

УДК 535.373.8

ПРОЦЕССЫ ЛОКАЛИЗАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ CdS ПРИ
КОНТАКТЕ С SiO₂ И ЭЛЕКТРОЛИТОМР. В. Григорьев, С. Р. Григорьев, И. П. Калмыкова, И. Коттхаус,¹
Б. В. Новиков, К. Сикорский¹

В кристаллах CdS, находящихся в контакте с тонкой пленкой SiO₂ или замороженным электролитом, обнаружена при 4.2 К новая полоса люминесценции (LS_1), примыкающая с длинноволновой стороны к области экситонной фотолюминесценции. Изучены зависимость спектрального положения полосы от интенсивности возбуждающего света и времени задержки, состояние поляризации, область возбуждения, форма полосы при селективном и зона-зонном возбуждении. Обсуждаются механизмы возникновения LS_1 -полосы.

Процессы локализации экситонов и свободных носителей в приповерхностной области вызывают последнее время большой интерес исследователей [1, 2]. Так, в кристаллах группы A_2B_6 подробно изучены процессы локализации экситонов в приповерхностной области. Поверхностная локализация экситонов в этих соединениях проявляется как возникновение новых полос фотолюминесценции (ФЛ) [1, 3], появление дополнительных максимумов и многоспайковой структуры в спектрах отражения и др. [4].

В последнее время с локализацией экситонов на флуктуациях потенциала в приповерхностной области стали связывать широкие полосы, расположенные в непосредственной близости к экситонным состояниям и наблюдавшиеся в кристаллах CdSe с естественной поверхностью (X-полоса) [5] и в кристаллах CdS со специально обработанной поверхностью (LS_1 -полоса) [6]. Ранее для объяснения излучения в этой области предлагались и другие механизмы с участием экситонов и свободных носителей [7-9].

В известном смысле сходные явления наблюдаются в спектре ФЛ кристаллов германия и кремния [10-12]. Речь идет о S- и D-линиях, возникающих в МОП структурах и на границе раздела электролит—полупроводник в области экситонной ФЛ. Их связывают с рекомбинацией носителей, находящихся в двумерных поверхностных квантовых ямах [10-12]. Недавно обнаружена ФЛ (также расположенная в экситонной области спектра), чувствительная к состоянию границы раздела полупроводников группы A_2B_6 и связываемая с рекомбинацией носителей, локализованных на границе раздела [13].

В настоящей работе проведено подробное спектроскопическое исследование полосы LS_1 в кристаллах CdS и сделаны предположения о механизмах свечения.

1. Методика эксперимента и образцы

В экспериментах использовались пластинчатые кристаллы CdS, выращенные из газовой фазы. В спектре ФЛ необработанных кристаллов при 4.2 К наблюдались с различной интенсивностью линии излучения

¹ Гамбургский университет, ФРГ.

свободных, связанных (I_1, I_2) экситонов, полоса «краевого излучения». О высоком качестве используемых кристаллов и низком значении экситонного затухания в них свидетельствуют узкие линии излучения и отражения, наличие спайка в спектрах отражения.

ФЛ исследовалась на спектрометре ДФС-24. Образцы погружались непосредственно в жидкий гелий или находились в его парах при температурных измерениях. ФЛ возбуждалась светом ртутной лампы СВДШ через светофильтр или через спектрометр ДФС-12 с использованием лампы ДКСШ. Спектрально-временные характеристики исследовались на установке, где возбуждение осуществлялось азотным лазером, а спектры регистрировались на спектрометре ДФС-12. Установка позволяла регистрировать спектры с временной задержкой в интервале 0—1 мкс.

Основными объектами исследования являлись образцы CdS, покрытые тонким слоем SiO_2 (группа I). Слой SiO_2 толщиной 320 ± 20 нм наносился на одну поверхность пластинки методом химического осаждения в плазме при 80°C [14]. Образцы CdS, поверхность которых обрабатывалась раствором кислот, после чего электролит на их поверхности замораживался, отнесены к группе II. К этой же группе относится некоторое количество пластинчатых кристаллов CdSe. Группу III составляли образцы CdS, на поверхность которых различными способами наносились силикатные и боратные стекла.

