

УДК 621.315.592

## Растворимость кислорода в монокристаллах CdS и их физико-химические свойства

© Н.К. Морозова, А.А. Канахин, А.С. Шнитников

Национальный исследовательский университет „Московский энергетический институт“, 111250 Москва, Россия

E-mail: MorozovaNK@mail.ru

(Получена 12 ноября 2015 г. Принята к печати 21 декабря 2015 г.)

Рассматривается специфика растворения кислорода в CdS на примере монокристаллов, выращенных методом газового транспорта с отклонениями от стехиометрии при 1100°С. Дан анализ влияния различного типа собственных точечных дефектов в кристаллах разного состава на формы присутствия кислорода. Показано, что термодинамически наиболее устойчивым является состав нестехиометрического „самоактивированного сульфида кадмия“, стабилизированного кислородом.

### 1. Введение

Вопрос о растворимости кислорода в соединениях  $A^{II}B^{VI}$  неоднократно поднимался при исследовании их свойств [1–5]. Анализ работ за последние два десятилетия позволяет снять имеющиеся противоречия в плане возможной величины растворимости этой примеси и роли собственных точечных дефектов. Нами исследовано дефектообразование в CdS на основе схемы Шоттки–Френкеля, для которой ранее продемонстрировано соответствие электрическим свойствам CdS в противопоставление антиструктурной модели. Кислород в условиях роста входит как фоновая примесь до предела насыщения [2,4].

### 2. Эксперимент

Расчетные концентрации точечных дефектов сопоставлены условиям выращивания монокристаллов по методу Маркова–Давыдова при 1100°С в пределах всей области гомогенности CdS (рис. 1). На рис. 1 условия выращивания монокристаллов сопоставлены диаграмме на шкале  $P_{Cd}$ , которая расположением штрихов по  $P_{Cd}$  определяет состав кристаллов, а длиной штрихов — содержание в них кислорода [4]. Видно, что растворимость кислорода при отклонении кристаллов от стехиометрии изменяется не плавно, а проходит через максимум.

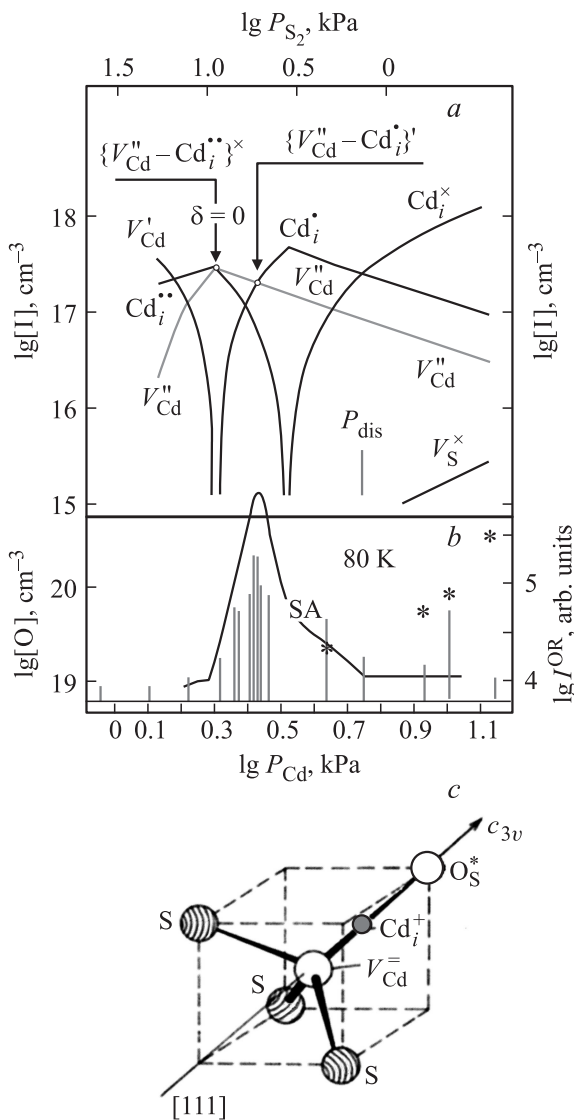
Наибольшее количество кислорода, по экспериментальным данным, соответствует составам центральной области диаграммы: от точки стехиометрии  $\delta = 0$  до точки  $P_{дис}$ . Растущие при малом давлении в паровой фазе паров серы такие кристаллы в твердой фазе переходят в область составов с небольшим избытком кадмия. В них присутствуют положительно заряженные собственные точечные дефекты  $Cd_i^{\bullet}$ , которые могут обеспечивать объемную и, частично, зарядовую компенсацию кислорода в решетке  $A^{II}B^{VI}$ . В пределах всей области гомогенности эти образцы выделяются однородностью кристаллической структуры, описанной

