

# Влияние состава твердого раствора CdS и Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> на его свойства и дефектную структуру

© Е.Ф. Венгер, И.Б. Ермолович<sup>¶</sup>, В.В. Миленин, В.П. Папуша

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,  
03028 Киев, Украина

(Получена 17 декабря 2001 г. Принята к печати 19 декабря 2001 г.)

Изучено влияние избыточного содержания CdS в тиогаллате кадмия на спектр дефектных состояний в его запрещенной зоне. Проведены сравнительные исследования спектров комбинационного рассеяния, фото- и катодолюминесценции, а также кинетики фотопроводимости в исходных кристаллах (типа *A*) и кристаллах, полученных в условиях избыточного содержания CdS (типа *B*). Установлено, что основными типами дефектов *A*-кристаллов являются вакансии кадмия и серы, антиструктурные дефекты донорного типа Ga<sub>Cd</sub>, а также дефекты I<sub>S</sub>, обусловленные внедрением атомов газа-транспортера. В кристаллах типа *B*, наряду с I<sub>S</sub> основными дефектами являются антиструктурные дефекты акцепторного типа Cd<sub>Ga</sub> и межузельные атомы Cd<sub>i</sub> и S<sub>i</sub>. Показано, что излучательные характеристики исследованных кристаллов обусловлены ассоциатами указанных дефектов. Впервые обнаружена полоса люминесценции с энергией максимума  $h\nu_m = 0.971$  эВ, обусловленная внутрицентровыми переходами в расщепленной в результате действия кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия *d*-оболочке кадмия дефекта Cd<sub>Ga</sub> в присутствии S<sub>i</sub>.

## 1. Введение

Тройные соединения A<sup>II</sup>B<sub>2</sub><sup>III</sup>C<sub>4</sub><sup>VI</sup> (A = Zn, Cd; B = Al, Ga, In; C = S, Se, Te), о которых впервые было сообщено 45 лет тому назад [1–3], вызывали пристальный интерес благодаря своим свойствам: большая ширина запрещенной зоны (до 4 эВ), высокая фоточувствительность, интенсивная люминесценция и др. К настоящему времени они хорошо изучены (см., например, обзор [4]). Определены основные фундаментальные характеристики этих соединений: тип кристаллической решетки и ее параметры, ширина запрещенной зоны  $E_g$  и типы межзонных переходов. Отмечалось, что эти соединения могут кристаллизоваться в разных структурных модификациях. Основная структурная модификация — тетрагональная, в которой катионы имеют тетраэдрическое окружение с пространственной группой  $S_4^2$  ( $\beta$ -модификация, или так называемая тиогаллатная модификация, так как впервые она была обнаружена в CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> — тиогаллате кадмия). Это халькопиритная ячейка, в которой 1/4 часть катионных узлов пустая, причем эти узлы (стехиометрические пустоты) упорядочены.

Тройные соединения A<sup>II</sup>B<sub>2</sub><sup>III</sup>C<sub>4</sub><sup>VI</sup> представляют собой по сути твердые растворы (сплавы) бинарных соединений A<sup>II</sup>C<sup>VI</sup> и B<sub>2</sub><sup>III</sup>C<sub>3</sub><sup>VI</sup> и имеют широкую область гомогенности. Например, для тиогаллата кадмия (сплав CdS+Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) она составляет 3 мол% (от 47.5 до 50.5 мол% CdS) [5]. Следует отметить, что в литературе имеется значительный разброс в значениях  $E_g$  для одного и того же соединения (для CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, например, она составляет при 300 К от 3.44 эВ [6,7] до 3.58 эВ [8]), относительно параметров локальных состояний в запрещенной зоне, энергий максимумов полос люминесценции и т.д., а также противоречивые данные о роли неконтролируемых примесей, собствен-

ных дефектов, в том числе и стехиометрических пустот, в формировании локальных состояний в запрещенной зоне этих соединений [4].

В данной работе проведены сравнительные исследования спектров комбинационного рассеяния, фото- и катодолюминесценции при изменениях температуры и уровней возбуждения, а также кинетики фотопроводимости в кристаллах, полученных в условиях синтеза CdS+Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (тип *A*), и в кристаллах, полученных в условиях синтеза 2CdS+Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (тип *B*), с целью установления влияния избыточного содержания CdS в тиогаллате кадмия на спектр дефектных состояний в его запрещенной зоне.