2. Экспериментальные результаты

Образцы всех трех групп (I, II, III) обнаруживают в спектре ФЛ при 4.2 К новую широкую полосу около края поглощения. Ее спектральное положение в образцах I и II групп 490—502 нм. В образцах III группы ее спектральное положение колеблется в более широком интервале. Кроме того, в этих образцах возникает новая полоса при 508—513 нм [15]. В настоящем сообщении будут подробно обсуждаться свойства образцов I и II групп.

В образцах группы I новый максимум при возбуждении светом ртутной лампы расположен около 491.0—493.5 нм. Он слабо поляризован (при $E \perp C \lambda_M = 493.2$, при $E \parallel C \lambda_M = 494.4$ нм). В компоненте $E \perp C$ его интенсивность в 1.5—1.7 раза больше, чем в компоненте $E \parallel C$. Полуширина составляет 60—80 Å. С повышением температуры до 40 К новый максимум исчезает. По мере его ослабления в спектре возникает и усиливается излучение свободных экситонов. На обработанной стороне кристалла, как правило, наблюдается усиление абсолютной интенсивности линии I_2 . Кроме того, на этой же поверхности наблюдается относительное усиление линии 486.5 нм (I_3).

С увеличением интенсивности возбуждения максимум LS_1 смещается в коротковолновую сторону (рис. 1, а; I — зависимость).

Исследование послесвечения показало, что максимум LS_1 обнаруживает два экспоненциальных времени затухания: 12 ± 3 и 50 ± 5 нс. Короткое время является преобладающим. На рис. 1, б представлены спектры ФЛ полосы LS_1 , снятые с задержкой по времени: 1 — $\tau = 0$, 2 — 40, 3 — 60, 4 — 80 нс. С увеличением времени задержки наблюдается сдвиг максимума излучения в длинноволновую сторону (τ — зависимость).

На рис. 2, а представлены спектры возбуждения этой полосы. Во всех исследованных образцах они обнаруживают четкие максимумы, соответствующие экситонным состояниям $A_{n=1}$ (1) и $B_{n=1}$ (2), а также возбужденным состояниям $A_{n=2}$ (3) и $B_{n=2}$ (4). Мы исследовали также спектры ФЛ от обработанной поверхности при селективном возбуждении из области экситонных резонансов (рис. 2, б). При возбуждении вдали от экситонного резонанса A наблюдается лишь линия $2LO$, соответствующая КР с двумя оптическими фононами. По мере приближения к экситонному резонансу возникает $1LO$ -повторение, интенсивность которого возрастает. Это соответствует увеличению влияния дефектности приповерхностного слоя по сравнению с объемом [16]. При возбуждении, соответствующем энергии

экситонного резонанса, полоса LS_1 имеет максимальную интенсивность. При дальнейшем продвижении в высокоэнергетическую сторону (по экситонной A или B зоне) обнаруживается изменение формы $1LO$ - и $2LO$ -повторений. Возникает длинноволновый хвост, протяженность которого увеличивается при движении возбуждения вверх по зоне. Длинноволновый край хвоста сохраняет неизменным свое спектральное положение.