в [4]. Исследования, проведенные в [3,4], выявили характерное самоактивированное SA-свечение для составов центральной области. Максимальная интенсивность SA-свечения наблюдается, когда концентрация однократно положительно заряженных дефектов  $Cd_i^{\bullet}$  равна концентрации двукратно отрицательно заряженных  $V_{Cd}''$ , что обеспечивает максимальную концентрацию комплексов  $\{V_{Cd}''-Cd_i^{\bullet}\}'$  или А-центров [1].

А-центр может формироваться с участием кислорода, обладающего эффективным отрицательным зарядом  $O_S^*$ . При этом кислород в серном узле решетки  $O_S^*$  как изоэлектронная примесь замещения (с большой разницей свойств по отношению к атому  $S_S$  основной решетки) за счет сил объемной компенсации ( $-\Delta V$ ) и эффективного отрицательного заряда (\*) взаимодействует с близлежащим кадмием. Такие представления развиты на щелочногаллоидных кристаллах и  $A^{II}B^{VI}$  [6–9]. В данном случае атом Cd смещается из узла решетки — центра тетраэдра в направлении [111] к кислороду до устойчивого равновесия. Смещение атома кадмия  $Cd_{Cd} \rightarrow Cd_i^{\bullet}$  под воздействием изоэлектронной примеси кислорода можно рассматривать как образование вакансии  $V_{Cd}''$  и кадмия в междоузлии  $Cd_i^{\bullet}$ . А-центр соответствует в этом случае комплексу  $\{V_{Cd}''-Cd_i^{\bullet}O_S^*\}'$ , который стабилизирован кислородом. Центр люминесценции может иметь более сложную структуру, чем А-центр [4]. Модель предполагает участие кислорода в составе центра. Результаты экспериментов, приведенные на рис. 1, подтверждают, что изменение интенсивности SA-свечения повторяет изменение концентрации кислорода и А-центров, причем максимальной интенсивности SA-свечения соответствует максимальное количество А-центров в кристаллах.

Сопоставление наших результатов с исследованиями области гомогенности CdS, представленными на рис. 2 по данным [10], позволяет получить дополнительную информацию относительно составов центральной области диаграммы дефектообразования CdS от  $\delta = 0$  до точки  $P_{дис}$ .

Как видно из рис. 2, эти составы выделяются тем, что имеют более высокую температуру плавления по срав-



**Рис. 1.** Диаграмма равновесия собственных точечных дефектов в газофазном CdS при 1100°C, изменение с составом кристаллов концентрации кислорода и интенсивности самоактивированного SA и оранжевого OR (звездочки) свечения при 80 K. Зарядовые состояния дефектов (–, ––, 0, +, ++), обозначены как (', " , ×, •, ●) соответственно. Ниже дана модель А-центра с участием кислорода на примере CdS.

нению с другими, в частности, стехиометрическим CdS. Выделенная область составов включает точку с максимальным количеством кислородных А-комплексов, стабилизирующих структуру, а также совпадающие с ней точки: максимальной интенсивности SA-люминесценции и наивысшей температуры плавления CdS.

