дополнительное поглощение в области до 500 нм.

Гашение КИ при избытке серы можно было бы связать с уменьшением концентрации дефектов типа V''_{Cd} (рис. 1,б) при переходе через точку стехиометрии. Однако уровень, соответствующий второй ионизации вакансии кадмия, по всем литературным данным [21–23] расположен в запрещенной зоне на глубине более 0.8–1.5 эВ от края валентной зоны E_v и не может определять излучение в краевой области спектра. Если даже предположить, вопреки исследованиям [24], возможность образования межузельных дефектов S_i , то их

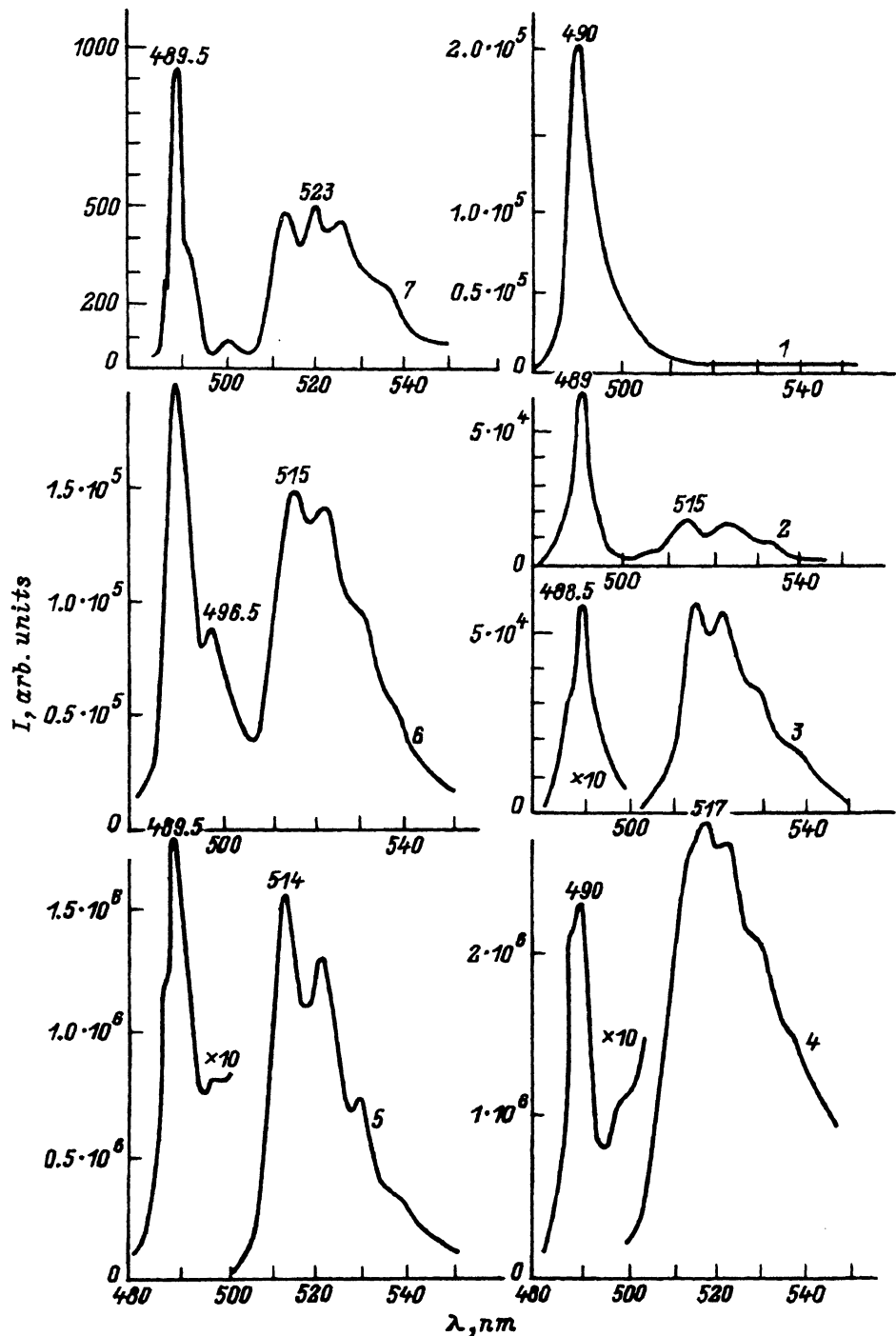


Рис. 2. Сине-зеленая область спектров КЛ в монокристаллах CdS, выращенных в разных условиях. P_{S_2} , кПа: 1 — 48.9, 2 — 13.1, 3 — 8.5, 4 — 6.9. P_{Cd} , кПа: 5 — 2.9, 6 — 4.3, 7 — 10.5; 4 соответствует P_{stoich} . $C = 10^{22} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Температура измерения — 80 К.

