

Оптические свойства слоев CdS(O), ионно-легированных кислородом, с позиции теории антипересекающихся зон

© Н.К. Морозова[¶], А.А. Канахин, И.Н. Мирошникова, В.Г. Галстян*

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

* Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,
117333 Москва, Россия

(Получена 27 августа 2012 г. Принята к печати 12 сентября 2012 г.)

Исследованы спектры микрокатодолюминесценции и фотоотражения слоев CdS(O), ионно-легированных кислородом до $4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Методика съемки спектров микрокатодолюминесценции давала информацию из объема легированного слоя. Получены экситонные спектры микрокатодолюминесценции, которые определяют концентрацию растворенного кислорода в слоях CdS(O) и влияние отклонения от стехиометрии подложек. В режиме катодолюминесценции растрового электронного микроскопа КЛ РЭМ исследована однородность ионно-легированных слоев. Установлено возникновение светящихся участков, которые обязаны полосе $\sim 630 \text{ нм}$. Выяснена причина усиления этой микрокатодолюминесценции при радиационном отжиге и подтверждена ее природа как свечение центров F^+ в CdS. Получены новые результаты по спектрам фотоотражения, которые описывают особенности поведения кислорода как изоэлектронной примеси типа НМAs на поверхности слоев. Показано, что сера полностью связывает и удаляет кислород из CdS(O). Чистый по кислороду CdS остается на поверхности в виде наночастиц, размер которых зависит от концентрации кислорода в слое. Результаты не противоречат теории антипересекающихся зон.

Примесь кислорода O_S в сульфиде кадмия дает твердые растворы типа НМAs (highly mismatched alloys) [1–4], для которых наблюдается изменение зонной структуры — „НМAs эффект“. Этот эффект имеет место только при определенной степени несоответствия свойств атома изоэлектронной примеси и замещаемого атома решетки. Так, в паре O–S различия размеров ($\Delta r = 0.5 \text{ \AA}$) и электроотрицательностей ($\delta_\chi = 1.0$) оказываются достаточными [5], поэтому в кристаллах CdS(O), ZnS(O) наблюдается изменение зонной структуры [1,6,7], в частности, предполагаемое теорией антипересекающихся зон (BAC (band anticrossing)) резкое уменьшение ширины запрещенной зоны [1,8,9].

В работе [10], а также ранее в [1,6,11] показано, что напряжения, которые создает изоэлектронный акцептор — кислород в решетках сульфидов, уравниваются только в объеме, что обеспечивает стабильность твердого раствора. Показано, что положение экситонных полос катодолюминесценции в спектрах CdS(O), полученных из глубины $\sim 125 \text{ мкм}$, указывает на изменение ширины запрещенной зоны, соответствующее концентрации кислорода в кристаллах по данным анализов [11].

На (вблизи) поверхности тех же кристаллов резкое локальное искажение, создаваемое изоэлектронными центрами O_S — НМAs эффект, способствует выходу кислорода из решетки. Аналогичная нестабильность твердых растворов у поверхности обнаружена на ZnS(O), ZnSe(O) [6,7]. В случае CdS(O) выход кислорода из твердого раствора облегчается образованием летучего оксида серы SO_2 , который прочнее оксида металла CdO в отличие от других соединений $A^{IV}B^VI$.

Экситонные спектры, снятые при малой глубине информационного слоя, как катодо-, так и фотолюминес-

ценции, характеризуют поверхностные слои CdS(O) как относительно чистый по кислороду сульфид кадмия — с $[O] \leq 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [10,11].

В работах [10–12] было рассмотрено влияние легирования кислородом на оптические свойства монокристаллов CdS(O) при концентрации этой примеси до $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Сведения о зависимости спектров от концентрации кислорода, введенного в большей концентрации, можно получить для кристаллов, легированных кислородом методом ионной имплантации. В данной работе приводятся результаты исследования слоев CdS(O), ионно-легированных кислородом до $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Имплантация ионов $^{16}O^-$ осуществлялась при энергии пучка 300 кэВ, флюенсе $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ при комнатной температуре.

В качестве исходных подложек были взяты монокристаллы CdS с исходным содержанием кислорода $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Кристаллы выращены по методу Маркова–Давыдова из паровой фазы при 1100°C из „области стехиометрии“¹.

Учитывая описанную выше зависимость экситонных спектров от глубины информационного слоя [10,11], в работе использована методика исследования спектров микрокатодолюминесценции (МКЛ) в режиме растровой электронной микроскопии (РЭМ) в сравнении с данными по фотоотражению.

Методика съемки МКЛ в РЭМ [13,14] обеспечивала получение информации из объема ионно-легированного слоя при определенной энергии пучка электронов. Глубина легирования определялась из соотношения сред-

¹ Выращены при предельно малом избытке серы в паровой фазе, но уже с избытком Cd над стехиометрией в конденсированной фазе [11].

[¶] E-mail: MorozovaNK@mail.ru

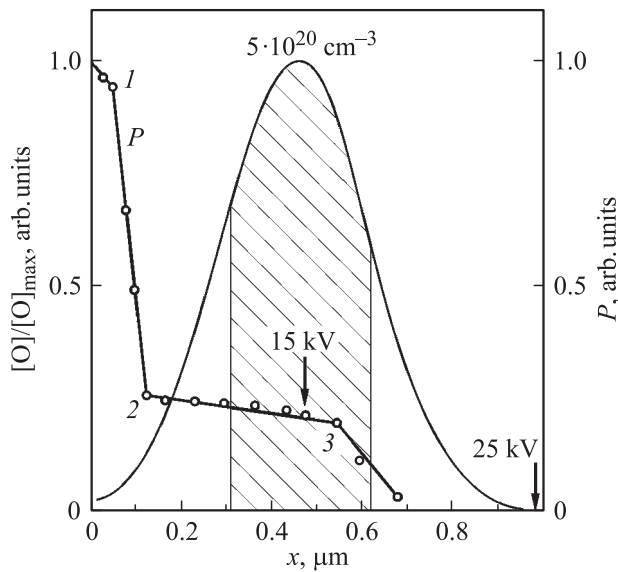


Рис. 1. Расчетный профиль распределения $^{16}\text{O}^-$ при энергии ионов 300 кэВ и концентрации вводимой примеси $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ в сравнении с зависимостью параметра контраста P от глубины проникновения зонда в подложку CdS(O) стехиометрического состава.