## 2. Образцы и методы исследования

Кристаллы выращивались методом обратных газотранспортных реакций, в котором в качестве газа — транспортера использовался йод [3,9–11]. Кристаллы типа *A* имели размеры 5 × 5 × 3 мм<sup>3</sup>. Максимальные размеры *B*-кристаллов не превышали 0.1 × 2 × 5 мм<sup>3</sup>. Для исследования фотопроводимости на гладкие поверхности кристаллов осуществлялось сплавление контактов из In. Выполнение закона Ома для контактов контролировалось. Удельное сопротивление обоих типов кристаллов в темноте составляло  $\rho_d \approx 10^{10}$  Ом·см.

Спектры резонансного комбинационного рассеяния (КР) измерялись при использовании дифракционного спектрометра ДФС-52 и Ar-лазера (длина волны возбуждения  $\lambda_{ex} = 514.5$  нм).

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измерялись на двух установках. Коротковолновая часть спектра (энергии фотонов  $h\nu = 1.95–3.0$  эВ) — на установке, собранной на основе спектрографа ИСП-51. Длинноволновая часть спектра ФЛ (энергии фотонов  $h\nu = 0.5–2.05$  эВ) измерялась при использовании монохроматора ИКС-12.

<sup>¶</sup> E-mail: irina\_ermolovich@mail.ru

В обоих случаях ФЛ возбуждалась линией 365 нм спектра ртутной лампы ДРШ-250. Амплитуды обеих частей спектров „сшивались“ в перекрывающемся спектральном диапазоне ( $h\nu = 1.95\text{--}2.05\text{ эВ}$ ). На обеих установках интенсивность возбуждения можно было изменять в широких пределах.

Катодолуминесценция (КЛ) возбуждалась в вакуумной камере ( $10^{-5}$  Торр) сфокусированным пучком электронов с энергией 50 кэВ при токах 60, 80 и 160 мкА в режиме сканирования. Для анализа спектра использовалась спектральная установка КСВУ-23.

Кинетика фототока изучалась при использовании импульсов света длительностью 10 мкс лампы ИСП-500 и соответствующих фильтров, которые обеспечивали объемно поглощаемый свет.

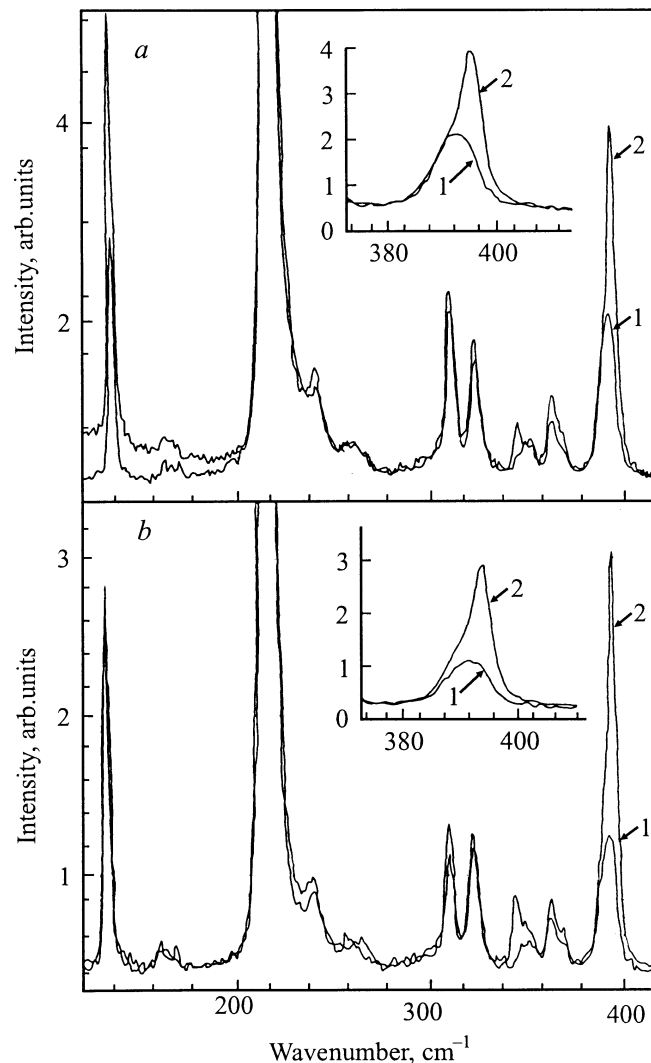
Измерения проводились в интервале температур  $T = 77\text{--}450\text{ К}$ .