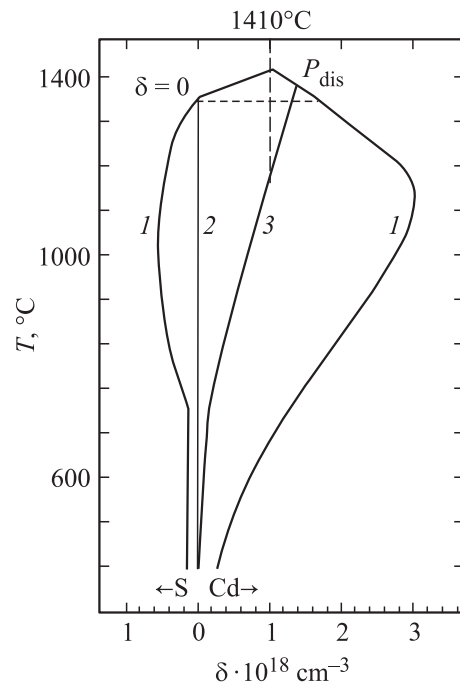
Сумма данных позволяет сопоставить состав термодинамически наиболее устойчивого нестехиометрического CdS (рис. 2) „самоактивированному сульфиду кадмия“, стабилизированному кислородом (рис. 1). Это понятие широко используется в литературе, однако суть его до настоящего времени не представлялась столь определенной.

### 3. Кислород в CdS с избытком серы и в стехиометрических кристаллах

Эта область составов CdS от точки стехиометрии  $\delta = 0$  к избытку серы бедна кислородом (рис. 1). Здесь отсутствуют собственные дефекты, которые могут взаимодействовать с кислородом, компенсируя центры  $O_S^*$ . Действительно, кислород в узле решетки создает локальные деформации сжатия ( $-\Delta V$ ) — такие же, как и все виды присутствующих вакансий. Дефекты  $Cd_i^{••} (+\Delta V)$  слабо компенсируют объемное несоответствие вакансий, так как размер  $Cd_i^{••}$  и концентрация существенно меньше, чем  $Cd_i^{\bullet}$  центральной области.

Существенное уменьшение  $[O]$  наблюдается уже в точке стехиометрии  $\delta = 0$  (рис. 1). Эта точка приходится на равенство концентраций дефектов  $Cd_i^{••}$  и  $V_{Cd}^{''}$  и их комплексов  $\{Cd_i^{••} - V_{Cd}^{''}\}^{\times}$ . В работах [3,4] показано, что акцепторный уровень такого нейтрального комплекса связан с центром другого свечения — SAL, максимум интенсивности которого соответствует точке  $\delta = 0$ . При этом усиление SAL-свечения и максимум его в точке стехиометрии не коррелируют с концентрацией кислорода в кристаллах. Кислород, очевидно, не входит в состав комплекса  $\{Cd_i^{••} - V_{Cd}^{''}\}^{\times}$ , который включает те же дефекты, что и описанные выше для области с избытком серы.

Тенденции изменения состава кристаллов CdS с отклонениями от стехиометрии при взаимодействии с газовой фазой, содержащей кислород, определяют равновесие CdS–CdSO<sub>4</sub>–CdO [11]. Согласно ему, при соблю-



**Рис. 2.** Зависимость температуры плавления сульфида кадмия от состава в пределах области гомогенности [10]. Ход соответствующих кривых: отклонение от стехиометрии: 1 — 1, стехиометрия — 2, давление диссоциации — 3.

дении постоянного отношения Cd/S значительное увеличение концентрации легирующего кислорода в атмосфере роста приводит не к увеличению растворимости кислорода в твердом растворе CdS(O), а к переходу в область устойчивости сульфата кадмия.

Предельное содержание растворенного кислорода в исследуемых кристаллах CdS, по экспериментальным данным, не превышает 1 мол% ( $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ). Такие концентрации типичны для примесей типа НМAs, но заметно меньше, чем предполагалось ранее в работе [5]. Полученные данные изменения концентрации кислорода в пределах области гомогенности CdS позволяют объяснить зеркальный ход кривой, характеризующей уменьшение параметра решетки этих кристаллов от состава [12]. Максимальное количество кислорода, которое может войти в решетку газофазного сульфида кадмия, вблизи температуры плавления  $\leq 3$  мол%. [4].

В связи с этим не ясно — возможно ли получение образцов твердого раствора CdS(O) в области средних составов системы CdS—CdO, так как увеличение количества кислорода в газовой фазе при росте переводит кристалл в область устойчивости других равновесных фаз: сульфата или оксида кадмия. Такие сведения имеются в литературе [13,14]. Однако в последние годы появились работы, представляющие первые экспериментальные данные о возможности создания таких систем твердых растворов в неравновесных условиях с использованием радиочастотного магнетронного распыления [19].