них уровней сигналов, характеризующих контраст от имплантированного слоя и исходной подложки (параметра контраста P). Экспериментальная зависимость P от глубины проникновения зонда (x) в кристалл CdS представлена на рис. 1.

Точки перегиба $P(x)$ выявляют участки прохождения зонда через дефектный слой: вблизи поверхно-

сти (1, 2), имплантированный слой (2, 3) и область выхода за пределы имплантированного слоя в подложку ($x \geq 0.6 \text{ мкм}$). Точка перегиба 3 характеризует фактически глубину ионно-легированного кислородом слоя CdS(O). Согласно усредненным экспериментальным данным, глубина этого слоя при энергии 300 кэВ составляет $\sim 0.6 \text{ мкм}$.

Глубина проникновения зонда РЭМ (d) зависит от энергии электронов [15]. Стрелки на рис. 1 определяют d для указанных напряжений катода. Поскольку зонд не точечный, возбуждение может распространяться шире. Так, при ограничении профиля электронного пучка полувысотой для 15 кВ на аноде эта область соответствует заштрихованной на рис. 1. При такой съемке спектр МКЛ дает информацию из объема ионно-легированного слоя, причем для области с максимальной концентрацией кислорода (рис. 1).

При напряжении 25 кВ, когда электронный зонд выходит в подложку (стрелка), область возбуждения распространяется не только в подложке, но частично охватывает имплантированный участок до $\sim 0.6 \text{ мкм}$.

Кроме того, условия съемки спектров МКЛ должны были обеспечить усиление экситонных полос по сравнению с самоактивированным свечением. Это достигалось в РЭМ при сравнительно высокой интенсивности возбуждения $10^{24} - 10^{25} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ и температуре 100 К. Самоактивированное (SA) свечение [12] при этом, хотя и уменьшается по интенсивности на 2–3 порядка, но не загасает и промеряется на уровне интенсивности экситонных полос.

Краевое свечение (ЕЕ), как показали предварительные исследования [10–12], в ионно-легированных кислоро-

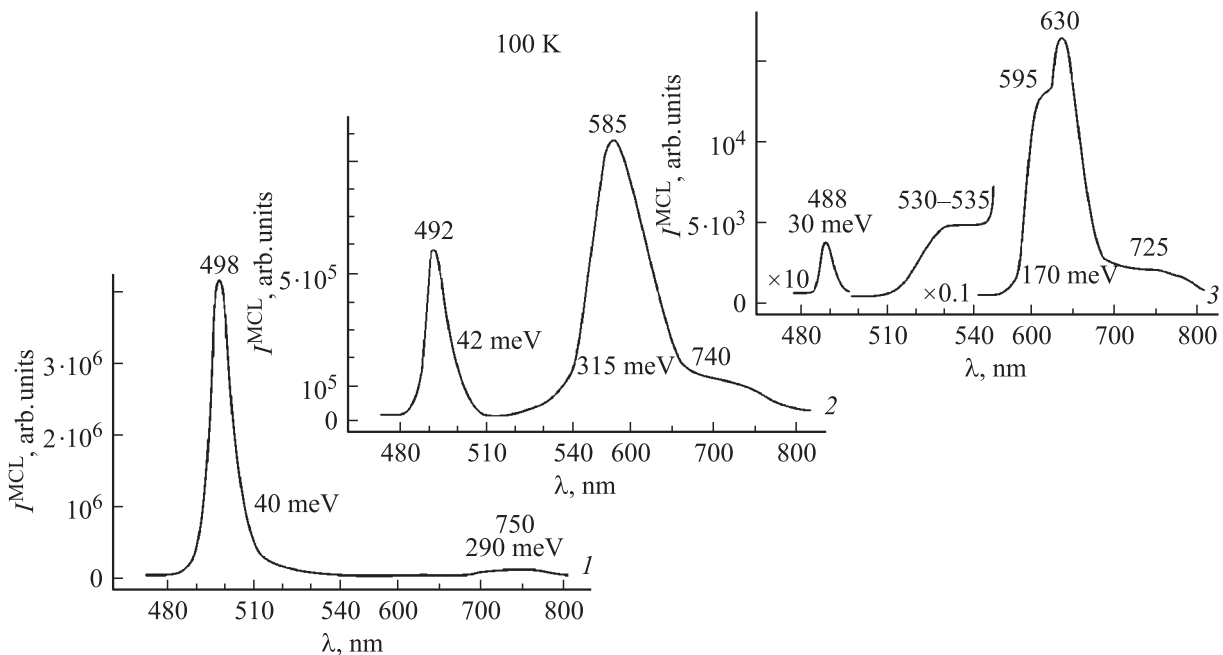


Рис. 2. Спектры МКЛ измерены при высокой интенсивности возбуждения $G = 10^{25} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ и 100 К в РЭМ: исходная подложка с Cd (0001) и серной (000 $\bar{1}$) сторон (1 и 2), ионно-легированный слой после термообработки при 415°C (3).

