

ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ ХАЛЬКОГЕНИДОВ КАДМИЯ, ИНДУЦИРОВАННАЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ

Тарбаев Н. И., Сальков Е. А., Шепельский Г. А.

Приведены результаты спектральных исследований фотолюминесценции (ФЛ) полупроводниковых кристаллов халькогенидов кадмия, деформированных пластически при температуре жидкого азота. При этом установлено, что в кристаллах со структурой как вюрцита (CdS , CdSe), так и сфалерита (CdTe) в результате движения дислокаций при низкой температуре образуются дефекты особого типа. Эти дефекты метастабильны и отжигаются уже при комнатной температуре или даже при более низкой, но сохраняют свою структуру при $T \leq 77$ К неограниченно долго. Определены энергетические положения уровней дефектов, а также основные параметры соответствующих им полос излучения. Кроме того, в селениде кадмия обнаружен новый дислокационный центр, стабильный при комнатной температуре, образование которого связывается со скольжением в базисной плоскости.

Хорошо известно, что при пластической деформации полупроводниковых кристаллов помимо дислокаций образуется значительное количество точечных дефектов структуры, которые могут вносить заметный вклад в рекомбинационные процессы в полупроводниках. Исследование вклада конкретного типа дефектов обычно затруднено взаимодействием деформационных точечных дефектов с широким спектром, имевшихся до деформации примесных и собственных дефектов, а также тем, что деформационные дефекты в полупроводниковых кристаллах не обладают, как правило, какой-либо индивидуальной характеристикой (например, такой, как интенсивность характерной линии излучения или поглощения), по которой можно было бы контролировать изменение их количества.

Лишь относительно недавно было обнаружено излучение, связанное с метастабильными комплексами дефектов (МКД), образующимися при низкотемпературной пластической деформации монокристаллов сульфида кадмия [1, 2]; кроме того, было обнаружено структурное оптическое поглощение, связанное с МКД [3]. МКД при температуре жидкого азота могут сохраняться неограниченно долго, но быстро полностью или почти полностью отжигаются уже при комнатной температуре. Интенсивность полосы поглощения МКД, будучи пропорциональна плотности движущихся дислокаций и длине пройденного каждой дислокацией пути, может служить мерой протекания пластической деформации при низкой температуре.

Было замечено, что подобно кристаллам CdS полосы, связанные с МКД, появляются в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) также и пластически деформированных при низкой температуре кристаллов CdSe [4], который в кристаллографическом отношении является аналогом CdS (вюрцит). Однако, несмотря на то что влияние пластической деформации на спектры ФЛ изучалось в ряде работ [5], полосы, связанные с МКД, не были в них обнаружены и поэтому оставались не исследованными и не описанными в литературе до настоящего времени. Кроме того, не было известно, присуще ли образование МКД при низкотемпературной пластической деформации только полупроводникам со структурой вюрцита или же более широкому классу полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$.

С целью изучения этих вопросов в настоящей работе проведены исследования воздействия низкотемпературной пластической деформации на ФЛ кристаллов селенида и теллурида кадмия со структурами вюрцита и сфалерита соответственно. Исследование CdTe с деформационными дефектами актуально еще и потому, что он является одним из основных материалов подложек для получения эпитаксиальных слоев ряда узкощелевых полупроводников.

Эксперимент. Исследовались монокристаллы специально не легированных селенида и теллурида кадмия. Образцы, подготовленные по методике, описанной в [1], деформировались пластически при одноосном сжатии в режиме ползучести либо локально при вдавливании алмазного индентора на приборе ПМТ-3 при температуре 77 К. Второй метод удобен благодаря возможности простого сопоставления спектров деформированных и недеформированных областей одного и того же образца. Степень пластической деформации при одноосном сжатии не превышала 0.01 %, что делало невозможным ее оценку по измерениям длины образца.

Люминесценция возбуждалась сфокусированным до диаметра 50 мкм излучением гелий-неонового лазера ЛГ-38, соответствующим фундаментальному поглощению обоих полупроводников. Спектры ФЛ регистрировались с помощью установки КСВУ-2 с обратной линейной дисперсией 2.6 нм/мм.