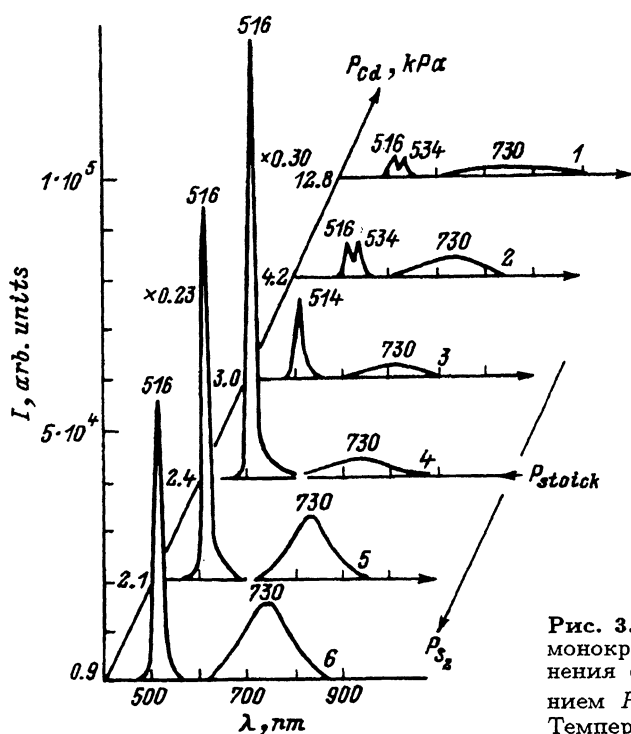


Рис. 3. Изменение спектров МКЛ монокристаллов CdS по мере отклонения от стехиометрии с измерением $P_{Cd}(P_{S_2})$. $G = 10^{24} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Температура измерения — 300 К.

концентрация, как и концентрация $V_{Cd}^{(x)}$, при избытке серы должна увеличиваться, в то время как КИ гаснет.

Таким образом, в CdS отсутствуют STD, которые играли бы роль мелких акцепторов с энергией ионизации меньше 0.2 эВ. Полное гашение краевого излучения в образцах CdS-S с избытком серы и общим содержанием кислорода еще порядка 10^{19} см^{-3} , не позволяет связать акцептор, участвующий в образовании центров КИ, с кислородом в междоузлиях O_i . Можно предполагать, что роль таких акцепторов играют изолированные атомы кислорода в узлах решетки, концентрация которых $[O_S]$ вблизи точки стехиометрии проходит через максимум в отличие от общей концентрации кислорода $[O]$ [9,10]. Очевидно, что речь в данной работе идет о хорошо известной зеленой линии CdS, приписываемой натриевым акцепторам с энергией ионизации 0.17 эВ [25]. Возможно, что исследуемые нами кристаллы содержат натрий. По данным [25] кислородные акцепторы O_S являются более мелкими, с энергией ионизации 0.116 эВ. Излучение на таких центрах может экранироваться натрием. Однако в наших кристаллах кислородные центры O_S присутствуют, о чем свидетельствует возникновение резкого дополнительного края поглощения в области $\sim 500 \text{ нм}$ с увеличением концентрации кислорода.

Уменьшение интенсивности КИ в кристаллах CdS-S не может быть связано с изменением примесного фона щелочных металлов, как мы уже отмечали. Уменьшение общего содержания кислорода и дефектов типа Cd_i , как и переход O_S - в O_i -центры, могут объяснить гашение КИ в CdS-S. Ослабление КИ при большом избытке кадмия в CdS-Cd

коррелирует с резким увеличением [O], когда изолированные центры перестают существовать, поскольку образуются пары близко расположенных дефектов $O_S - O_S$ [9,10,26] — глубокие кислородные акцепторы и более сложные комплексы на их основе. В согласии с [4] мы полагаем, что КИ как высокоэнергетической, так и низкоэнергетической серий есть излучение в преобладающих донорно-акцепторных парах близлежащих центров.

3. Свободный экситон

Спектральное положение полосы свободного экситона λ определялось при 40 и 77 К как середина между максимумом и минимумом полосы отражения, а полуширина полосы ΔE как разница положений экстремумов (см. рис. 4, кривые 4 и 5). Изменения спектрального положения экситонных полос в зависимости от ΔC и [O] оказались сравнительно малыми и не превышали в отдельных случаях 4(12) мэВ. Это много меньше, чем можно было ожидать при изменении [O] на два порядка. Подобные малые по величине изменения наблюдались для тех же кристаллов и при исследовании их плотности и параметра решетки [27]. В последнем случае существенных изменений не было и после отжига в условиях роста с последующей закалкой. Объяснить такие результаты возможно только в предположении, что в процессе роста кислород входит в узлы решетки при одновременной компенсации другими дефектами (например, Cd_i, O_i).