#### 4. Особенности вхождения кислорода в „кристаллы с большим избытком кадмия“

Участок диаграммы равновесия дефектов для таких образцов приведен для кристаллов, выращенных при введении в зону роста не избыточных паров серы, а паров кадмия с возрастающими  $P_{\text{Cd}} > P_{\text{дис}}$ . Концентрация кислорода в целом для всех кристаллов, выращенных с большим избытком кадмия, порядка  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Кислород, имея эффективный отрицательный заряд, слабее взаимодействует с нейтральными дефектами  $\text{Cd}_i^x$  и  $V_s^x$ , преобладающими в этих образцах, где количество SA-комплексов уменьшается почти до нуля (рис. 1).

Однако наряду с общей картиной в отдельных образцах этой группы содержание кислорода могло быть значительно выше, достигая  $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . Как мы уже отмечали, при такой концентрации кислорода кристаллы не могут быть отнесены к твердому раствору CdS(O). Предположения подтвердились исследованиями их спектров катодолюминесценции [13], в которых обнаружены экситонные полосы оксида кадмия  $\sim 530 \text{ нм}$  при 300 К. Их спектральное положение уточняет величину прямой запрещенной зоны CdO (2.45 эВ при 80 К и 2.37 эВ при 300 К). Возможность совместного образования фазы CdO в CdS связана, скорее всего, с введением паров кадмия в процессе выращивания, поскольку область роста при этом предельно приближена к фазовой границе CdS/CdO [11].

Дополнительную информацию дает анализ структуры кристаллов с большим избытком кадмия. Исследования [3,4] показали, что для них имеет место частичный распад твердого раствора CdS(O)Cd при охлаждении от температуры роста, что проявляется в РЭМ слоистой неоднородностью объема, связанной с выделениями кадмия в плоскостях (0001). Структура неустойчива при старении, отжиге или радиационном воздействии [4,15].

Кислород в таких кристаллах не связан в комплексы. Это, по-видимому, влияет на значительное, по сравнению с расчетной, увеличение концентрации вакансий серы в CdSCd в результате возможного удаления серы с летучим  $\text{SO}_2$ . На поверхности образуются обедненный кислородом слой до 0.2 мкм и нанокристаллы бескислородного CdS [4,9,14].

Исследование оптических свойств рассматриваемой группы кристаллов с избытком кадмия обнаруживает необычное оранжевое свечение с максимумом 630 нм (рис. 1, звездочки). Интенсивность свечения усиливается с избытком кадмия, но не коррелирует с концентрацией кислорода в кристаллах.

Можно считать, что оранжевое свечение возникает на поверхности кристаллов, поскольку спектры люминесценции (рис. 1, звездочки) снимались по методике с малой глубиной информационного слоя [4,3]. Первоначально природа оранжевой полосы ошибочно приписывалась свечению на  $F^+$ -центрах [3,4,7,16]. Позднее в [17] показано, что внутрицентровые переходы с возбужденного на основной уровень  $F^+$ -центра происходят безызлучательно. Однако оранжевое свечение на вакансиях серы в CdS оказалось типичным, особенно при исследовании оптических свойств нанокристаллов CdS (например, [18]). Поверхность их является источником множественных вакансий серы. Однако природа свечения 630 нм на  $V_S$  получила иную интерпретацию. Она определена переходами возбужденного зонного электрона на поверхностные уровни рекомбинации  $V_S$  [18]. Согласно [15,16], оранжевое свечение наводится электронным пучком при исследованиях в растровом электронном микроскопе кристаллов CdS с избытком кадмия.

#### 5. Заключение

Проведенные исследования углубили представления о взаимодействии кислорода с собственными точечными дефектами CdS различного типа и позволили подтвердить соответствие эксперимента схеме дефектообразования Шоттки—Френкеля.

Для составов CdS от стехиометрического до максимально обогащенных серой отсутствуют собственные точечные дефекты, которые могут способствовать значительному растворению кислорода.