Результаты и обсуждение

Селенид кадмия. Исходный спектр вблизи края собственного поглощения недеформированного CdSe состоит из группы узких линий экситонно-примесных комплексов (ЭПК) в области 680 нм, их фоновых повторений и краевой ФЛ, состоящей из серии полос, разделенных энергией LO-фонона, с бесфононной линией при 717.5 нм (рис. 1), связанных с рекомбинацией через донорно-акцепторные пары [6].

В результате одноосного сжатия свыше некоторого порогового значения в направлении, перпендикулярном оси С кристалла, при 77 К в краевом диапазоне спектра ФЛ возникают полосы, не наблюдаемые в исходном материале: группа полос вблизи 700 нм (точнее 702.7 и 700.0 нм при $P=0$ кбар) и полоса вблизи 692 нм (рис. 1). После снятия нагрузки полосы сохраняются, что свидетельствует об их связи с развитием пластической деформации. Образованию новых полос ФЛ, как видно из рис. 1, сопутствуют небольшое (порядка десятых долей) уменьшение интенсивности краевой полосы, а также уменьшение в несколько раз интенсивности полос ЭПК. Сильное гашение ЭПК связывается с большим радиусом неупругого рассеяния экситонов на дислокациях [7]. Полосы, индуцированные деформацией, имеют относительно малую полуширину (около 9 мэВ), что примерно в 3 раза меньше полуширины бесфононной линии краевой ФЛ. Все полосы излучения продеформированных кристаллов поляризованы перпендикулярно оси С, причем степень поляризации имеет тенденцию увеличиваться при приближении к краю запрещенной зоны.

При повышении температуры индуцированные деформацией полосы смещаются в длинноволновую сторону, так же как и край поглощения кристалла. При этом полуширина линии практически не растет. Повышение температуры ведет также к разгоранию полосы 700.0 нм и мало влияет на интенсивность полосы 702.7 нм, кроме того, по достижении приблизительно 40 К быстро начинает гаситься полоса 692 нм и при 77 К она уже практически не заметна. Соотношение интенсивностей полос вблизи 700 нм и полосы 692 нм не постоянно при данной температуре и колеблется в зависимости от выбора места фотозвуждения образца. Отсюда следует, что соответствующие переходы не относятся к многоуровневой электронной системе одного и того же центра излучательной рекомбинации, генерированного пластической деформацией.

Важной особенностью индуцированных деформацией полос является и то, что после «отжига» при комнатной температуре в течение нескольких часов полосы 702.7 и 700.0 нм полностью исчезают из спектра ФЛ (деградируют), в то же время полоса 692 нм остается практически неизменной.

Такие особенности пары полос, как пороговый характер появления при нагружении, спектральное положение, малая полуширина, быстрая деградация

при относительно низких температурах (300 К), позволяют провести аналогию с дислокационными полосами ФЛ кристаллов CdS, которые, как показано в [1-3, 8], связаны с излучательной рекомбинацией на МКД, образующихся при скольжении дислокаций и сохраняющихся длительное время только при низких температурах.

Следует отметить, что аналогичные изменения спектра ФЛ CdSe происходят и в областях кристалла, пластически деформированных при воздействии сосредоточенной нагрузки. В этих условиях наблюдается ориентационная зависимость спектра ФЛ от индексов грани. Индентирование базисной поверхности {0001} вызывает появление всех трех дислокационных полос (ДП) ФЛ (702.7, 700.0, 692 нм), причем, как и на рис. 1, первая доминирует по интенсивности (рис. 2). Индентирование же призматической грани {1210} при той же нагрузке

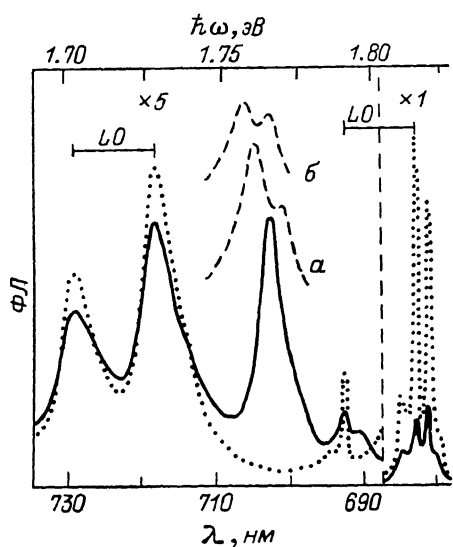


Рис. 1. Спектры ФЛ CdSe до деформации (точки) и после деформации (сплошные линии) при 4.2 К.