На рис. 4 показано изменение интенсивности I_{ex} экситонной полосы КЛ при 80 К и МКЛ при 300 К (кривые 3 и 2 соответственно). Как видно, кривая при 80 К проходит через максимум в точке стехиометрии. Уточнение этой зависимости при регистрации МКЛ на отдельных моноблоках в РЭМ при 300 К показало, что максимум интенсивности экситонного излучения сдвинут в сторону $CdS \cdot S$, т.е. в сторону избытка серы. Действительно, минимальному количеству СТД соответствует резкое уменьшение концентрации кислорода. Это согласуется с результатами [16]. Изменением [O] с изменением ΔC можно объяснить и более резкое падение интенсивности экситонного излучения в $CdS \cdot Cd$ по сравнению с образцами, обогащенными серой. С увеличением содержания кислорода наблюдается уширение полос экситонного спектра (рис. 4, кривая 4). Аналогичный эффект можно наблюдать и в КЛ для $CdS \cdot Cd$. Например, на рис. 2 кривые 6 и 7 соответствуют кристаллам с [O] порядка 10^{21} и $6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Помимо описанных эффектов при $[O] \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в CdS , выращенном при избытке серы в газовой фазе, мы наблюдали усиление дополнительного длинноволнового поглощения в виде ступеньки, ограниченной узкой полосой 495÷496 нм (77 К) с полушириной 9÷17 мэВ. При $[O] \approx 10^{21} \text{ см}^{-3}$ возникает второй дополнительный край поглощения в области ~ 500 нм. Экситонные полосы отражения при 77 К в таких кристаллах ослаблены за счет усиления дополнительного поглощения и уширения. Эти эффекты резко выражены в спектрах отражения от (000 $\bar{1}$), т.е. от серной стороны среза CdS .

Усиление дополнительного поглощения при введении кислорода наблюдалось и ранее на $ZnC \cdot O$ [9] и $ZnS \cdot O$ [10]. Предположительно

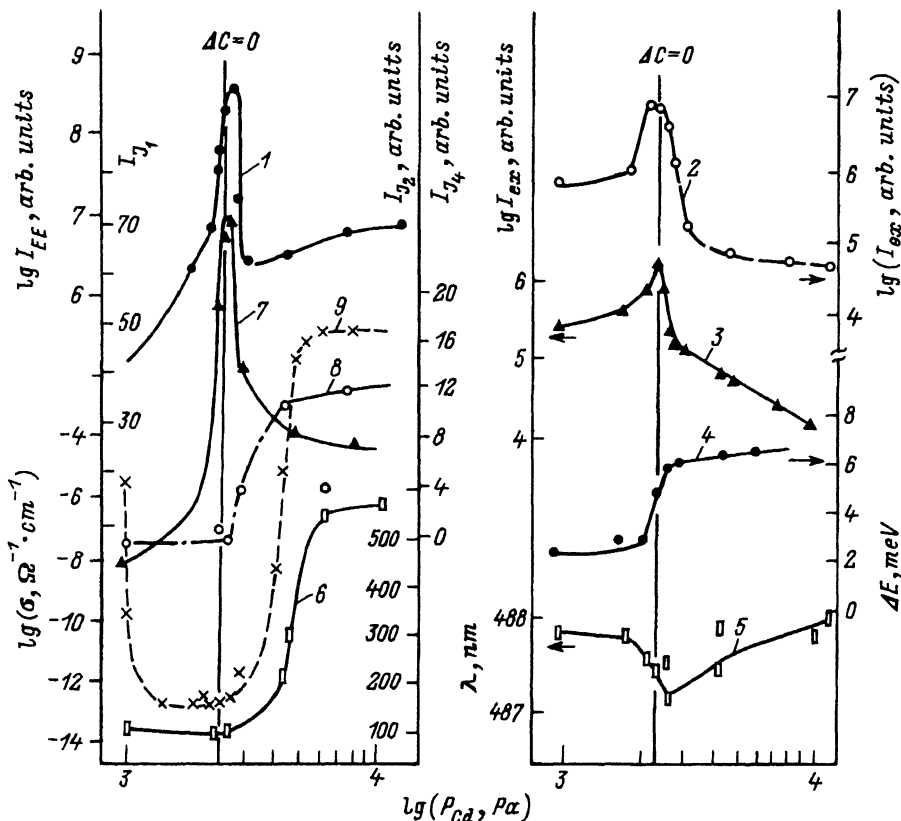


Рис. 4. Зависимость от P_{Cd} характеристики образцов: интенсивности I_{EE} краевого излучения при 80 К (1); интенсивности I_{ex} экситонной полосы МКЛ при 300 К (2) и КЛ при 80 К (3); полуширины ΔE (4) и спектрального положения λ_0 (5) экситонной полосы КЛ при 60 К; интенсивностей I_{J_j} полос КЛ J_2 (6), J_1 (7), J_4 (8) при 40 К, а также проводимости σ (9).

этот эффект был объяснен усилением экситон-фононного взаимодействия при введении глубоких центров, связанных с кислородом, а узкая полоса — LO-фононным повторением полосы свободного экситона. В работе [17] узкая полоса объясняется экситоном, связанным на центрах красного свечения (см. далее), поскольку образцы с наиболее резко выраженной полосой 495 нм (77 К) обладали очень интенсивной и единственной (кроме экситонной) полосой излучения 700÷730 нм во всем видимом диапазоне спектра.

4. Связанный экситон

В пределах исследованной области гомогенности изучено поведение полос связанных экситонов при 40 К по спектрам КЛ и отражения. Основные результаты приведены на рис. 4 и 3.

Полоса J_2 на 487.2 нм с полушириной ~ 2 мэВ наблюдалась для всех монокристаллов, CdS·S, CdS и CdS·Cd. Полагая согласно литературным данным [1], что полоса обусловлена экситоном, связанным на

нейтральном доноре, и учитывая ее спектральное положение (энергия связи $\varepsilon \approx 8$ мэВ), мы определили энергию ионизации донора — она составляет 0.04 эВ, что близко к результатам [7], полученным для атома кадмия в междоузлии.