### 3. Экспериментальные результаты

#### 3.1. Спектры комбинационного рассеяния

Как указывалось выше  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  кристаллизуется в структуре тиогаллата с пространственной группой  $S_4^2$ . Поскольку его элементарная ячейка содержит в себе 7 атомов, колебательный спектр состоит из 21 ветви. В [12] было проведено разложение колебательного спектра для этого случая по неприводимым представлениям в разных точках зоны Бриллюэна. Получено, что в КР разрешены колебания всех симметрий. Была сделана оценка активностей оптических и акустических колебаний в спектре инфракрасного (ИК) поглощения и спектре КР. Показано, что в спектрах КР активны 5 мод симметрии  $\Gamma_2$  для ориентации вектора электрического поля световой волны относительно тетрагональной оси  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  и 5 мод симметрии  $\Gamma_3 + \Gamma_4$  для  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ . Одна мода симметрии  $\Gamma_2$  и одна двукратно вырожденная мода симметрии  $\Gamma_2 + \Gamma_4$  являются акустическими.

На рис. 1, *a, b* приведены спектры КР при 300 К А-кристалла (кривые 1) и В-кристалла (кривые 2) для двух поляризаций электрического вектора возбуждающей световой волны  $\mathbf{E}$  относительно длинного ребра исследуемых кристаллов (считается, что тетрагональная ось  $\mathbf{c}$  направлена вдоль него). Видно, что спектры КР обоих типов образцов изотропны — по-видимому, благодаря тому, что изучаемые объекты не являются монокристаллическими, а скорее представляют собой поликристаллы, образованные микрокристаллами, ориентированными произвольным (хаотическим) образом. Видно также, что спектры КР А- и В-кристаллов одинаковы. Этот факт свидетельствует о том, что характер химических связей и силовые константы для обоих типов кристаллов одинаковы. Обращает на себя внимание малая ширина полос КР в В-кристаллах по сравнению с полосами в спектре КР А-кристаллов. Определены частоты фононов в исследованных кристаллах. Они составляют: 234, 243, 265, 315, 326 и  $397\text{ см}^{-1}$ .



**Рис. 1.** Спектры комбинационного рассеяния кристаллов тиогаллата кадмия типа А (1) и типа В (2) для поляризаций возбуждающего света  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$  (а) и  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  (б).  $T = 300\text{ К}$ . На вставках — полоса  $397\text{ см}^{-1}$  в растянутом масштабе по оси абсцисс.

#### 3.2. Исследования фотолюминесценции

На рис. 2 приведены спектры ФЛ А-кристалла (а) и В-кристалла (б). Видно их существенное различие, что свидетельствует о перестройке дефектных состояний в тиогаллате кадмия при увеличении содержания CdS. При  $T = 77\text{ К}$  в А-кристаллах наблюдаются широкая полоса с максимумом при энергии  $h\nu_m = 1.17\text{ эВ}$  и шириной на полувысоте  $H \approx 400\text{ мэВ}$ , а также более слабые широкие полосы с  $h\nu_m = 1.79$  и  $2.05\text{ эВ}$ . При комнатной температуре кристаллы не люминесцируют, все три полосы испытывают температурное тушение.