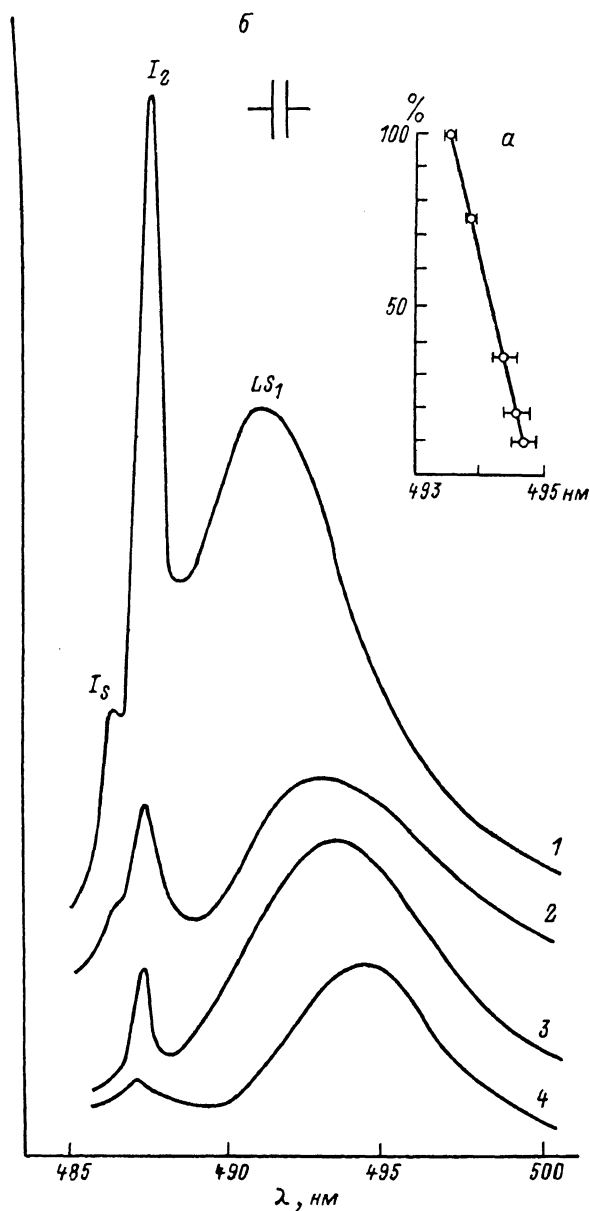


Рис. 1. Спектры послесвечения с различной временной задержкой.

a — спектральный сдвиг максимума люминесценции в зависимости от интенсивности возбуждения.

При достижении резонанса $A_{n=2}$ в спектре возникает $1LO$ -повторение от $A_{n=2}$. При возбуждении глубоко из зоны в спектре ФЛ наблюдается достаточно гладкий максимум, соответствующий LS_1 -полосе.

На рис. 3 представлена температурная зависимость полосы LS_1 при возбуждении глубоко в зону ($E_{возб} = 2.85$ эВ), а на рис. 4 — при селективном возбуждении. В первом случае можно видеть, как с повышением температуры ослабляется интенсивность полосы LS_1 и линии I_2 и одно-

временно увеличивается интенсивность ФЛ свободного экситона и его фононных повторений. На вставке рис. 3 экспериментальная форма $2LO$ -повторения сопоставлена (кривая ϵ) с расчетной для $T=55$ и 110 К. Видно, что экситоны сильно перегреты. При селективном возбуждении максимум LS_1 исчезает в спектре при тех же температурах: $30-40$ К. До более высокой температуры (90 К) сохраняются максимумы $1LO$ и $2LO$ фононных повторений. При 40 К четко видна их форма: узкий коротковолновый пик и длинноволновое плечо с резким спадом.

Похожий максимум возникает также на поверхности CdS и CdSe после травления кристаллов в HCl или HNO₃ (рис. 5). Максимум особенно интенсивен, если на поверхности кристалла остается травитель, который в дальнейшем замораживается. В том случае, когда травитель смывался, интенсивность максимума сильно уменьшалась и часто он исчезал в спектре. Его положение и интенсивность несколько менялись от длительности обработки и типа использовавшегося травителя. На длинноволновом спаде иногда было можно наблюдать дополнительные максимумы. Спектральное положение максимума в кристаллах II группы менялось от 492.0 до 510 нм. Как и для образцов группы I, этот максимум слегка поляризован. Он более интенсивен в $E \perp C$. В компоненте $E \parallel C$ максимум также находится в более длинноволновой области, чем в $E \perp C$. Время послесвечения в максимуме составляет 30 нс. Длинноволновый сдвиг максимума с увеличением времени