а, б — фрагменты спектров деформированного CdSe для 60 и 80 К соответственно.

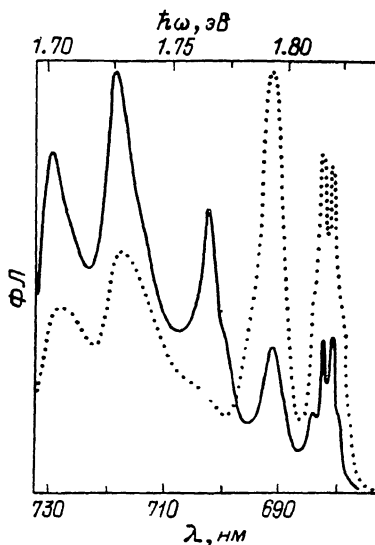


Рис. 2. Спектры ФЛ CdSe от индентированных (при 77 К) областей граней.

Точки — {1210}, сплошная линия — {0001}. Нагрузка на индентор ~0.7 Н.

приводило к появлению интенсивной полосы в области 692—697 нм, при этом полосы группы 700 нм были слабыми или вообще не наблюдались. Непостоянство спектрального положения полосы 692 нм, наблюдаемое в этом случае, очевидно, связано с действием составляющей механического напряжения сжатия вдоль оси С (когда пьезокоэффициент смещения велик), что согласуется с наличием такого же по величине смещения линий ЭПК.

Ориентационную зависимость, по-видимому, следует связывать с различием плоскостей скольжения, по которым развивается пластическая деформация, и типом генерируемых дислокаций в окрестности отпечатка индентора. Как показывают металлографические исследования, при индентировании грани {0001} образуются шестилучевые розетки, отражающие картину преимущественного скольжения дислокаций вдоль набора эквивалентных призматических плоскостей 1-го рода $\{10\bar{1}0\}$ с векторами Бюргерса $a/3 \langle 12\bar{1}0 \rangle$, при этом, по-видимому, так же как и в кристаллах CdS, образуются МКД, которым как центрам излучательной рекомбинации в спектре ФЛ соответствуют полосы 700.0 и 702.7 нм. При индентировании грани $\{1\bar{2}10\}$ образуются двухлучевые розетки, расходящиеся в направлениях $\langle 40\bar{1}0 \rangle$. В этом случае скольжение происходит по базисной плоскости {0001} с тем же вектором Бюргерса (поскольку это кратчайший вектор элементарной трансляции в структуре вюрцита). Все дислокации, за исключением чисто винтовых, скользящие в (0001), полярны и имеют пьезопотенциал [9], который может образовывать связанные состояния элект-

тронов, залегающие вблизи дна зоны проводимости [5]. Основываясь на этих соображениях, мы предполагаем, что стабильная полоса 692 нм связана с рекомбинацией через состояния, относящиеся непосредственно к ядрам дислокаций, скользящих в базисной плоскости. То, что при-indentировании граней {0001} и {1210} все же появляются все ДП ФЛ, связано, по-видимому, с тем, что фактически скольжение идет по обеим системам, но в разных количественных соотношениях.

Теллурид кадмия. Типичный спектр ФЛ кристаллов CdTe при 77 К вблизи края оптического поглощения содержит пик экситонной люминесценции (784 нм) и широкую неструктурную полосу в диапазоне 840–900 нм с максимумом в области 875 нм (рис. 3), связываемую обычно с рекомбинацией через электронные состояния комплексных центров акцепторного типа, включающих в себя собственные дефекты структуры [10].

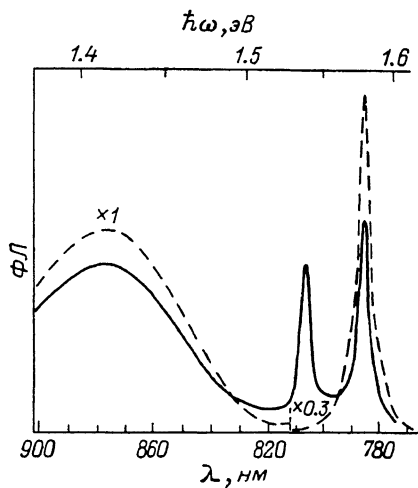


Рис. 3. Спектры ФЛ CdTe до (штриховая линия) и после (сплошная) деформации при 77 К.