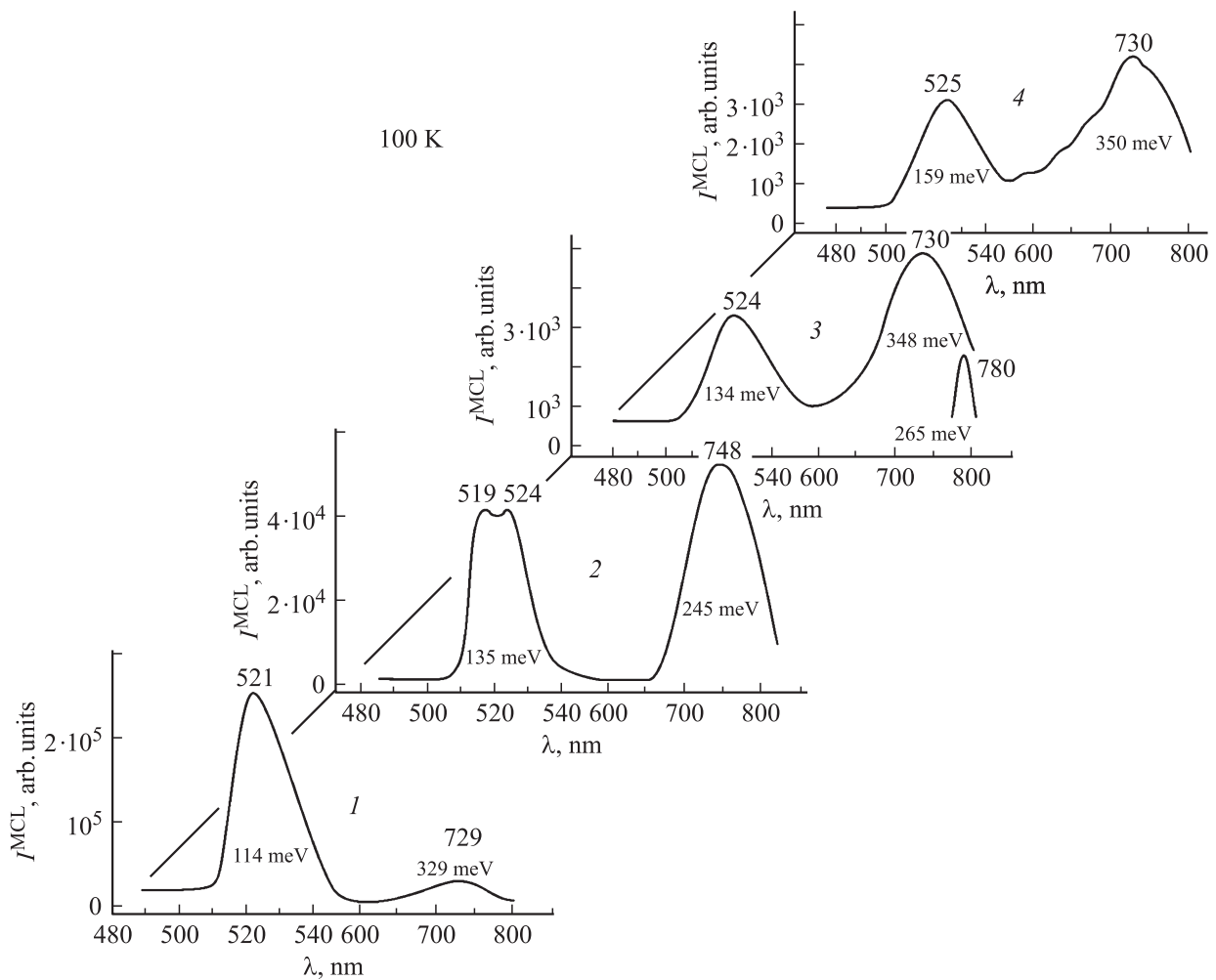


Рис. 3. Спектры МКЛ отдельных участков слоев CdS(O), снятые при 100 К и размере раstra РЭМ 10×10 мкм на подложках стехиометрического состава (1–3) и с небольшим избытком Cd (4). Напряжение катода 15 (1, 3, 4) и 25 кВ (2).

дом слоях CdS(O) не наблюдается. Оно и в выбранных нами подложках при условиях съемки в РЭМ (рис. 2, кривая 1) насыщается и отсутствует, загасая при температуре менее 100 К [16]. По данным [12,17,18], максимальная концентрация центров ЕЕ в кристаллах стехиометрического состава $\leq 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Ионное легирование кислородом, который входит при условии компенсации Zn_i^\bullet (или SA центрами) с изменением равновесия собственных точечных дефектов — состава CdS — концентрация центров ЕЕ уменьшается значительно [11,12,18], поэтому в ионно-легированных слоях CdS(O) при интенсивности возбуждения МКЛ в РЭМ $10^{24} - 10^{25} \text{ см}^{-3} \text{ см}^{-1}$ полосы краевого свечения не наблюдаются.

Рассмотрим первоначально спектры МКЛ образцов непосредственно после ионной имплантации. Спектры слоев CdS(O) приведены на рис. 3 (без отжига)² в диапазоне длин волн 480–800 нм. Как видно из рисунка,

² Отжиг ионно-легированных слоев CdS(O) проводился, как будет показано далее, на воздухе в открытой ампуле длительностью 1 ч при 375, 415°C.

A-экситон CdS — 488.2 нм (100 К) перемещается из голубой в зеленую область спектра 521–525 нм (100 К). Спектр МКЛ CdS(O) при концентрации кислорода $4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ представлен двумя полосами — экситонной и красной компонентой SA. Более коротковолновых (КВ) полос в экситонной области спектра до 480 нм не наблюдается.

Таким образом, наблюдается основной, ожидаемый по теории ВАС, эффект влияния кислорода, а именно возникает смещенная в длинноволновую (ДВ) сторону экситонная A-полоса, положение которой в соответствии с концентрацией кислорода $[\text{O}_s]$ в твердом растворе CdS(O) определяет уменьшение ширины запрещенной зоны³.

Область экситонного спектра исследована на разных кристаллах и участках ионно-легированных слоев с целью выяснения характера вхождения кислорода в

³ По данным [19], смещение экситонных полос при увеличении в CdS концентрации $[\text{O}_s]$ должно составлять 90 мЭВ на 1 мол% ($2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$).