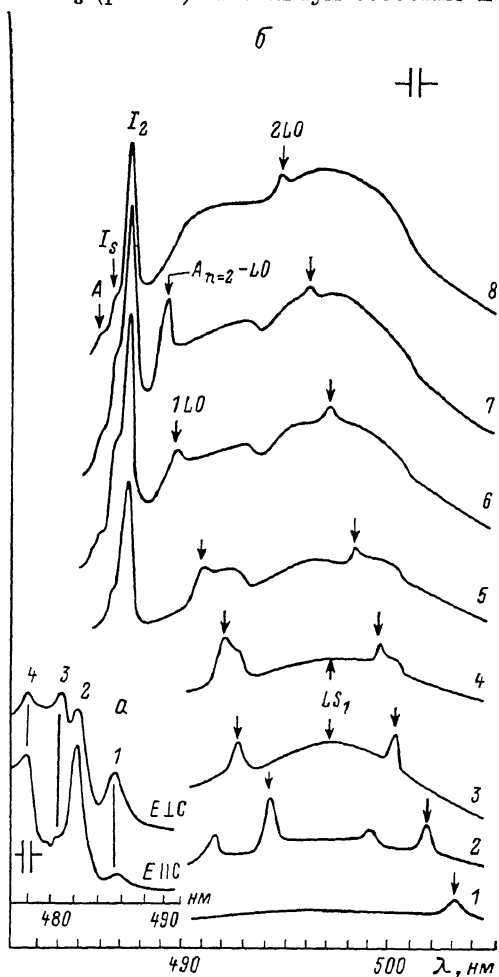


Рис. 2. Образец группы I.

a — спектры возбуждения люминесценции при $\lambda_{\text{рег}}=495$ нм; b — спектры люминесценции при возбуждении с длиной волны 488.5 (1), 487 (2), 485.5 (3), 485 (4), 484 (5), 483 (6), 481 (7), 480 нм (8).

задержки в спектре послесвечения около 40 Å. При увеличении интенсивности освещения максимум смещается в коротковолновую сторону.

На рис. 6 представлен спектр возбуждения полосы LS_1 для разных спектральных участков в образцах с протравленной поверхностью. В спектре возбуждения наблюдаются четкие максимумы на экситонных резонансах и линии связанного экситона I_2 . Характерной особенностью спектра является возникновение длинноволновых хвостов у экситонных максимумов возбуждения A и B при возбуждении более длинноволновых участков полосы LS_1 . Мы более детально исследовали спектры ФЛ при возбуждении в области экситонных резонансов. Оказалось, что при возбуждении из хвостов экситонных линий в спектре возбуждения можно наблюдать новые узкие максимумы на длинноволновом спаде полосы LS_1 . Они расположены в районе $506-510$ нм. Отметим, что в той же спектральной области наблюдается новая структура и в образцах группы III.

На фоне LS_1 при селективном возбуждении, так же как и для кристаллов группы I, наблюдаются узкие максимумы $1LO$ и $2LO$ фононных повторений. В том случае, когда возбуждение осуществлялось энергией выше дна экситонной зоны, можно было наблюдать изменение формы фононных повторений (возникновение длинноволнового хвоста). С повышением температуры полоса LS_1 гасла в спектре при 30–40 К.

