

## ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА НА ДЕФЕКТНУЮ СТРУКТУРУ КРИСТАЛЛОВ CdS : Li

Георгобиани А. Н., Грузинцев А. Н., Заяц А. В.,  
Буреев А. В., Левит А. Д.

Исследовано влияние низкотемпературного отжига (400—600 К) на люминесцентные свойства и дефектную структуру монокристаллов CdS, легированных литием ( $10^{18} \div 10^{19}$  см<sup>-3</sup>). Отжиг приводит к перераспределению интенсивностей люминесценции связанных экситонов и краевой люминесценции, а также к разгоранию ряда новых полос — 2.29 и 2.04 эВ. Влияние обусловлено как распадом ассоциативных центров, так и процессами выхода лития из узла в междоузлие с образованием вакансий кадмия. Определены энергия этого перехода (0.36 эВ) и энергия взаимодействия дефектов в комплексе [Li<sub>Cd</sub>Li<sub>i</sub>] (0.11 эВ).

Примеси щелочных металлов в соединениях A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>, в частности CdS, вызывают значительный интерес, так как являются мельчайшими донорами (располагаясь в междоузлии) и акцепторами (замещая кадмий) в этих материалах, обладая высокой подвижностью уже при комнатных температурах. Такие примеси образуют комплексы между собой и с собственными дефектами, определяя оптические и электрические свойства материала [1, 2]. При температурах приготовления кристаллов атомы лития легко могут перераспределяться между узлами и междоузлиями кристалла благодаря малой энергии активации перехода [1, 3]. Этим и определяются различия в свойствах легированных кристаллов, выращенных в различных условиях и с различной концентрацией примеси [4].

В настоящей работе исследуются возможности управления распределением лития между узлами и междоузлиями сульфида кадмия при низкотемпературных обработках кристалла и влиянием этого на излучательные свойства CdS : Li.

Кристаллы CdS выращивались методом Маркова—Давыдова и легировались литием в процессе роста. Концентрация примеси в кристаллах составляла  $10^{18} \div 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Отжиг кристаллов проводился в потоке инертного газа (неона) в течение 30 мин при необходимой температуре. После этого проводилась закалка, чтобы заморозить распределение дефектов, характерное для данной температуры, путем помещения образца в жидкий азот. В дальнейшем до измерений температура кристалла не поднималась выше температуры жидкого азота (кроме специальных случаев, когда для сравнения образец хранился при комнатной температуре или не проводилось закалки). Обычно для каждого типа кристаллов исследовались образцы как с закалкой, так и без нее.

После отжига кристаллов CdS : Li с последующей закалкой наблюдаются следующие изменения в люминесцентных свойствах кристаллов (рис. 1). Сначала при повышении температуры отжига происходит уменьшение интенсивности зеленой краевой люминесценции ( $I_1$ ), при этом растет интенсивность свечения в экситонной области спектра, причем экситонная люминесценция перераспределяется в пользу донорного экситона ( $I_2$ ). Длинноволновая «красная» люминесценция 1.72 эВ практически не меняется.

Кроме интенсивностей различных линий, после отжига меняются и спектральные характеристики излучения. Проявляется бесструктурный хвост

краевой полосы с максимумом  $\sim 2.29$  эВ и наблюдается резкий рост новой полосы 2.04 эВ. При дальнейшем увеличении температуры выше 600 К интенсивность красной линии 1.72 эВ также начинает расти (рис. 2), одновременно уменьшается новая линия 2.04 эВ. В околосредней области спектра изменения носят прежний характер.

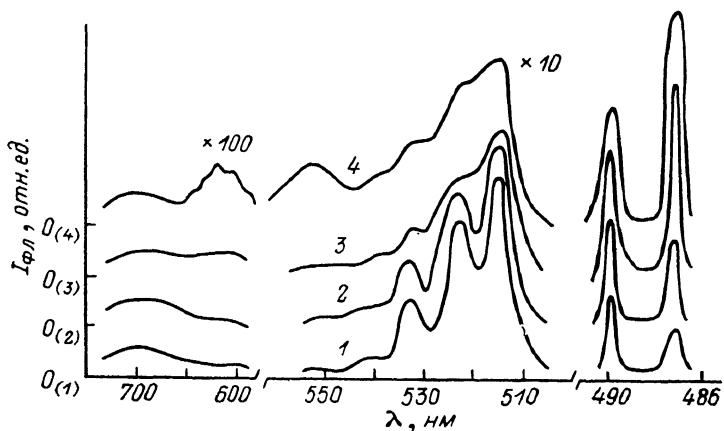


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции кристаллов  $\text{CdS} : \text{Li}$  ( $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), подвергнутых отжигу с последующей закалкой.