Из рис. 4 видно, что изменение интенсивности этой полосы I_{J_2} при изменении условий выращивания (кривая 6) отличается от поведения I_{ex} (кривая 2) и также не коррелирует с изменением [O] (рис. 1, кривая 1). Вместе с тем I_{J_2} повторяет ход кривой $\Sigma[Cd_i]$ (рис. 1, b) и коррелирует с резким увеличением проводимости (рис. 4, кривая 9) этих кристаллов при избытке кадмия с появлением центров Cd_i^{\cdot} . Такое поведение полосы согласуется с фактом присутствия междоузельного кадмия в расчетных диаграммах равновесия СТД для всех типов кристаллов (рис. 1, b). Соответствие литературным данным также имеет место, так как используемый нами режим возбуждения обеспечивает подъем квазиуровня Ферми F выше уровня первой ионизации междоузельного кадмия. Действительно, концентрация неравновесных носителей есть $\Delta n = G \cdot \tau$, $G = 10^{22} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, приняв время жизни $\tau = 10^{-5} \text{ с}$, получаем $\Delta n \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Поскольку концентрация темновых носителей мала, $\Delta n \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ определяет положение квазиуровня Ферми: $E_c - F = 16$ мэВ (40 К). Таким образом, квазиуровень Ферми лежит выше уровня $Cd_i^{x(\cdot)}$, для которого энергетический зазор по отношению к дну зоны проводимости составляет примерно 40 мэВ.

Полоса J_1 на ~ 489.0 нм с полушириной 3 мэВ (40 К) появляется в КЛ кристаллов, состав которых близок к стехиометрическому. В кристаллах CdS-S полоса практически отсутствует, как и краевое свечение. И ранее в литературе [28,29] обсуждалась связь полосы J_1 с центрами КИ, поэтому изменение ее интенсивности I_{J_1} приведено на рис. 4 (кривая 7) в сопоставлении с интенсивностью КИ I_{EE} (кривая 1). Очевидна корреляция в поведении полос связанного экситона и краевого излучения. Поэтому мы полагаем, что возникновение полосы J_1 определяется центрами, ответственными за КИ. Энергия связи экситона, определяемая по спектральному положению J_1 , составляет $\varepsilon = 17$ мэВ и по модели [1] соответствует энергии ионизации акцептора $E_i = 0.17$ эВ. Обычно этот уровень связывают с присутствием натрия [25]. Для кислородного акцептора в [25] получено значение $E_i = 0.116$ эВ и, следовательно, $\varepsilon = 11.6$ мэВ. Слабая полоса 496–502 нм наблюдается и у нас (иногда как единственная во всей экситонной области спектра при локальной съемке в РЭМ). Тем не менее очевидно преобладание «натриевого» КИ в исследуемых нами кристаллах, несмотря на значительные концентрации в них кислорода.

Помимо основной полосы J_1 в кристаллах CdS с небольшим избытком кадмия обнаружена, как и в [30], группа X перекрывающихся, более слабых, примыкающих с длинноволновой стороны к J_1 полос связанного экситона. Поведение их аналогично J_1 , а в области краевого спектра таких кристаллов наблюдается (в КЛ при 40 К и в МКЛ при 100 К) новые дополнительные к основной серии КИ с бесфонными линиями в области 530÷550 нм и LO-фонными повторениями. Согласно [9,10], возможно возникновение различных типов кислородных центров на парах разнесенных дефектов $O_S - O_S$, более глубоких, чем изолированные центры O_S . Наиболее глубоким парам близлежащих дефектов $O_S - O_S$

также может соответствовать полоса связанного экситона. Как будет показано далее, она примыкает и той же группе полос X . Мы не обсуждаем возможность возникновения дополнительных серий в чистом $\text{CdS}\cdot\text{Cd}$ за счет замены Cd_i на примесный донор.

Полосы J_3 наблюдаются в кристаллах $\text{CdS}\cdot\text{S}$ при переходе к образцам p -типа проводимости (рис. 4, кривая 9) и понижении уровня Ферми. Это — группа полос связанных экситонов с малыми энергиями связи: 1.4, 2.8, 4.5 мэВ и т.д. Эти же полосы проявляются и в спектрах отражения, примыкая к A -полосе свободного экситона. Анализ наших экспериментальных данных позволяет объяснить их, как и в [30], мелкими ионизованными донорами примесного фона.

Полоса J_4 при ~ 507 нм (40 К) возникает в кристаллах $\text{CdS}\cdot\text{Cd}$ на коротковолновом спаде КИ. Она типична для этих кристаллов, преобладает в спектрах КЛ, снятых с серной поверхности (0001) после травления. Изучение хода температурной зависимости МКЛ в РЭМ (что дает лучшее разрешение) показало, что полоса не является основной линией одной из серий КИ, а относится к спектру связанного экситона. Подтверждением является и ее малая поуширина (5.0÷5.5 мэВ при 40 К). Эта полоса J_4 наблюдается и при 300 К, соответствуя ~ 534 нм (рис. 3). Как видно из рис. 3, она присутствует только в спектрах кристаллов с избытком кадмия. Сопоставляя условия возникновения полосы с диаграммой равновесия СТД (рис. 1, b), можно выделить только один тип дефектов, характерный для $\text{CdS}\cdot\text{Cd}$ — это V_S^x . Энергия связи экситона на таком центре составляет 107 мэВ, что определяет энергию ионизации нейтральной вакансии серы $E_i \approx 0.5$ эВ [31,32]. Подобная интерпретация полосы J_4 объясняет ее появление или усиление интенсивности в дефектных областях монокристалла на межблочных границах, что выявляется при регистрации локальных спектров МКЛ в РЭМ. Можно предположить, что выход кислорода на дислокации приводит к появлению в этих местах V_S^x .