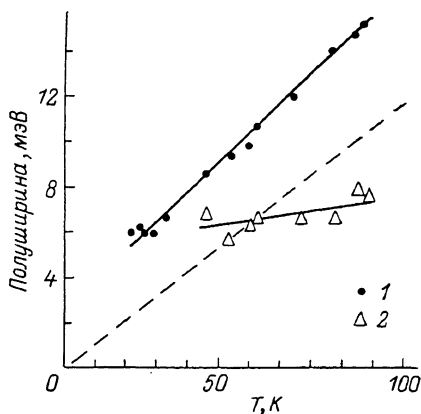


Рис. 4. Температурная зависимость полуширины полос ФЛ CdTe.

Полосы: 1 — экситонная, 2 — дислокационная; штриховая линия — kT .

В результате низкотемпературной ($T=77$ К) деформации одноосного сжатия вдоль направления $\langle 11\bar{2} \rangle$ либо вдавливания пирамиды Викакса в грань {111} подобно кристаллам CdSe наиболее заметные изменения спектра ФЛ происходят в экситонной области: интенсивность полосы 784 нм падает в несколько раз, тогда как интенсивность полосы 875 нм уменьшается всего на несколько десятков процентов. Этот результат подтверждает предположение о том, что соотношение интенсивностей экситонной и широкой 875 нм полос может служить показателем структурного совершенства кристаллов CdTe. Кроме отмеченных чисто количественных изменений, в спектре ФЛ деформированного CdTe наблюдаются и качественные изменения — появление новой полосы вблизи 806 нм (1.538 эВ), интенсивность которой может достигать значительной величины (рис. 3). Полоса, индуцированная деформацией, имела неизменное спектральное положение относительно экситонной линии у всех образцов с различным составом неконтролируемых примесей, которые заметно влияют на спектральное положение полос ФЛ CdTe в области края собственного поглощения.

Полоса 806 нм характеризуется малой полушириной (6.7 мэВ при 77 К), заметно меньшей, чем у экситонного пика, и меньшей kT при $T > 60$ К, а также слабой температурной зависимостью полуширины (рис. 4). По температурному смещению полоса 806 нм следит за изменением ширины запрещенной зоны.

При понижении температуры интенсивность полосы 806 нм, как и других полос, представленных на рис. 3, увеличивается, но, начиная с 30–25 К, она теряется на фоне быстро разгорающейся в этой области структурной полосы краевой ФЛ, отсутствующей при 77 К. Несмотря на то что при гелиевых температурах полоса 806 нм практически не заметна, благодаря малости темпера-

турного смещения спектра CdTe при $T < 25$ К спектральное положение исследуемой линии при 4.2 К можно экстраполировать (это 800 нм).

Относительно кратковременная выдержка деформированного образца при 300 К (менее 1 ч) приводит к сильному спаду интенсивности полосы 806 нм (деградации) либо к полному ее исчезновению.

Следует отметить, что в литературе имелось сообщение о наблюдении слабой полосы в области 805 нм у легированных индием кристаллов CdTe, пластически деформированных до значительной величины ($\epsilon = 2.6$ %) при комнатной температуре [11]. Однако интенсивность индуцированной деформацией полосы была настолько мала, а уширение и взаимное перекрытие смежных полос столь значительны, что авторы [11] не смогли указать точного положения дислокационной полосы и определить какие-либо ее параметры. Также высказывалось предположение, что рассматриваемая полоса ФЛ связана с рекомбинацией через донорные уровни β -дислокаций.

Соединение	Структура	Свободный экситон, $\hbar\omega/E_g$	Дислокационные полосы, $\hbar\omega/E_g$	Краевая полоса, $\hbar\omega/E_g$
CdS	} Вюрцит {	0.989	0.948, 0.945, 0.943	0.928
CdSe		0.991	0.962, 0.958	0.941
CdTe	Сфалерит	0.994	0.965	0.951

Примечание. Значения E_g взяты из [9].

Низкотемпературный режим пластической деформации, как видим, позволяет выделить полосу 806 нм и исследовать ее. Учитывая свойство полосы 806 нм CdTe быстро деградировать при довольно низкой температуре, а также принимая во внимание четкую аналогию с ДП ФЛ пластически деформированных кристаллов CdS, где происхождение дислокационной люминесценции установлено достоверно, следует считать, что она связана с рекомбинацией на МКД, генерируемых в кристалле при движении дислокаций, а не непосредственно с областями ядер дислокаций. Структура электронных состояний вблизи дислокаций считается более стабильной, что подтверждается, например, результатами исследования воздействия пластической деформации на глубокие уровни CdTe [8].