В кристаллах типа В при 77 К наблюдается весьма узкая линия, положение максимума которой и ширина составляют  $h\nu_m = 0.971\text{ эВ}$  и  $H \approx 90\text{ мэВ}$  соответ-

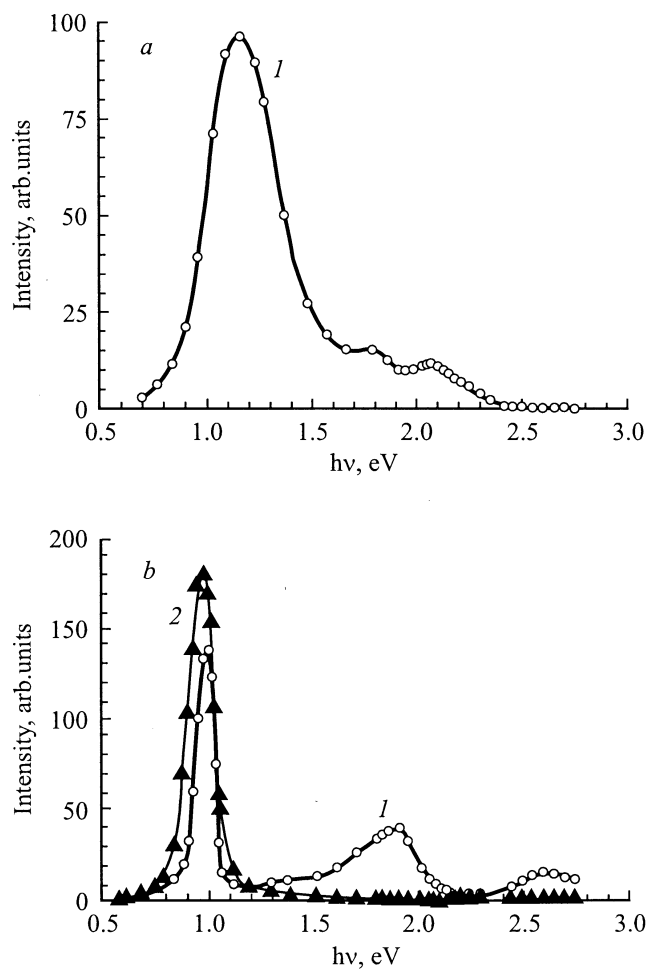


Рис. 2. Спектры фотолуминесценции кристаллов тиогаллата кадмия типа А (а) и типа В (б) при  $T = 77$  (1) и 300 К (2).

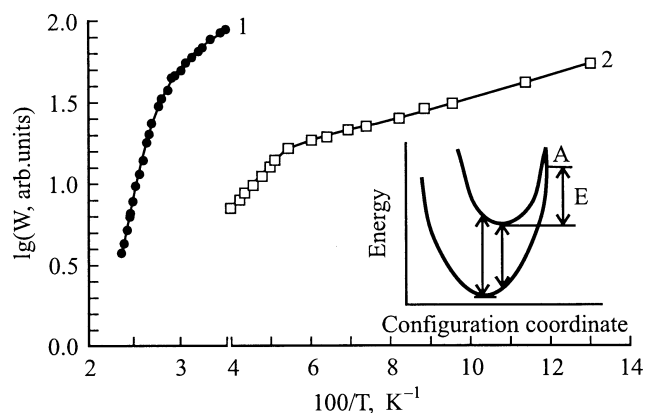


Рис. 3. Зависимости интенсивностей ( $W$ ) полос фотолуминесценции 0.971 (1) и 1.91 эВ (2) кристалла типа В от температуры. На вставке — энергетическая модель в конфигурационных координатах.