5. ИК люминесценция

В ИК области спектры излучения исследовались при возбуждении электронным пучком. Для всех кристаллов с избытком серы весьма характерна полоса КЛ ~ 1025 нм. В литературе установилось мнение, что она обусловлена переходами на уровне изолированных вакансий кадмия $V_{\text{Cd}}^{x(i)}$ [3,7,33]. Наши предыдущие исследования равновесия СТД [14], а также результаты измерения проводимости (рис. 4, кривая 9) полностью согласуются с этими выводами. Полоса усиливается с переходом CdS к проводимости p -типа. При этом одновременно с полосой 1025 нм начинают наблюдаться полосы ~ 1650 и 1870 нм, обусловленные примесью меди [34]. Согласно [1], наблюдение их возможно только при существенном понижении уровня Ферми. Это реализуется для $\text{CdS}\cdot\text{S}$, когда уровень Ферми располагается в нижней части запрещенной зоны вблизи уровня $V_{\text{Cd}}^{x(i)}$ [14].

В кристаллах $\text{CdS}\cdot\text{Cd}$ полосы меди не наблюдаются, хотя уровень загрязнения медью один и тот же и составляет $\sim 10^{-6}\%$. Полосы меди являются своеобразным индикатором перехода CdS через точку стехиометрии к составам $\text{CdS}\cdot\text{S}$.

Для образцов состава приближающегося к стехиометрическому со стороны малого избытка кадмия, в ИК области преобладает полоса ~ 2200 нм и имеется сопутствующая ей полоса ~ 2500 нм. Интенсивность полосы 2200 нм несколько уменьшается при прохождении через точку $\Delta C = 0$, а для CdS·S полосы исчезают. Из сопоставления с диаграммой равновесия СТД (рис. 1, *b*) видно, что интенсивность полосы 2200 нм коррелирует с изменением $[V_{Cd}^{''}]$ в CdS, поэтому полоса может определяться этими центрами или комплексами, включающими $V_{Cd}^{''}$.

6. Красное излучение

Красная полоса излучения $700 \div 720$ нм в исследованных монокристаллах оказалась зависящей не только от P_{Cd} (P_{S_2}), содержания кислорода и форм его внедрения в решетку, но и от неоднородностей структуры монокристаллов, а также от того, с серной или кадмиевой поверхности (0001) регистрируется излучение.

Излучение в области $700 \div 730$ нм, по нашим данным, не поляризовано. Красная полоса не смещается при изменении температуры от 80 К почти до комнатной, а при дальнейшем нагревании до 400 К смещается с коэффициентом, близким к температурному изменению ширины запрещенной зоны.

В литературе эту полосу связывают с V_S (см., например, [5]). Анализ экспериментальных данных по легированию кислородом ZnS [9], ZnSe [10], ионному легированию CdS [17] свидетельствует о том, что полоса аналогична зеленому кислородному излучению ZnS, которое связывается с межузельным кислородом O_i или неким комплексом $O_i \cdot V_{Zn}^{''}$ [21].

На рис. 3 и 5, *a* представлены спектры МКЛ при 300 К и КЛ при 80 К, свидетельствующие о том, что полоса усиливается по интенсивности с увеличением избытка серы в CdS. Соответствующее изменение интенсивности красной полосы дано на рис. 5, *a* (кривые 6 и 7). Такое поведение красного свечения не может быть объяснено изменением $[V_S]$ в CdS. Вместе с тем вакансии кадмия в CdS хорошо исследованы, и кривые равновесия СТД (рис. 1, *b*) показывают, что только для $V_{Cd}^{x(i)}$ концентрация увеличивается при избытке серы. Однако излучение $V_{Cd}^{x(i)}$ соответствует длине волны ~ 1030 нм [33] (см. выше). Предположение о том, что излучение может осуществляться на уровень вакансии $V_{Cd}^{''}$, стабилизированной наиболее близко расположенным дефектом O_i [21], трудно принять. Вакансия $V_{Cd}^{''}$ преобладает не в CdS·S, вблизи $\Delta C = 0$. Кроме того, уровень $V_{Cd}^{''(n)}$, по литературным данным [21, 35], достаточно глубокий (более глубокий, чем $V_{Cd}^{(x)}$) и поэтому должен определять излучение в ИК области спектра.