Концентрация растворенного кислорода максимальна для „самоактивированного сульфида кадмия“ CdS(O). Этот состав термодинамически наиболее устойчив и поэтому является основополагающим при использовании нелегированного CdS в оптоэлектронике.

Благодаря летучести  $\text{SO}_2$  и НМAs-эффекту кислород удаляется из сульфида кадмия в процессе выращивания, определяя возникновение обедненного кислородом слоя до  $\sim 0.2$  мкм, что существенно может отличаться от содержания кислорода в объеме [15].

## Список литературы

- [1] *Физика и химия соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}$* . Под ред. М. Авен, Д. Пренер (М., Мир, 1970).
- [2] Н.П. Голубева, М.В. Фок. *ЖПС*, **17** (2), 261 (1972).
- [3] Н.К. Морозова, Д.А. Мидерос, Н.Д. Данилевич. *Кислород в оптике соединений II–VI в свете теории антипересекающихся зон* (Saarbrücken, Germany, LAP, 2013).
- [4] Н.Д. Данилевич. Канд. дис. (М., МЭИ, 2011).
- [5] Н.К. Морозова, А.В. Морозов, В.С. Зимогорский. *Неорг. матер.*, **29** (7), 1014 (1993).
- [6] Э.Д. Алукер, Д.Ю. Лусис, С.А. Чернов. *Электронные возбуждения и радиолоуминесценция щелочно-галлоидных кристаллов* (Рига, Зинатне, 1979).
- [7] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. *Сульфид цинка. Получение и оптические свойства*, под ред. М.В. Фока. (М., Наука, 1987).
- [8] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, В.В. Блинов, Е.М. Гавришчук. *ФТП*, **35** (1), 25 (2001). N.K. Morozova, I.A. Karetnikov, V.V. Blinov, E.M. Gavrishchuk. *Semiconductors*, **35** (1), 24 (2001).
- [9] А.А. Канахин. Канд. дис. (М., МЭИ, 2015).
- [10] L.R. Shiosawa, J.M. Jolt. Applied Research Laboratories 60-107. Contract F.336. 15-68-c-1601 (Austin, Washington, 1969).
- [11] W. Van Gool. *Phil. Res. Rep.*, **15**, 238 (1960).
- [12] М.Ю. Ребров. Докл. АН СССР. *Физика*, **307** (3), 597 (1989).
- [13] Н.К. Морозова, А.А. Канахин, В.Г. Галстян, А.С. Шнитников. *Изв. вузов. Физика*, **57**(10), 122 (2014).
- [14] Y.L. Soo, W.H. Sun. *Bull. Am. Phys. Soc. APS March Meeting*, **52** (2007).
- [15] Н.К. Морозова, Н.Д. Данилевич, В.И. Олешко, С.С. Вильчинская. *Изв. вузов. Электроника*, **93** (1), 14 (2012).
- [16] Н.К. Морозова, А.А. Канахин, В.Г. Галстян, И.Н. Мирошникова. *ФТП*, **47** (8), 1014 (2013).
- [17] V.A. Nikitenko, K.E. Tarkrea, I.V. Pykanov, S.G. Stoyuhin. *J. Appl. Spectroscopy*, **68** (3), 1 (2001).
- [18] Yang Yanga, Huilan Chena, Ximao Bao. *J. Cryst. Growth*, **252**, 251 (2003).
- [19] M.Yu.M. Jaquez, K.M. Ting, M. Hettick, W. Walukiewicz et al. *J. Appl. Phys.* **118**, 215 702 (2015); doi: 10.1063/1.4936551

Редактор Г.А. Оганесян

## Oxygen solubility in CdS monocrystals and their physicochemical properties

N.K. Morozova, A.A. Kanakhin, A.S. Shnitnikov

National Research University  
„Moscow Power Engineering Institute“,  
111250 Moscow, Russia

**Abstract** We consider the specifics of oxygen dissolution in CdS on the example of single crystals grown by the gas transport with deviations from stoichiometry in the 1100°C. Influence of intrinsic point defects in crystals with various composition on form the presence of oxygen configuration is analyzed. It is shown that the most thermodynamically stable is the composition of non-stoichiometric „self-activated cadmium sulphide“ stabilized oxygen.