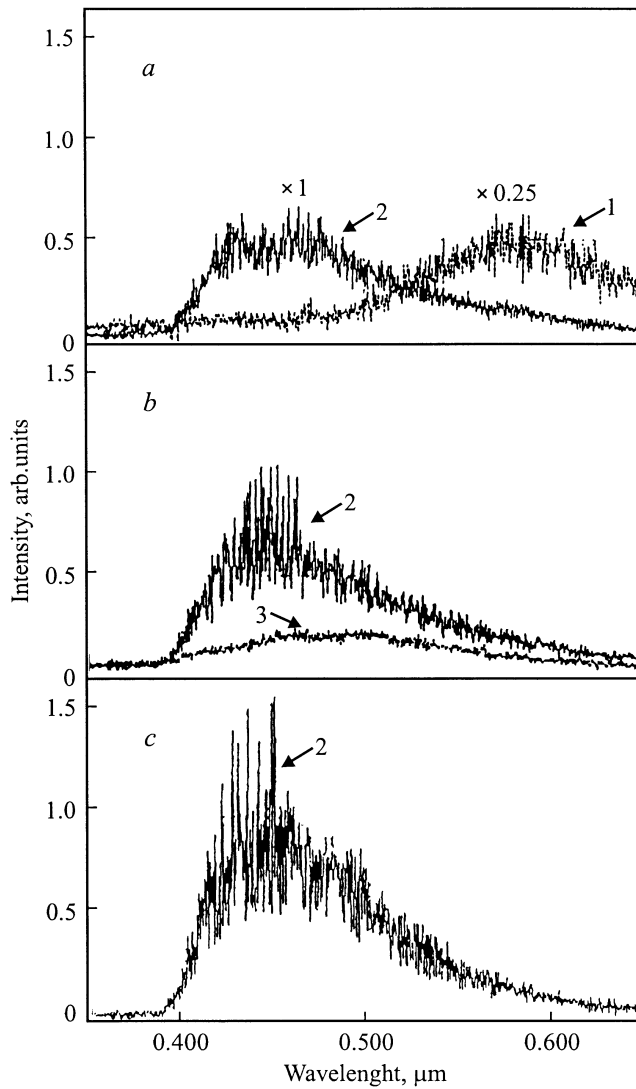
ственно, а также две полосы с  $h\nu_m = 1.91$  и 2.65 эВ. Интенсивность ФЛ в целом несколько (в  $\sim 2$  раза) выше, чем в А-кристаллах, что свидетельствует о меньшей концентрации центров безызлучательной рекомбинации в кристаллах типа В. При комнатной температуре все полосы гаснут, за исключением узкой полосы, максимум которой смещается в длинноволновую сторону ( $h\nu_m = 0.960$  эВ), а ширина увеличивается ( $H = 140$  мэВ). Интенсивность полосы  $h\nu_m = 0.96$  эВ при 300 К слегка возрастает по сравнению с 77 К.

На рис. 3 представлены температурные зависимости наиболее интенсивных полос ФЛ В-кристалла  $h\nu_m = 1.91$  и 0.971 эВ. Анализ интенсивности  $W(T)$  по формуле Больцмана  $W(T) = W(0)\{1 + c \exp(-E_a/kT)\}^{-1}$  позволил определить энергии активации  $E_a$  соответствующих излучательных переходов, которые составляли 0.014 и 0.058 эВ для полосы  $h\nu_m = 1.91$  эВ и 0.12 и 0.56 эВ для полосы  $h\nu_m = 0.971$  эВ. Зависимости интенсивностей этих полос от интенсивности возбуждения при 77 К и в областях их температурного тушения линейны.

### 3.3. Исследования катодолюминесценции

На рис. 4, а–с приведены спектры КЛ при 77 К для А-кристалла (кривая 1) и В-кристалла (кривые 2, 3) при низких и высоких потоках электронов. В целом интенсивность КЛ в кристаллах типа В примерно в 4 раза выше, чем в кристаллах типа А. Положения наблюдаемых максимумов (2.65 эВ для В-кристалла и 2.1 эВ для А-кристалла) близки к положениям максимумов наиболее коротковолновых полос ФЛ этих кристаллов. Это означает, что рекомбинация неравновесных носителей заряда при электронном возбуждении проходит через те же локальные центры, обусловленные дефектами решетки, которые задействованы при фотовозбуждении.

Уже при самых маленьких потоках электронов можно видеть узкие линии свечения на фоне широких полос для обоих типов кристаллов. Их амплитуды растут с ростом потока электронов. Считаем, что эти узкие линии являются линиями стимулированного излучения. Значительное их количество объясняется тем, что исследуются не плоскопараллельные кристаллы, а состоящие, как следует из изотропности спектров КР, из нескольких микрокристаллов разной толщины, ориентированных скорее всего произвольным образом. По-видимому, при получении достаточно качественных кристаллов и после нанесения на их грани отражающих покрытий возможно создание на их основе твердотельных лазеров для актуальной голубой области спектра. На основе материала, находящегося в нашем распоряжении, это осуществить не удалось. Однако принципиальная возможность такого использования кристаллов тиогаллата кадмия существует. О получении стимулированного излучения в тиогаллате кадмия на энергии  $h\nu = 2.09$  эВ сообщалось в [13].