кристалл в виде твердого раствора замещения CdS(O). Наиболее ДВ положение А-экситона CdS(O) при 100 К соответствовало $(524-525) \pm (1-2)$ нм, а максимальный уровень легирования по этим данным определен как $4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Небольшое расхождение введенной при имплантации концентрации $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и полученной экспериментально свидетельствует о том, что кислород при ионной имплантации преимущественно, но не весь, входит в узлы решетки.

В спектрах разных участков имплантированных слоев экситонные полосы при небольшом ДВ сдвиге испытывают уширение (от 80 до 150 мэВ), что определяется, очевидно, увеличением дефектности с увеличением уровня легирования. При этом интенсивность экситонной, как и SA люминесценции, с ростом $[\text{O}_S]$ падает (рис. 3). Большого разброса в положении экситонных полос, соответствующих максимальному ДВ сдвигу после ионной имплантации, мы не получили [20]. Сравнение спектров с расчетной схемой для $[\text{O}_S] = 4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ дает четкую интерпретацию всем основным его составляющим: ex-полосе, Н и L компонентам самоактивированного свечения [20].

Подложки стехиометрического состава (и с избытком серы) хуже легируются: для них положение экситонной полосы CdS(O) может соответствовать 321 нм (рис. 3, кривая 1) наряду с участками с большей $[\text{O}_S]$ — 324 нм (рис. 2, кривая 3). При избытке Cd экситонные полосы всегда более длинноволновые — 525 нм и уширены (рис. 3, кривая 4)⁴. Если энергия электронного пучка РЭМ выше допустимых пределов по глубине ионнолегированного слоя, то, кроме одной основной экситонной полосы из объема слоя CdS(O), появляется вторая более КВ — А-экситон подложки. Такой спектр МКЛ при 25 кВ приведен на рис. 3 (кривая 2).

Обнаружение экситонных полос CdS(O), соответствующих концентрации растворенного кислорода в ионнолегированных слоях, не тривиально. Ранее по литературным данным [14,21,22] этот эффект не был выявлен, поскольку не учитывалось изменение $[\text{O}]$ с глубиной информационного слоя, а также состав собственных точечных дефектов исходных подложек, так как кристаллы CdS, выращенные с избытком серы, могут вообще не допускать легирования кислородом.

Самоактивированное SA свечение сульфида кадмия, согласно [11,12], представлено полосами Н и L, которые обусловлены переходами из E_+ и E_- подзон CdS(O) на глубокий акцепторный уровень А-центра.

При увеличении концентрации кислорода, в соответствии с изменением структуры зоны проводимости CdS(O) по теории ВАС, Н-компонента SA свечения смещается в коротковолновую сторону (навстречу экситонной полосе), а L-компонента — в противоположную длинноволновую сторону [11,12].

⁴ На подложках CdS с большим избытком Cd промеряется экситонная полоса 548 нм твердого раствора CdS(O) $4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и при 300 К. Она по интенсивности на порядок меньше интенсивности красной полосы 740 нм.

Из SA полос непосредственно после ионной имплантации для слоев CdS(O) наиболее типична красная полоса 700–780 нм. Резкое усиление этого свечения или возникновение в кристаллах, где оно отсутствовало (рис. 3), после ионной имплантации подтверждает связь его с кислородом. Неоднородность слоев, а также спектральное положение полосы в области прозрачности CdS, когда возможно наложение МКЛ более глубоко лежащих слоев, определяют сложную структуру красной полосы.

В МКЛ слоев на подложках с наиболее совершенной кристаллической структурой удастся промерить, как отдельную, более узкую компоненту SA свечения L — 780 нм, соответствующую максимальной концентрации кислорода $[\text{O}_S] = 4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Она показана на рис. 3 (кривая 3) в виде вставки к основному спектру.

Коротковолновая оранжевая Н-компонента SA свечения < 600 нм проявляется при увеличении интенсивности возбуждения (рис. 2, кривая 2). После термообработки максимум оранжевой полосы сдвигается на 630 нм (рис. 2, кривая 3). Свечение 630 нм проявляется в спектрах CdS не всегда, и природа его долгое время оставалась неясной. В ранних работах полоса была отнесена к самоактивированному свечению [14].

В работах [11,12] дана интерпретация оранжевому свечению CdS как сложному, включающему две полосы разной природы. Одна из них с длиной волны < 600 нм действительно относится к SA люминесценции как Н-компонента и получила объяснение на базе теории антипересекающихся зон [12,19]. Вторая полоса ~ 630 нм наблюдалась в спектрах МКЛ исходных кристаллоподложек CdS(O) с избытком Cd. Она особенно усиливается при отжиге ионнолегированных кислородом слоев твердого раствора CdS(O) (рис. 2, кривая 3). После отжига полоса ~ 630 нм может перекрыть всю оранжево-красную область спектра CdS (рис. 4, кривые 1, 3).

Обратимся в связи с этим к экспериментальным данным, полученным при исследовании нами неоднородностей ионнолегированных кислородом слоев CdS(O) и подложек. При просмотре в режиме катодоллюминесценции (КЛ) граней монокристаллов под пучком РЭМ обнаружено возникновение свечения отдельных участков. Этот эффект наблюдался и на ионнолегированных слоях, и на подложках, особенно после термообработки. Характерной особенностью светящихся образований являлась возможность их появления в произвольном месте — иногда на совершенно ровной поверхности монокристаллов, которая начинает выделяться как светящаяся. В режиме КЛ светятся отдельные точки или скопления их в виде светящихся пятен, светлых полосок, отдельных частей монокристаллов и т.п. Светящиеся образования могут давать контраст даже в режиме вторичной эмиссии РЭМ (см. рис. 5, а).

При этом на явно дефектных участках, например на границах блоков, свечение может не наблюдаться, они в большинстве случаев оставались темными.