Трудности в объяснении излучения $700 \div 730$ нм могут быть устранены, если рассмотреть наряду с СТД участие кислорода. Из рис. 1 (кривая 1) видно, что содержание кислорода в CdS·S для кристаллов с интенсивным красным свечением порядка 10^{19} см $^{-3}$. Как мы уже отмечали, в этих условиях кислород переходит в междоузлия (O_i). Такой вывод подтверждается и результатами по ионной имплантации кислорода в CdS [17]. При ионном легировании большими дозами $\geq 10^{20}$ см $^{-3}$

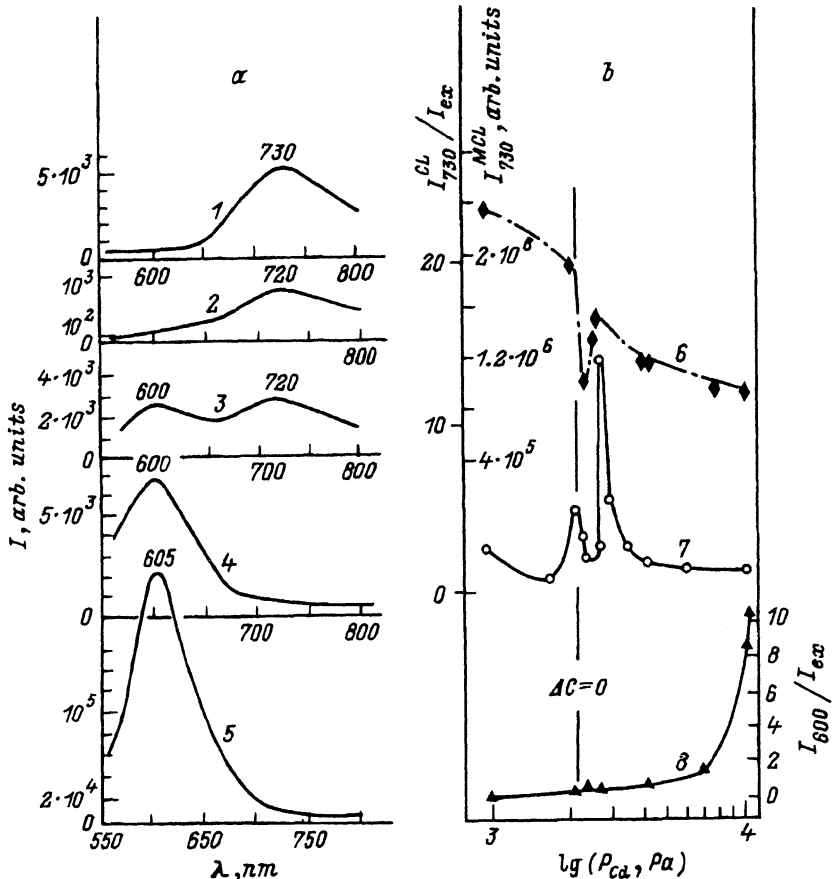


Рис. 5. а — изменение спектров КЛ при 80 К монокристаллов CdS в зависимости от условий выращивания; P_{S_2} , кПа: 1 — 48.9, 2 — 8.5, 3 — 4.5; P_{Cd} , кПа: 4 — 4.3, 5 — 13.0. б — зависимость от P_{Cd} интенсивности полосы 730 нм из измерений МКЛ I_{730}^{MCL} при 300 К (6), КЛ I_{730}^{CL} при 80 К (7) и полосы 600 нм КЛ I_{600} при 80 К (8).

без отжига в спектрах КЛ усиливается красное излучение (до 780 нм). Очевидно, что кислород при ионной имплантации входит преимущественно в междоузлия. Мы полагаем, что усиление после ионной имплантации свечения 700÷730 нм не связано с СТД по причинам, рассмотренным выше.

Наши исследования показали, что имеется связь между присутствием в кристаллах образований другой фазы, описанных в [15], и интенсивностью красной КЛ при измерении в широком пучке. Действительно, такие образования наблюдались в тех кристаллах, на которых отмечалось усиление излучения 700÷730 нм (I_{730}^{CL}) вблизи точки стехиометрии. Провал на кривой 7 (рис. 5, б) в точке $\Delta C = 0$, по-видимому, обусловлен резким усилением конкурирующих каналов рекомбинации — экситонной и краевой. Полагая, что скопления кислорода вблизи упомянутых образований могли сформировать фазу CdO·S, мы исследова-

ли монокристаллы CdO и CdO·S (ионно-легированные серой) [15]. Оказалось, что CdO дает очень слабое излучение в области ~ 550 нм и полоса $700 \div 720$ нм не имеет отношения к CdO. Это согласуется с [36] и данными [37,38], по которым ширина запрещенной зоны CdO составляет 2.2 эВ (4 К), и, следовательно, излучение в краевой области спектра CdO должно соответствовать $\sim 550 \div 575$ нм.

Таким образом, полученные результаты находят объяснение в предположении, что центром, ответственным за красное свечение, является O_i . Исследования спектров излучения и возбуждения фотolumинесценции [39] позволяют определить глубину уровня, соответствующего центрам красного свечения в CdS ~ 0.50 эВ. В спектрах связанного экситона этот центр, очевидно, ответствен за селективную полосу ~ 495 нм при 77 К (см. выше).

7. Оранжевое излучение

Полоса оранжевого излучения CdS ($600 \div 630$ нм) и ранее в литературе связывалась с кислородом [5,40]. Ориентировочные расчеты кислородного спектра в CdS предполагают возможность возникновения свечения в этой области с участием пар близко расположенных дефектов O_S-O_S аналогично полосе 435 нм при 80 К в ZnS [9,41].