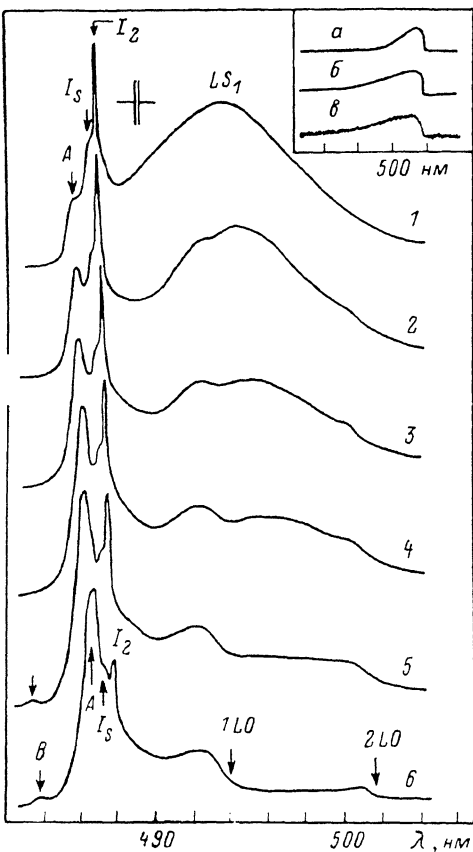


Рис. 3. Спектры люминесценции при зона-зонном возбуждении для различных температур (группа I).

1 — 18, 2 — 25, 3 — 35, 4 — 45, 5 — 55 К. На вставке — расчетный (а, б) и экспериментальный (в) спектры $2LO$ фононного повторения при температурах 55 (а), 110 (б) и 55 К (в).

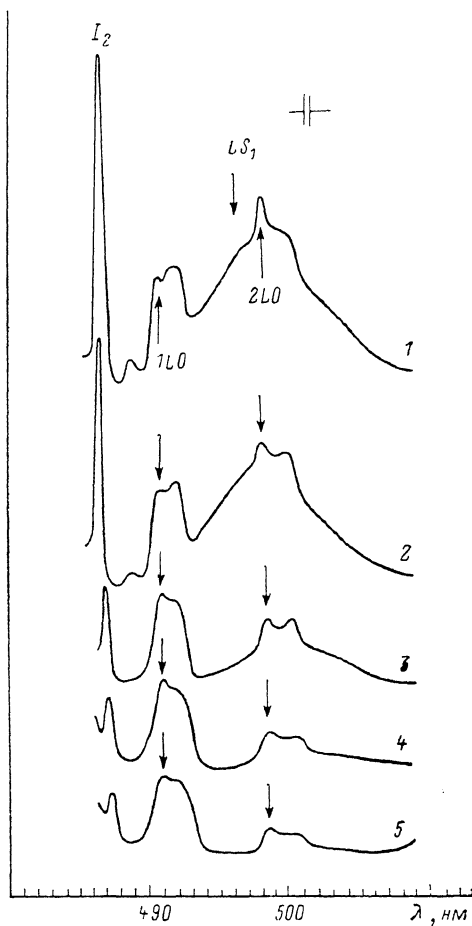


Рис. 4. Спектры люминесценции при селективном возбуждении $\lambda_{\text{возб}} = 483.8$ нм для различных температур (группа I).

1 — 10, 2 — 18, 3 — 27, 4 — 34, 5 — 40 К.

Травление поверхности кристаллов CdSe в азотной кислоте и замораживание остатков электролита на их поверхности также приводили к возникновению широкого максимума, расположенного длинноволнее линии связанного экситона I_2 . Максимум слабо поляризован (компонента $E \parallel C$ расположена в длинноволновой области), смещается в коротковолновую сторону при повышении интенсивности возбуждения, гаснет при повышении температуры образца до ~ 40 К, т. е. по своему происхождению и свойствам подобен максимуму полосы LS_1 в кристаллах CdS. Отметим, что спектральное положение новой полосы в кристаллах CdSe совпадает с положением X-полосы, описанной в работе [5] и приписанной авторами экситонам, локализованным на флуктуациях приповерхностного потенциала.