Заключение. Обобщая результаты исследований ФЛ кристаллов CdSe и CdTe, пластически деформированных при низкой температуре, и ранее проведенные аналогичные исследования кристаллов CdS, можно сделать важный вывод о том, что обнаружено существование некоторого нового типа дефектов, который свойствен по меньшей мере всем халькогенидам кадмия. Эти дефекты, по-видимому, являются комплексами элементарных точечных собственных дефектов структуры с низкой симметрией [12], образуются при движении дислокаций и локализованы в плоскостях их скольжения. Эти комплексы дефектов являются метастабильными, сохраняются неизменными в диапазоне криогенных температур, быстро отжигаются уже при комнатной температуре. Благодаря тому что МКД являются центрами излучательной рекомбинации, им в спектрах краевой эмиссии соответствует и новый тип полос — дислокационные полосы ФЛ. ДП ФЛ также присущи кристаллам халькогенидов кадмия как хорошо известные экситонные и краевые полосы излучения. В таблице с целью иллюстрации общности спектров сведены энергетические положения основных полос ФЛ халькогенидов кадмия при $T = 4.2$ К. Для удобства сравнения спектров энергии приведены в безразмерных единицах, нормированных на ширину запрещенной зоны E_g .

Как видно из таблицы, ДП ФЛ располагаются между экситонными линиями и полосами краевой эмиссии. По мере увеличения степени ионности соединения (сверху вниз) ДП смещаются в сторону края поглощения, такое же поведение демонстрируют полосы и других типов ФЛ. Кроме этого, для ДП ФЛ характерны малая полуширина и слабая электрон-фононная связь, в частности, с продольными оптическими колебаниями решетки. Такие особенности свойственны спектрам излучения экситонов, связанных на дефектах структуры.

Изучение полос нового типа ФЛ стало возможным только благодаря обнаружению низкотемпературной пластичности халькогенидов кадмия на кристаллах сульфида кадмия. Механизм образования дефектов при протекании процессов пластичности до настоящего времени остается недостаточно выясненным. Пластическое течение при низкой температуре создает комплексы дефектов со структурой, достаточно стабильной для их исследования. Это обстоятельство, вероятно, поможет приблизиться к непосредственному исследованию элементарных процессов дефектообразования в кристаллах при пластической деформации.

Л и т е р а т у р а

- [1] Сальков Е. А., Тарбаев Н. И., Шепельский Г. А. — УФЖ, 1981, т. 26, в. 9, с. 1570—1572.
- [2] Негрий В. Д., Осипьян Ю. А. — ФТТ, 1982, т. 24, в. 2, с. 344—348.
- [3] Сальков Е. А., Тарбаев Н. И., Шепельский Г. А. — ФТТ, 1980, т. 22, в. 4, с. 1110—1113.
- [4] Гринь В. Ф., Сальков Е. А., Тарбаев Н. И., Шепельский Г. А. — ФТТ, 1979, т. 21, в. 6, с. 1690—1695.
- [5] Баженов А. В., Осипьян Ю. А., Штейнман Э. А. — ФТТ, 1976, т. 18, в. 4, с. 933—938; 1980, т. 22, в. 2, с. 389—394.
- [6] Физика и химия соединений A^2B^6 . М., 1970. 624 с.
- [7] Осипьян Ю. А., Штейнман Э. А. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1973, т. 37, в. 4, с. 718—721.
- [8] Gelsdorf F., Schröter W. — Phil. Mag. A, 1984, v. 49, N 5, p. L35—L41.
- [9] Smirnova I. S. — Phys. St. Sol. (b), 1984, v. 126, N 1, p. 177—189.
- [10] Zanio K. Semiconductors and semimetals, v. 13. Cadmium Telluride. N. Y., 1978. 235 p.
- [11] Karwowska J., Figielski T. — Cryst. Lat. Def., 1978, v. 8, p. 55—56.
- [12] Сальков Е. А., Тарбаев Н. И., Шепельский Г. А. — ФТП, 1981, т. 15, в. 8, с. 1467—1472.

Институт полупроводников АН УССР
Киев

Получена 23.12.1987
Принята к печати 11.03.1988