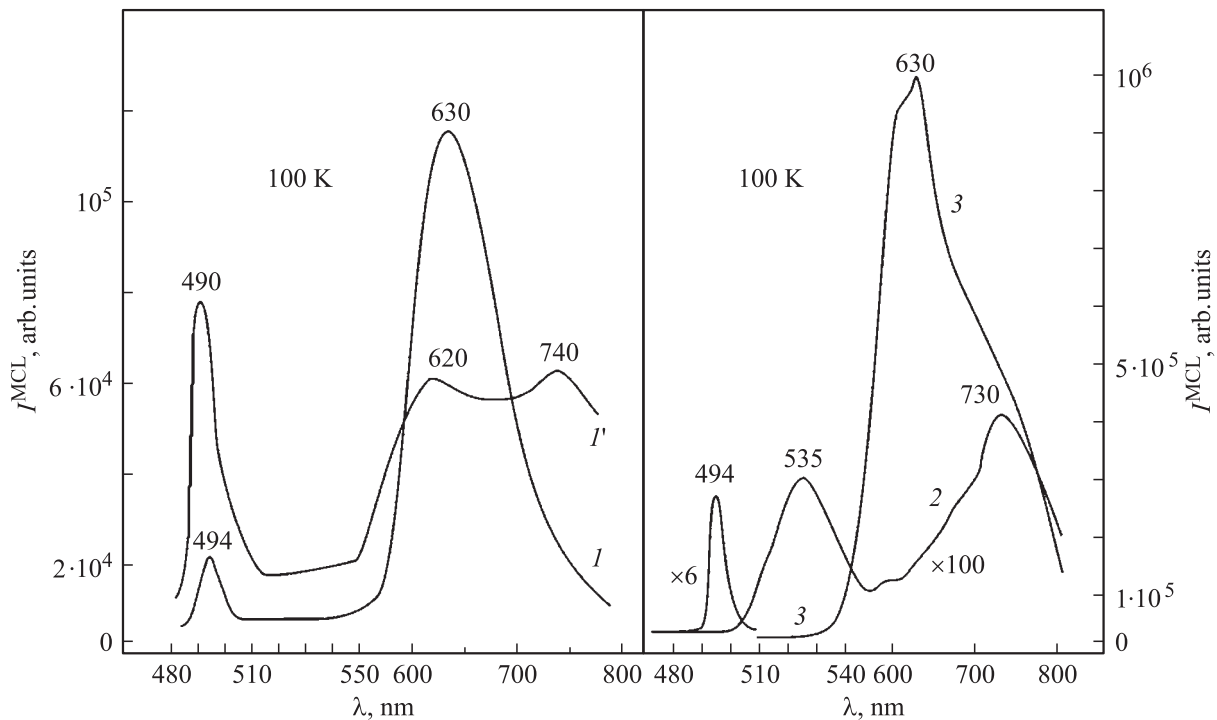


Рис. 4. Спектры МКЛ измерены при $G = 4 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ для участков неоднородностей: с большим количеством светящихся образований (I) и темного (I'), а также типичного участка ионно-легированного слоя CdS(O) на подложке с незначительным избытком Cd после ионной имплантации (2) и последующего отжига при 415°C (3).

Изучение МКЛ исходных кристаллов показало, что спектры светлых и темных участков разные (рис. 4).

Как видно из рис. 4, для темных участков в спектрах присутствуют красное SA свечение 740 нм, наряду с оранжевым 620 нм (кривая I'), и экситонная полоса 490 нм ($[\text{O}_\text{S}] \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Для светящихся в РЭМ участков в видимой области оранжевая люминесценция 630 нм преобладает (кривая I), а экситонная полоса более длинноволновая 494 нм, соответствует $[\text{O}_\text{S}] \sim 7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Меньшая интенсивность экситонной полосы и большее количество кислорода в МКЛ светлых участков свидетельствуют о том, что, во-первых, экситонное свечение не может отвечать за увеличение их светимости и, во-вторых, что свечение 630 нм возникает в областях с большей $[\text{O}_\text{S}]$.

После отжига, когда в режиме КЛ РЭМ контраст между светлыми и темными участками становится более отчетливым, различия их спектров МКЛ более существенные. Рассмотрим влияние отжига на МКЛ ионно-легированных слоев на подложках монокристалла CdS(O) с небольшим избытком Cd (рис. 4, кривые 2 и 3). На рис. 4 (кривая 2) приведен спектр МКЛ при 100 К, измеренный на участке слоя на однородном монокристаллическом блоке подложки. В спектре присутствует экситонная полоса 525 нм, обязанная твердому раствору CdS(O) с $[\text{O}_\text{S}] = 4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

После термообработки при 415°C экситонная полоса 525 нм CdS(O) исчезает. Вместо нее возникает более

узкая ($\sim 40 \text{ мЭВ}$) полоса 494 нм (рис. 4, кривая 3). Увеличение температуры отжига более 450°C сдвигает экситон до 491 нм, что свидетельствует о выходе кислорода из кристалла. В видимой области резко возрастает оранжевое свечение с максимумом 630 нм (рис. 4, кривая 3).

По данным [11,12], полоса люминесценции 630 нм обязана свечению F^+ центров, т.е. вакансиям серы, концентрация которых, согласно изучению дефектообразования в CdS [12], относительно невелика в кристаллах стехиометрического состава, вследствие чего полоса 630 нм в спектрах исходных подложек может не наблюдаться. Возникновение вакансий серы V_S в CdS в достаточно большой концентрации возможно на поверхности, в частности, в результате отжига ионно-легированных кислородом слоев. Можно полагать, что светящиеся образования на совершенных гранях ионно-легированных монокристаллов в РЭМ — это участки, которые теряют серу совместно с кислородом при распаде на поверхности твердого раствора CdS(O). Результаты по отжигу ионно-легированных кислородом слоев CdS являются еще одним подтверждением связи люминесценции 630 нм с вакансиями серы на поверхности CdS(O). Улетучивание из кристалла кислорода и серы должно приводить к образованию пор. Действительно, вне зависимости от степени отклонения от стехиометрии подложек в ионно-легированных слоях после термообработки было обнаружено образование множественных пор (рис. 5, б).