3. Обсуждение результатов

Полоса ФЛ LS_1 обнаруживает сходные свойства в кристаллах CdS I и II групп, а также в кристаллах CdSe. К ним можно отнести ее спектральное положение, температурную, а также I - и τ -зависимости, поляризацию, область возбуждения. Не вызывает сомнения ее связь с поверхностью. Об этом свидетельствует возникновение полосы только на обработанной поверхности, а также спектр возбуждения этой полосы, который показывает, что с максимальной интенсивностью полоса LS_1 возбужда-

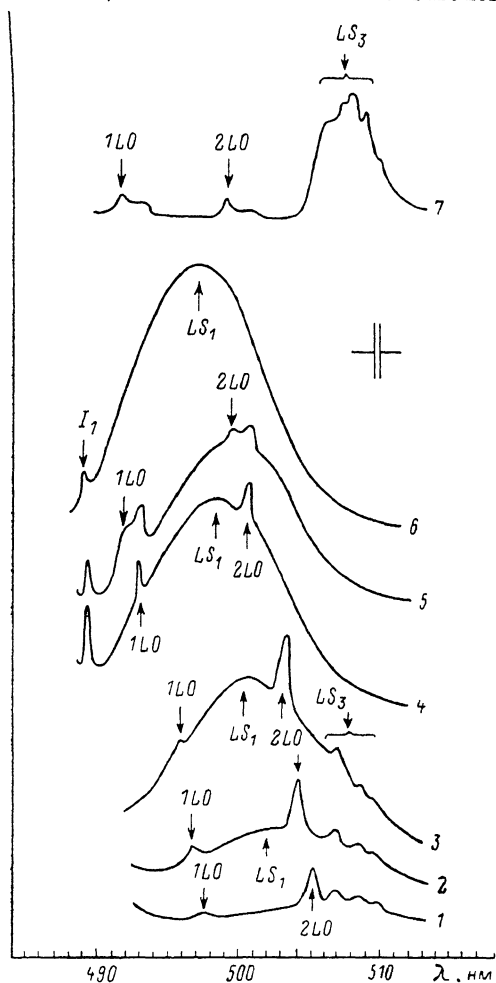


Рис. 5. Спектры люминесценции при возбуждении светом с различной длиной волны.

1 — 490, 2 — 489, 3 — 488, 4 — 455, 5 — 484, 6 — 487 (группа II), 7 — 484 нм (группа III).

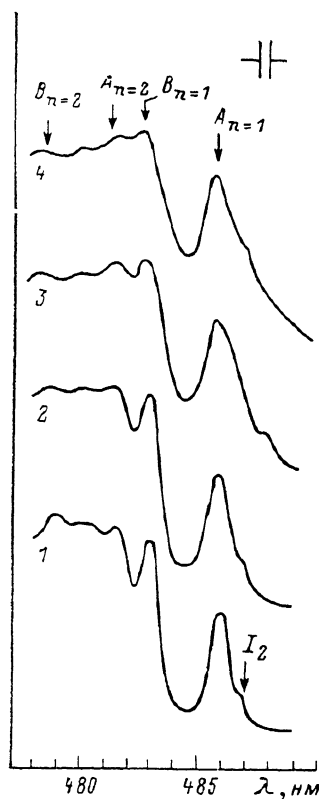


Рис. 6. Спектры возбуждения кристаллов группы II.

1 — $\lambda_{\text{рег}}=491$, 2 — 495, 3 — 502.7, 4 — 510 нм.

ется в приповерхностной области. Близость полосы LS_1 к области экситонных резонансов позволяет утверждать, что излучение в ней связано с энергетически мелкими состояниями, которые, как правило, отражают поляризационные свойства энергетических зон кристалла. Примечательно, однако, что в слабо поляризованной полосе LS_1 компонента $E \parallel C$ занимает более длинноволновое положение, чем компонента $E \perp C$. Такая ситуация противоположна той, которая характерна для кристаллической решетки A_2B_6 , где наиболее длинноволновый переход соответствует $E \perp C$. Это указывает на слабую связь центров, ответственных за ФЛ в полосе LS_1 , с кристаллической решеткой и свидетельствует в пользу принадлежности полосы поверхностным состояниям.

Возникновение полосы LS_1 в одном и том же спектральном интервале при различного рода воздействиях на поверхность наводит на мысль о связи ее с собственными поверхностными дефектами.

В приповерхностной области возможна локализация носителей и экситонов. Причинами локализации могут быть поверхностные состояния (дефекты, адсорбированные атомы), электрические поля, флуктуации потенциала, вызванные различными причинами [1].