Спектры КЛ и изменение интенсивности I_{600}/I_{ex} полосы $600 \div 630$ нм с увеличением избытка кадмия приведены на рис. 5 (кривые 1-5 и 8). Как следует из этих данных, оранжевая полоса заметно усиливается только при большом избытке кадмия в кристаллах CdS·Cd, содержащих порядка $10^{20} \div 10^{21}$ см⁻³ атомов кислорода. В этих условиях уменьшается интенсивность краевого излучения.

Попытки проверить эти выводы путем внедрения кислорода ионным легированием дозами $> 10^{20}$ см⁻³ [17] подтвердили усиление оранжевой полосы в условиях вхождения кислорода в узлы решетки при отжиге (температура отжига порядка 400 °С). При большой концентрации центров оранжевого излучения краевое излучение в ионно-легированных кислородом кристаллах CdS полностью подавляется [17], хотя полоса J_1 наблюдается, свидетельствуя о существовании центров КИ.

Наряду с КЛ оранжевое излучение изучалось при возбуждении азотным лазером. При уровнях возбуждения фотolumинесценции $10^{25} \div 10^{27}$ см⁻³·с⁻¹ и поляризации в регистрируемом пучке $E \perp c$ (c — ось [0001] CdS, E — вектор электрической напряженности электрического поля световой волны) выявлены две составляющие оранжевого излучения — 600 и 625 нм [39]. Преобладающая коротковолновая из них не смещается с интенсивностью возбуждения и обнаруживается при $E \perp c$ и $E \parallel c$. Слабая длинноволновая компонента несколько усиливается в кристаллах с избытком кадмия при $E \perp c$ и с понижением уровня ввозбуждения. Обе составляющие при изменении температуры от 80 до 300 К почти не смещаются по спектру.

Исследования спектров излучения и возбуждения фотolumинесценции дают глубину акцепторного уровня центра оранжевого свечения ~ 0.3 эВ, что может соответствовать положению линии связанного экситона ~ 492 нм (80 К).

Нельзя не отметить аналогии в поведении оранжевого свечения в CdS·O и ZnSe·O [10]. Механизм оранжевого свечения в ZnSe с привле-

чением френкелевских пар близко расположенных дефектов или V_{Zn} развит в работах [42-44], но он не учитывает присутствия кислорода в составе всех соединений $A^{IV}B^{VI}$ на уровне сильного легирования [13]. Мы не исключаем, что центр оранжевого свечения — сложный [41-46].

В состав центра оранжевого излучения, по-видимому, входят наиболее глубокие кислородные акцепторы, например O_S-O_S в ближайших узлах решетки, так как их концентрация должна превалировать с увеличением общего содержания кислорода. Возможно, что при концентрациях изоэлектронной примеси кислорода и $СТД > 10^{19} \text{ см}^{-3}$ меняется характер взаимодействия между ними с увеличением вероятности образования комплексов. Поскольку центры оранжевого излучения образуются при большом избытке металла, то неизбежно возникают комплексы ($O'_S-O'_S, Cd_i^+$). Если такой комплекс дает акцепторный уровень и может образовывать донорно-акцепторную пару с участием Cd_i , то две полосы 600 и 625 нм (составляющие оранжевого свечения) соответствуют переходам зона-комплекс или Cd_i -комплекс. Действительно, энергетический зазор между максимумами полос близок к энергии ионизации уровня межузельного кадмия.

В заключение отметим, что рассмотренная модель предполагает целую систему акцепторных уровней, обязанных присутствию кислорода и, несмотря на то, что разные типы кислородных центров характерны для кристаллов с избытком серы (O_i ; избытком кадмия (центры оранжевого свечения) или близких к стехиометрии (центры КИ), возможна конкуренция между ними. С этих позиций тот факт, что КИ проходит через максимум интенсивности вблизи точки стехиометрии, можно объяснить, помимо изменения концентрации O_S , конкуренцией центров КИ и центров, включающих глубокие акцепторные уровни: O_i в $CdS-S$ или центров оранжевого излучения в $CdS-Cd$.

Список литературы

- [1] R.E. Halsted, M. Aven. Phys. Rev. Lett., **14**, 64 (1965).
- [2] Е.Ф. Гросс, Б.С. Разбирин, С.А. Пермогоров. ФТТ, **7**, 558 (1965).
- [3] В.А. Kulp. Phys. Rev., **125**, 1865 (1962).
- [4] E. Gutsche, O. Goede. J. Luminesc., **1-2**, 200 (1970).
- [5] Н.А. Власенко, Н.И. Витриховский, З.Л. Денисова. Опт. и спектр., **21**, 466 (1966).
- [6] В.А. Kulp, R.Y. Kelley. J. Appl. Phys., **31**, 1057 (1960).
- [7] И.Б. Ермолович, В.В. Горбунов, И.Д. Конозенко. ФТП, **11**, 1812 (1977).
- [8] J.D. Cuthbert, D.G. Thomas. Phys. Rev., **154**, 763 (1967).
- [9] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. Сульфид цинка (М., Наука, 1987).
- [10] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов, В.Д. Рыжиков. Селенид цинка (М., Наука, 1992).
- [11] Е.В. Марков, А.А. Давыдов. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **11**, 1755 (1975).
- [12] А.А. Айвазов, Е.В. Марков, В.А. Теплицкий. Докл. III Всес. конф. «Термодинамика и материаловедение полупроводников» (М., 1986) т. 2, с. 168.
- [13] Н.К. Морозова, В.С. Зимогорский, А.В. Морозов. Неорг. матер., **29**, 1014 (1993).
- [14] Н.К. Морозова, Л.Д. Назарова, А.В. Морозов. Изв. вузов. Физика, **36**, 127 (1993).
- [15] Н.К. Морозова, А.В. Морозов, В.А. Теплицкий. ЖПС, **59**, 318 (1993).
- [16] О.В. Богданкевич, Н.Н. Костин, Е.М. Красавина. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **23**, 1618 (1987).
- [17] Н.К. Морозова, А.В. Морозов, В.Г. Галстян. Неорг. матер., **30**, (1994).