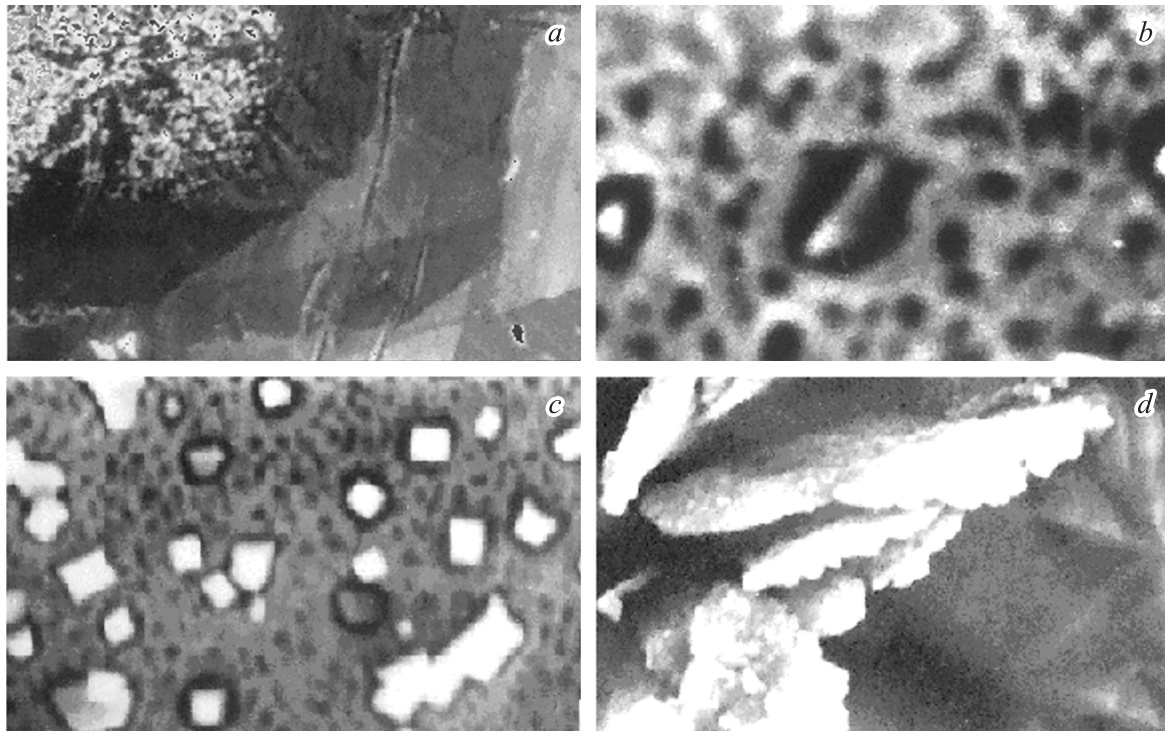


Рис. 5. Микрофотограммы в режиме ВЭ поверхности 0001 слоев на подложке стехиометрического состава после ионной имплантации и последующих отжигов при 415°C (*a–c*) и более 450°C (*d*). Увеличения: $\times 500$ (*a*), $\times 20\,000$ (*b*), $\times 5300$ (*c*), $\times 13\,000$ (*d*).

Для кристаллов-подложек CdS(O), с избытком введенного при росте Cd после ионной имплантации и отжига, в области пор выделяется избыточный Cd в виде пластинчатых кристаллов. Кроме того, судя по положению экситонной полосы 488 нм (рис. 2, кривая 3), остается чистый бескислородный CdS, поскольку кислород выходит из CdS(O) при отжиге. На рис. 5, *d* показано разрастание пластинчатых образований кадмия при более высокой температуре отжига 450–520°C. Состав кристаллов подтверждается микроанализатором РЭМ.

Оксид кадмия в объеме ионно-легированных кислородом слоев CdS(O) не наблюдается по спектрам МКЛ. Однако после отжига в РЭМ обнаруживают окисление выделяющегося при отжиге кадмия на поверхности. Это приводит к возникновению множественных мелких кристалликов размером 200–400 мкм (рис. 5, *c*), которые по форме соответствуют кубической фазе CdO. При этом оксид кадмия выявляется и в МКЛ. Поскольку выход кислорода из ионнолегированного слоя уменьшает интенсивность H-компоненты SA свечения (рис. 2, кривая 3), на спаде ее после отжига проявляется полоса 530–535 нм, обязанная экситону оксида кадмия [11,18].

Наряду с исследованием спектров, полученных из объема ионно-легированных слоев, были изучены те же образцы по низкотемпературным спектрам фотоотражения при глубине информационного слоя ~ 0.1 мкм. Исследование отражения позволило получить новую дополнительную информацию об особенностях экситон-

ных спектров CdS(O) вблизи поверхности. Изменение экситонных полос с увеличением [O] при отражении от поверхности монокристалла стехиометрического состава, облученного ионами кислорода дозами от 10^{17} до $5 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$, представлено на рис. 6.

Спектры отражения исходного кристалла (кривая 1) представлены узкими экситонными полосами (более 5 мэВ). После имплантации ионов кислорода (дозами 10^{17} – 10^{18} см $^{-3}$) полосы несколько уширяются, амплитуда их падает и наблюдается незначительный коротковолновый сдвиг.

Начинает проявляться A-экситон CdS(O) из объема кристалла — край дополнительного поглощения более 492 нм (кривая 3), который отсутствовал в отражении образцов до облучения, или с количеством кислорода $[O] \leq 10^{19}$ см $^{-3}$ (рис. 6, кривые 1, 2). Он отражает содержание кислорода в объеме кристалла. При ионном легировании кислородом до $5 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$ в спектрах отражения происходит полное размытие исходных экситонных полос CdS(O) (рис. 6, кривая 4).