1 — без отжига;  $T_{\text{отж}}$ , К: 2 — 400, 3 — 600, 4 — 800. Температура измерений 10 К,  $\lambda_{\text{возб}} = 440 \text{ нм}$ .

Проявившаяся при отжиге полоса 2.04 эВ имеет форму, характерную для случая сильного взаимодействия электрона с локальными колебательными модами.

Исследование длинноволнового крыла краевой люминесценции не позволяет увидеть ее структуру. При различных интенсивностях возбуждающего света форма крыла и положение его максимума меняются. При увеличении интенсивности возбуждения наблюдается сдвиг максимума в коротковолновую сторону. В то же время заметного сдвига самой линии 2.04 эВ не наблюдалось. Увеличение температуры образцов, при которой исследовалась ФЛ, приводит

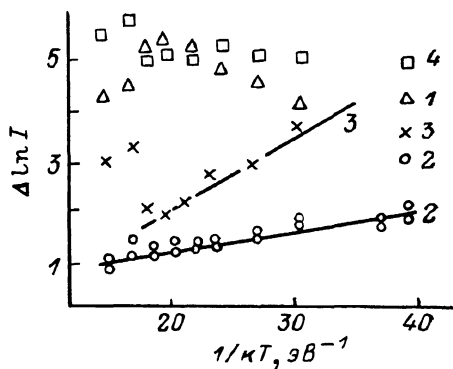


Рис. 2. Зависимость интенсивности ФЛ  $\text{CdS} : \text{Li}$  от температуры отжига для полос 2.04 (1) и 1.72 эВ (4), для отношений  $I_3/I_1/I_2$  (2) и  $I_1/I$  (3). Экспериментальные точки для образцов с содержанием  $\text{Li}$   $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (1, 3, 4),  $6 \cdot 10^{19}$  и  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (2).

к значительному уширению длинноволнового крыла и увеличению его интенсивности относительно интенсивности самой краевой линии, так что при 100 К изменения структуры крыла краевой люминесценции не наблюдается. Отжиг кристаллов при температурах, недостаточных для эффективного образования новых собственных дефектов, приводит к перераспределению уже имеющихся дефектов — перестройке ассоциатов [5]. Однако в кристаллах  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ , содержащих щелочные металлы, возможен еще один вид термических преобразований. Двойное действие таких примесей в  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  обуславливает протекание процесса перехода щелочных металлов из узла в междоузлие.

Рассмотрим основные процессы изменения структуры дефектов в  $\text{CdS} : \text{Li}$  при отжиге. Изменение соотношения интенсивностей экситонов, связанных на  $\text{Li}_{\text{Cd}}$  и  $\text{Li}_i$  (которое наблюдалось и при изменении степени легирования

CdS [4]), может быть вызвано помимо процессов перестройки дефектов выходом  $Li_{Cd}$  из узла в междоузлие:



Это приводит к изменению распределения примеси между узлами и междоузлиями и увеличению числа вакансий кадмия в кристалле. Из-за того что меняется концентрация дефектов, участвующих в образовании центров люминесценции 2.406 эВ [ $Li_{Cd}Li_i$ ], удобнее воспользоваться квазихимической моделью комплексообразования, которая описывает распад комплексов в виде



Энергетические соотношения для рассмотренных переходов

$$[Li_{Cd}] = [Li_i][V_{Cd}] \exp(\Delta E_{Li}/kT) K_1, \quad (3)$$

$$[Li_{Cd}Li_i] = [Li_{Cd}][Li_i] \exp(\Delta E/kT) K_2. \quad (4)$$

Так как интенсивность люминесценции в околоразовой области спектра по крайней мере в 50—100 раз больше люминесценции в других полосах при всех температурах отжига, можно принять, что концентрации дефектов пропорциональны интенсивностям соответствующих линий люминесценции. Так, для одиночных дефектов  $Li_{Cd}$  и  $Li_i$  это — линии связанных экситонов, а для комплекса [ $Li_{Cd}Li_i$ ] — краевая люминесценция 2.406 эВ (при рассматриваемых температурах образца 10 К линия, связанная с комплексом [ $Li_{Cd}Cd_i$ ], не проявляется).