- [18] В.С. Зимогорский, Н.А. Караванов, Н.К. Морозова. Новости ИАИ (Варшава, Ингератоминструмент) вып. 1(66), 22 (1989).
- [19] W. van Gool, A.P. Cleiren. *Phil. Res. Reports*, **15**, 238 (1960).
- [20] Э.Д. Польских, С.С. Галактионов, А.А. Бундель. *ЖПС*, **19**, 877 (1973).
- [21] М.А. Гурвич. *Введение в физическую химию кристаллофосфоров* (М., Высш. шк., 1982).
- [22] F.A. Kroger, H.J. Vink, J. van den Boomgaard. *Z. Phys. Chem.*, **203**, 1 (1954).
- [23] T. Taguchi, B. Ray. *Prog. Cryst. Growth Charact.*, **6**, 103 (1983).
- [24] S. Asano, Y. Tomishima. *J. Phys. Soc. Japan*, **13**, 1119 (1958).
- [25] K. Akimoto, H. Okuyama, M. Ikeda, Y. Mori. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 91 (1992).
- [26] D.G. Thomas, J.J. Hopfield. *Phys. Rev.*, **150**, 680 (1966).
- [27] М.Ю. Ребров, В.Т. Бублик, В.А. Теплицкий. Докл. АН СССР. Физика, **307**, 597 (1989).
- [28] E.T. Handelman, D.G. Thomas. *J. Phys. Chem. Sol.*, **26**, 1261 (1966).
- [29] J.Y. Lin, D. Baum, Q. Zhu. *J. Luminesc.*, **45**, 251 (1990).
- [30] И.В. Крюкова, В.А. Теплицкий, Е.П. Шульга, Б.Р. Джумаев. *ФТП*, **26**, 1054 (1992).
- [31] Н.И. Кудряшов, Я.Л. Хариф, П.В. Ковтуненко. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **22**, 2058 (1986).
- [32] J.J. Ramsden, M. Gratzel. *J. Chem. Soc.*, **80**, 919 (1984).
- [33] И.В. Ермолович, Н.Б. Лукьянчикова, М.К. Шейнкман. *ФТТ*, **9**, 2899 (1967).
- [34] J.P. Dean, D.J. Robbins, S.G. Bishop. *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, **14**, 2847 (1981).
- [35] K. Morigaki, T. Hoshima. *J. Phys. Soc. Japan*, **24**, 120 (1968).
- [36] Г.В. Бушуева, В.И. Решетов, А.А. Хромов. *ФТП*, **22**, 201 (1988).
- [37] E.H. Putley. *The Hall effects and related phenomena* (London, 1960).
- [38] К. Такака, А. Куньока, Y. Sakay. *Japan. J. Appl. Phys.*, **8**, 681 (1969).
- [39] А.В. Морозов, В.Г. Галстян, В.И. Муратова, Л.Д. Назарова. Препринт 07-17 (М., Моск. энегр. ин-т, 1992).
- [40] В.В. Краснопевцев, Ю.В. Милютин, Чан Ким Лой, П.В. Шапкин. Кр. сообщ. по физике, **8**, 12 (1974).
- [41] А.Л. Гурский, Е.В. Луценко, Н.К. Морозова, Г.П. Яблонский. *ФТТ*, **39**, 3530 (1992).
- [42] F. Rong, G.D. Watkins. *Mater. Sci. Forum.*, **10-12**, 827 (1986).
- [43] G.D. Watkins. *Defect Control in Semiconductors*, ed. by K.Sumino (Elsevier Science Publishers B.V., 1990).
- [44] Ю.Н. Дмитриев, В.Д. Рыжиков. *Атом. энергия*, **70**, 119 (1991).
- [45] F.A. Kroger, J.A.M. Dikhoff. *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 144 (1952).
- [46] K. Akimoto, T. Miyajima, Y. Mori. *Phys. Rev. B*, **39**, 3138 (1989).

Редактор Л.В. Шаронова

The Effect of Controlled Variation of Intrinsic Point Defects and Oxygen on Optical Properties of Cadmium Sulfide

N.K.Morozova, A.V.Morozov, I.A.Karetnikov, L.D.Nasarova, I.A.Popov, and N.D.Danilevich

Moscow Institute for Energetics, 105835, Moscow, Russia