LS_1 -полоса, смещенная относительно E_v на 50—70 мэВ, обнаруживает I - и τ -зависимости, характерные для донорно-акцепторных пар (ДАП). Если связывать излучение в LS_1 -полосе с ДА парами [9], то следует предположить существование в приповерхностной области кристаллов как мелких доноров, так и мелких акцепторов. Мелкие доноры в объеме с энергией 30 мэВ [17] и поверхностные состояния донорного типа с энергией 50 мэВ [18] известны для CdS. Однако кристаллы CdS имеют обычно n -тип проводимости и, следовательно, в них нет мелких акцепторов. Энергия наиболее мелкого акцептора составляет 150—170 мэВ [17]. Вопрос о существовании мелких акцепторов в приповерхностной области остается пока открытым.

Наталкивается на трудности и объяснение LS_1 -полосы процессами локализации экситонов на флуктуациях потенциала в приповерхностной области [6]: относительно большое время послесвечения, сильная I - и τ -зависимости, неизменность формы полосы при селективном возбуждении. (Смещение LS_1 -полосы в кристаллах II группы при селективном возбуждении связано, как мы полагаем, с изменением плотности возбуждения при росте коэффициента поглощения). Узкие максимумы в длинноволновой области, возникающие при селективном возбуждении, связаны с эффектами комбинационного рассеяния в чистых и дефектных (в приповерхностной области) кристаллах CdS [16]. Изменение формы этих полос при возбуждении в экситонную зону ($\lambda < 4855$ нм для $E \perp C$ и 482.5 нм для $E \parallel C$) мы связываем с процессами релаксации экситонов по зоне. При малом времени жизни экситонов и высокой концентрации дефектов в приповерхностной области велика вероятность излучения экситонов из любой точки экситонной зоны. Если время релаксации по импульсу на дефектах много меньше времени релаксации по энергии (за счет передачи энергии акустическим фононам), то экситон будет излучать с любым импульсом. Процессы такого рода рассматривались в работе [19] для кристаллов CdS с различными временами жизни экситонов. Температурная зависимость (рис. 4) показывает, что узкие максимумы не связаны с излучением в LS_1 -полосе. При возбуждении в зону (рис. 3) эти максимумы соответствуют экситон-фононной люминесценции с температурой, отличной от температуры кристалла.

Рассмотрим возможность образования LS_1 -полосы за счет участия в излучательной рекомбинации поверхностного уровня. Для CdS известен поверхностный уровень с энергией около 50 мэВ [17]. Энергетическое положение полосы соответствует переходу поверхностный уровень—валентная зона кристалла. Сильную I - и τ -зависимость следует связать в этом случае с наличием барьера между поверхностным состоянием и объемом (например, за счет пространственного разделения) и эффектами туннелирования. Относительно небольшой разброс спектрального положения полосы LS_1 показывает, что поверхностный уровень имеет собственное происхождение (например, собственные дефекты на поверхности). Появление полосы после той или иной обработки или рост ее интенсивности мы связываем как с ростом концентрации поверхностных центров, так и с изменением условий их заполнения (изменение изгиба зон). Сильная температурная зависимость LS_1 -полосы может быть объяснена относительно небольшой глубиной поверхностного уровня и изменением условий его заполнения (изгиб зон) из-за перезарядки ловушек при повышении температуры. В реальных кристаллах может существовать не один поверхностный уровень. При этом его положение может отличаться для

образцов с большой концентрацией доноров, а также для компенсированных образцов.

Ряд особенностей излучения LS_1 -полосы может быть объяснен в предположении, что ФЛ связана с электронами и дырками, находящимися в поверхностных потенциальных ямах, и свободными [10, 11] или захваченными [12] носителями противоположного знака в объеме кристалла. На определенные трудности в такой интерпретации наталкивается объяснение поляризационных свойств полосы LS_1 . Мы проводим электрические и магнитные исследования для окончательного установления механизма свечения.