При этом наблюдается изменение формы экситонных полос (рис. 6, кривая 3). В высокоэнергетической части полосы отражения промеряются слабые по интенсивности и очень узкие, ~ 3 мэВ, новые экситонные полосы — например, 485.7–486.3 нм (рис. 6, кривая 3) для A-экситона. Перекрываясь с ослабленными исходными, они дают суммарную полосу отражения, которая оказывается уширенной и заметно сдвинутой в корот-

Оценка $[O_S]$ в CdS из спектров при 77 К

№ кристалла	Максимум отражения λ , нм	$[O_S]$ см ⁻³ по ДВ сдвигу max отражения от A_{CdS}^{ex}	КВ сдвиг, нм (мэВ), середины полосы отражения от A_{CdS}^{ex} (487.17 нм)	$[O_S]$, см ⁻³ по данным ХГХ анализа
14	487.6	$5 \cdot 10^{18}$	486.6 (3.0)	10^{20}
9	487.4	$2.7 \cdot 10^{18}$	486.2 (5.1)	$> 10^{20}$
12	487.2	$4 \cdot 10^{17}$	485.6 (8.2)	$> 1.2 \cdot 10^{20}$
15	485.5	—	487.7 (13.0)	$1.2 \cdot 10^{20}$

Примечание. Середина полосы отражения соответствует $(A_{min} - A_{max})/2$, эВ.

коволновую сторону. Ширина запрещенной зоны, судя по спектральному положению этих полос, превышает E_g бескислородного CdS.

Такой же коротковолновый сдвиг экситонных полос отражения с увеличением концентрации кислорода $[O]$ мы обнаружили на группе исходных кристаллов. Эти кристаллы использовались в качестве подложек при $[O] = 10^{19}$ см⁻³, но выращенные с разным отклонением от стехиометрии имели изменения концентрации кисло-

рода в пределах $10^{19} - 10^{20}$ см⁻³ [10–12,16]. Для примера результаты для нескольких образцов с повышенным содержанием кислорода представлены в таблице.

Из таблицы видно, что КВ сдвиг экситонной полосы выявляется при измерении положения ее середины (или по КВ минимуму отражения). Положение длинноволнового экстремума (максимума отражения) почти не меняется и определяет концентрацию кислорода на поверхности $\sim 10^{18}$ см⁻³, тогда как концентрация кислорода в объеме, по данным анализа, выше 10^{20} см⁻³. Аналогичные результаты были получены для CdS при изучении спектров КЛ с малой глубиной информационного слоя [10,11], а также кристаллов ZnS:O и ZnSe:O [6,7].

Детальное исследование формы экситонных полос отражения показывает, что середина экситонной полосы сдвигается в КВ сторону с $[O]$, и тем сильнее, чем больше кислорода в объеме кристалла (см. таблицу). В работе [23], согласно подобным результатам, первоначально был сделан ошибочный вывод об увеличении ширины запрещенной зоны CdS с ростом концентрации растворенного кислорода в противовес теории антипересекающихся зон. Изучение экспериментальных данных в последующей работе тех же авторов [24] на базе методик электронной микроскопии и EXAFS показало, что в конденсированной системе Cd–S–O кислород связан исключительно с серой. Он и выходит из решетки вследствие НМAs эффекта также с серой в виде летучего SO₂. Ограниченная растворимость (порядка $\sim 1\%$) примесей типа НМAs означает, что сера, остающаяся с удалением кислорода, может образовать связи с кадмием в виде островковых скоплений — нанокристаллов чистого CdS. Размер нанокристаллов тем меньше, чем меньше остаточной серы, т.е. чем больше $[O]$ в исходных кристаллах. Таким образом, увеличение ширины запрещенной зоны CdS с ростом концентрации кислорода в [23,24] определялись образованием и размером нанокристаллитов сульфида кадмия на поверхности, и результаты не входят в противоречие с выводами теории ВАС.

В заключение можно отметить следующее.

1. В соответствии с $[O_S]$ экситонные полосы в объеме ионнолегированных слоев CdS(O) испытывают ДВ смещение, предопределяемое теорией антипересекающихся зон.

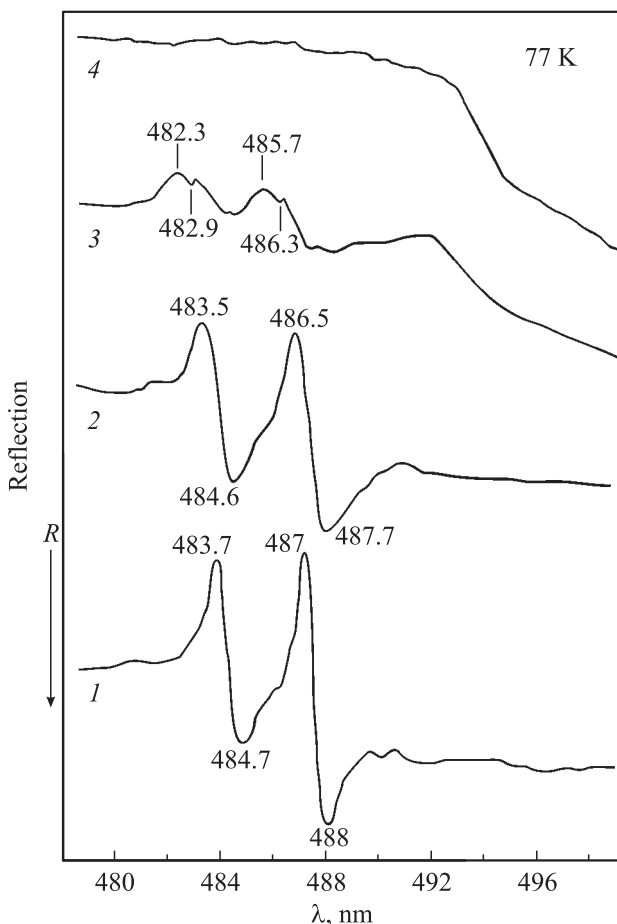


Рис. 6. Микрофотограммы спектров отражения при 77 К слоев CdS(O) на подложке стехиометрического состава: до ионной имплантации (1) и при концентрациях вводимой примеси 10^{17} (2), 10^{18} (3), $5 \cdot 10^{20}$ см⁻³ (4).