Используя уравнение (4), можно определить энергию взаимодействия дефектов в комплексе  $\Delta E$  (рис. 2). Построенные прямые в логарифмическом масштабе дают  $\Delta E = 0.11$  эВ. Точки, соответствующие отношению интенсивностей линий для кристаллов с максимальным содержанием примеси ( $2.5 \times 10^{19}$  см<sup>-3</sup>), дают значительный разброс относительно построенной прямой. Это может быть вызвано образованием кластеров лития для таких больших концентраций и их последующего распада при отжиге, что нарушает процесс (2). В связи с этим экспериментальные точки для этого образца не принимались во внимание при расчетах. Полученная экспериментально энергия взаимодействия дефектов  $Li_{Cd}$  и  $Li_i$  в комплексе хорошо соответствует величине, полученной для модели комплексов близко расположенных дефектов (93 мэВ) [4].

Для определения энергии выхода примеси из узла необходимо учитывать концентрацию вакансий в кристалле в формуле (3). Так как в исходных образцах  $[V_{Cd}]$  в  $10^2$ — $10^4$  раз меньше  $[Li_{Cd}]$  [1], концентрация вакансий после отжига образцов будет контролироваться реакцией (1). Тогда для температур отжига, достаточных для того, чтобы число вновь созданных вакансий превысило равновесную их концентрацию, будет иметь место зависимость

$$\ln \left\{ \frac{[Li_{Cd}]}{[Li_i]} \right\} \approx \ln K_2^* + \frac{\Delta E_{Li}}{kT}. \quad (5)$$

Построенная зависимость (5) действительно представляет собой прямую в области температур 450÷700 К (рис. 2). Отклонения от прямой при малых температурах отжига определяются, по-видимому, влиянием равновесных вакансий, а при больших температурах начинают сказываться процессы образования собственных дефектов. При этих же температурах меняются и «термостойкие» красные полосы.

Определенная таким образом энергия выхода  $Li$  из узла в междоузлие составляет 0.36 эВ. Следует отметить, что эта энергия имеет другой физический смысл, чем энергия образования междоузельного лития ( $H_{Li}$ ), которая использовалась для высокотемпературных расчетов дефектной структуры [1]. Энергия  $H_{Li}$  определяется взаимодействием кристалла с паровой фазой, а  $\Delta E_{Li}$  — реакцией (1).

Увеличение интенсивности новой полосы 2.04 эВ коррелирует с ростом числа вакансий в кристалле, которые образуются при выходе  $Li_{Cd}$  в междоузлие

(рис. 2). Центром, отвечающим за эту полосу, могут быть либо сама  $V_{\text{Cd}}$ , либо ассоциаты с ее участием. Возможно также образование бивакансий при за-калке образца.

Что касается длинноволнового крыла краевой люминесценции, которое появляется при отжиге, это могут быть распределенные донорно-акцепторные пары. Поведение этой полосы при изменении интенсивности возбуждения и температуры характерно для рекомбинации в дальних  $D-A$ -парах. Оценки, проведенные для модели таких ассоциатов, показывают, что, наиболее вероятно, это — пары  $V_{\text{Cd}}-Li_i$  (или  $Cd_i$ ), находящиеся на расстоянии  $90 \div 100 \text{ \AA}$ .

Таким образом, в кристаллах  $CdS:Li$  низкотемпературный отжиг приводит к существенным изменениям дефектной структуры и люминесцентных свойств как за счет перераспределения ассоциативных центров, так и из-за процессов перехода лития из узла в междуузлие. Определенная энергия взаимодействия между дефектами в комплексе  $[Li_{\text{Cd}}Li_i]$ , отвечающем за полосу люминесценции 2.406 эВ, составляет 0.11 эВ. Энергия выхода  $Li_{\text{Cd}}$  в междуузлие равна 0.36 эВ и достаточна для эффективного образования вакансий кадмия при низкотемпературных обработках кристалла.

Авторы выражают признательность Э. П. Илюхиной за проведение отжига кристаллов.

#### Список литературы

- [1] Georgobiani A. N., Gruzintsev A. N., Zayats A. V., Levit A. D. // Proc. Int. Conf. on Science and Technology of defect control in semiconductors. Yokohama, 1989. P. MO-3-7.
- [2] Nishizavajo, Iton K., Okuno Y., Sakurai F. // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. P. 2210-2216.
- [3] Neumark G. F. // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. P. 3383-3387.
- [4] Georgobiani A. N., Gruzintsev A. N., Zayats A. V., Bureyev A. V., Levit A. D. // Proc. IV Int. Conf. on II-VI Compounds. West Berlin. 1989. P. th-p-44.
- [5] Бурлак А. В., Игнатов А. В., Сердюк В. В., Фурлей А. И. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 9. С. 1713-1716.

Физический институт им. П. Н. Лебедева АН СССР  
Москва

Получена 8.10.1990  
Принята к печати 9.10.1990