Селективное возбуждение полосы LS_1 в кристаллах группы II позволило обнаружить на ее длинноволновом спаде узкие линии излучения. Значительно более интенсивные линии ФЛ в этой области наблюдались в кристаллах III группы. Характерно, что они возбуждаются в длинноволновом хвосте экситонных резонансов (рис. 5). Ранее мы предполагали [15], что эти максимумы ФЛ связаны с локализацией экситонов на глубоких центрах с участием атомов калия и натрия. Однако весьма вероятно, что речь идет об излучении с участием дислокаций [20], которое усиливается после обработки поверхности кислотой или в контакте со стеклом.

Л и т е р а т у р а

- [1] Киселев В. А., Новиков Б. В., Чередниченко А. Е. Экситонная спектроскопия приповерхностной области полупроводников. Л.: Изд-во ЛГУ, 1987, с. 160.
- [2] Kotthaus J. P. J. Phys. Soc. Japan, 1980, vol. 49, N 2, Suppl. A, p. 937—945.
- [3] Корбутяк Д. В., Курик М. В., Литовченко В. Г., Тараненко Е. Ф. Поверхность, 1982, т. 6, с. 51—58; Литовченко В. Г. Основы физики полупроводников слоистых систем. Киев: Наукова думка, 1984. 284 с.
- [4] Киселев В. А., Новиков Б. В., Утмасунов С. С., Чередниченко А. Е. ФТТ, 1986, т. 26, № 10, с. 2946—2949.
- [5] Батырев А. С., Калмыкова И. П., Чередниченко А. Е. Тез. докл. Всес. совещ. «Люминесценция молекул и кристаллов». Таллин, 1987, с. 188.
- [6] Григорьев Р. В., Коттхаус И., Калмыкова И. П. и др. ФТТ, 1988, т. 30, № 1, с. 270—272.
- [7] Christmann M. H., Dierssen G. H., Salmon O. W. et al. J. Phys. Chem. Solids, 1975, vol. 36, N 12, p. 1371—1374.
- [8] Давыдова Н. А., Шаблей И. Ю. ДАН УССР, 1982, т. 10, с. 52—54.
- [9] Бабенцев В. Н., Кролевец Н. М., Сальченко Е. А., Хвостов В. А. Укр. физ. журн., 1982, т. 27, № 11, с. 1724—1725.
- [10] Алтухов П. Д., Иванов А. В., Ломасов Ю. Н., Рогачев А. А. ФТТ, 1985, т. 27 (№ 6), с. 1690—1696.
- [11] Алтухов П. Д., Иванов А. В., Ломасов Ю. Н., Рогачев А. А. Письма в ЖЭТФ, 1983, т. 38, № 1, с. 5—8; 1984, т. 39, № 9, с. 432—435.
- [12] Кукушкин П. В., Тимофеев В. Б. Письма в ЖЭТФ, 1986, т. 43, № 8, с. 387—390.
- [13] Васильев А. М. и др. ФТП, 1986, т. 20, № 2, с. 353—356.
- [14] Mackens U., Merkt U. Thin Solid Films, 1982, vol. 97, N 1, p. 53—61.
- [15] Григорьев Р. В., Григорьев С. Р., Новиков Б. В. Вестник ЛГУ, сер. 4, 1988, в. 2 (11).
- [16] Ключизин А. А., Плюгин А. Г., Суслина Л. Г., Шадрин Е. Б. ФТТ, 1976, т. 18, № 7, с. 1909—1919.
- [17] Физика и химия соединений A_2B_6 / Под ред. С. А. Медведева. М.: Мир, 1970, с. 624.
- [18] Lagowski J., Balestra C. L., Gatos H. C. Surf. Sci., 1972, vol. 29, № 18, p. 213—229.
- [19] Пермогоров С. А. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1982, т. 46, № 2, с. 383—392.
- [20] Негрий В. Д., Осипьян Ю. А. ФТТ, 1978, т. 20, № 3, с. 744—752.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова
Ленинград

Поступило в Редакцию
1 марта 1988 г.