2. По результатам исследования спектров фотоотражения поверхностный слой CdS(O) толщиной ≤ 0.2 мкм теряет кислород, чему способствует НМAs эффект.

3. Избыточная сера связывает весь кислород в системе Cd-S-O и удаляет его в виде летучего оксида серы с образованием бескислородного CdS на поверхности. Размер нанокристаллитов CdS на поверхности тем меньше, чем большее количество серы выделилось из CdS в виде SO₂, т. е. чем больше кислорода в исходном образце.

4. Результаты по отжигу ионно-легированных кислородом слоев подтверждают связь возникающей люминесценции 630 нм с вакансиями серы, или F⁺ центрами, образующимися на поверхности CdS.

5. Кислород при ионной имплантации, очевидно, входит с компенсацией Zn_i или SA центрами, что сдвигает равновесие СТД и изменяет состав слоя CdS(O), препятствуя образованию центров краевого свечения.

Список литературы

- [1] Д.А. Мидерос. Автореф. канд. дис. (М., МЭИ, 2008).
- [2] T. Sandu, W.P. Kirk. Phys. Rev. B, **72** (7), 073 204 (2005).
- [3] A.X. Levander, K.M. Yu, S.V. Novikov, A. Tseng, C.T. Foxon, O.D. Dubon, J. Wu, W. Walukiewicz. Appl. Phys. Lett., **97**, 141 919 (2010).
- [4] W. Shan, K.M. Yu, W. Walukiewicz, J.W. Beeman et al. Appl. Phys. Lett., **84** (6), 924 (2004).
- [5] Н.К. Морозова. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства (М., Наука, 1987).
- [6] Н.К. Морозова, Д.А. Мидерос, В.Г. Галстян, Е.М. Гавришук. ФТП, **42** (9), 1039 (2008).
- [7] Н.К. Морозова, Д.А. Мидерос, Е.М. Гавришук и др. ФТП, **42** (2), 131 (2008).
- [8] T. Sandu, R.I. Iftimie. Sol. St. Commun., **150** (17–18), 888 (2010).
- [9] K.M. Yu, W. Walukiewicz, J. Wu, W. Shan et al. Phys. Rev. Lett., **91** (24), 246 (2003).
- [10] Н.К. Морозова, В.И. Олешко, Н.Д. Данилевич, С.С. Вильчинская. Изв. вузов. Электроника, № 1 (93), 14 (2012).
- [11] Н. Д. Данилевич. Автореф. канд. дис. (М., МЭИ, 2011).
- [12] Н.К. Морозова, В.И. Олешко, Н.Д. Данилевич, С.С. Вильчинская. Изв. вузов. Электроника, № 3 (95), 3 (2012).
- [13] В.Г. Галстян, В.И. Муратова, А.В. Морозов, Н.К. Морозова. Тр. МЭИ, № 171, 49 (1988).
- [14] А.В. Морозов. Автореф. канд. дис. (М., МЭИ, 1993).
- [15] Ю.В. Воронов. Тр. ФИАН. Кр. сообщ. по физике, **68**, 3 (1973).
- [16] S.S. Vilchinskaya, V.M. Lisitsyn, V.I. Korepanov. Func. Mater., **18** (4), 457 (2011).
- [17] И.Б. Ермолович, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. ФТП, **2** (11), 1639 (1968).
- [18] Н.К. Морозова, В.Г. Галстян, В.И. Олешко, Н.Д. Данилевич, С.С. Вильчинская. Изв. вузов. Электроника, № 6 (98), (2012) — в печати.
- [19] N.K. Morozova, N.D. Danilevich, A.A. Kanakhin. Phys. Status Solidi C, **7** (6), 1501 (2010).
- [20] Н.К. Морозова, В.Г. Галстян, А.А. Канахин. Тр. 42-го Междунар. науч.-техн. сем. „Шумовые и деградационные процессы в полупроводниках“ (М., МЭИ, 2012) с. 150.
- [21] K. Akimoto, T. Miyajima, Y. Mori. Phys. Rev. B, **39** (5), 3138 (1989).
- [22] В.В. Краснопевцев, Ю.В. Милютин, П.В. Шапкин. Кр. сообщ. по физике, (8), 12 (1974).
- [23] Y.L. Soo, W.H. Sun. Bull. Am. Phys. Soc., **52** (1), (2007).
- [24] Y.L. Soo, W. H. Sun, S.C. Weng et al. Appl. Phys. Lett., **89**, 131 908 (2006).

Редактор Т.А. Полянская

Optical properties of CdS(O) layers ion-implanted with Oxygen in the context of the band anticrossing theory

N.K. Morozova, A.A. Kanakhin, I.N. Miroshnikova, V.G. Galstyan*

National Research University Moscow Power Engineering Institute,
111250 Moscow, Russia
*Shubnikov Institute of Crystallography,
Russian Academy of Sciences,
117333 Moscow, Russia

Abstract In this work were explored microcathodoluminescence (MCL) and photoreflexion spectra of CdS(O) layers ion-implanted with oxygen in quantity $4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. The investigation method of MCL spectra gave the information from volume of doped layer. Excitons spectra, which show up concentration of oxygen in CdS(O) layers and influence of deviation from stoichiometry in substrates, were obtained. Homogeneity of implanted layers was investigated in CL SEM. The interdependence between light areas and band MCL $\sim 630 \text{ nm}$ was revealed. The role of radiation annealing in appearance of this band was cleared and its nature as luminescence F⁺ centre CdS was confirmed. New results were obtained by photoreflexion spectra, which describe specific features of oxygen, as isoelectronic HMA's impurity, on the surface of layers. It was shown that sulfur completely couple and remove oxygen out of CdS(O). Oxygen-free CdS remain on surface in form of nanoparticles, which size depends on oxygen concentration in volume of CdS(O). Results correspond to band anticrossing theory.