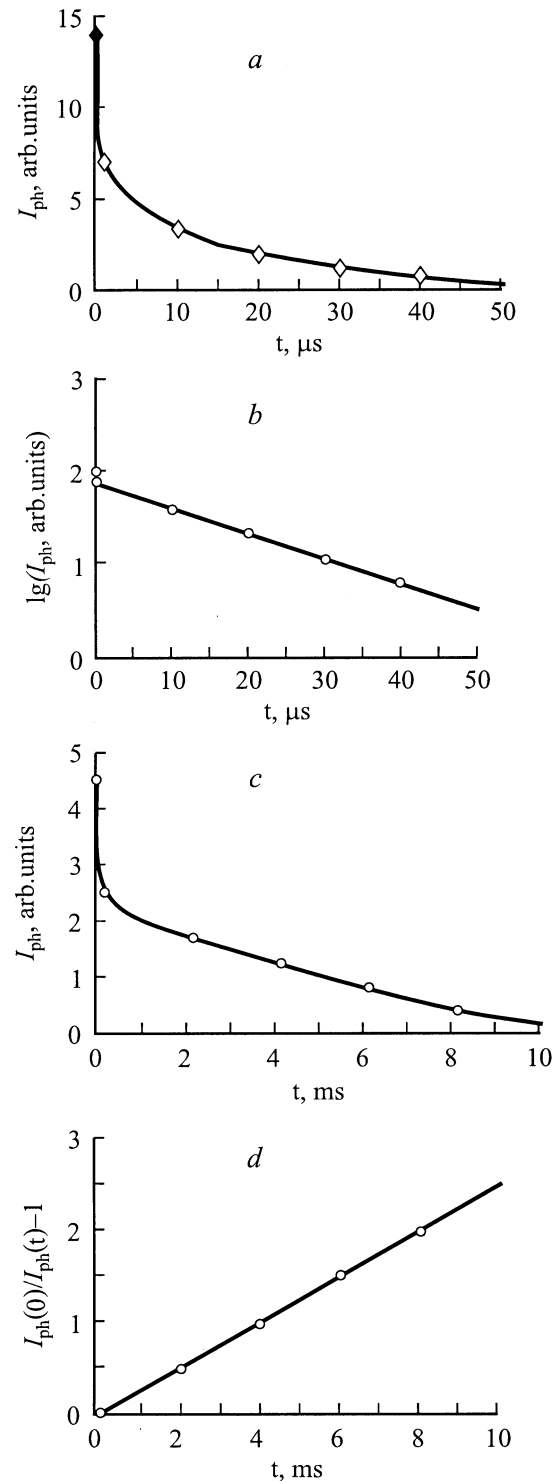
**Рис. 4.** Спектры катодолуминесценции кристаллов тиогаллата кадмия типа A (1), типа B (2,3) при 77 (1,2) и 300 К (3). Уровень возбуждения, мкА: *a* — 60, *b* — 80, *c* — 160.

### 3.4. Исследование фотопроводимости

В [14,15] сообщалось о возможном присутствии в кристаллах тиогаллата кадмия двух классов центров рекомбинации (центров быстрой и медленной рекомбинации) на основе изучения стационарных характеристик фототока. Нами получены прямые доказательства этого предположения путем измерений на A- и B-кристаллах при 300 К кинетики спада фотопроводимости (ФП) при объемном возбуждении кристаллов в режиме „светового удара“, когда концентрация созданных светом носителей больше концентраций уровней прилипания и центров фоточувствительности — центров медленной рекомбинации [16,17].

Установлено, что кривые релаксации фототока ( $I_{ph}$ ) во времени ( $t$ ) для обоих типов кристаллов состоят из двух участков — коротковременного и длинновременного

(рис. 5, *a, c*), что однозначно свидетельствует о наличии в запрещенной зоне этих кристаллов двух типов центров — быстрой ( $s$ ) и медленной ( $r$ ) рекомбинации. Коротковременный участок спада фототока в кристаллах обоих типов повторяет форму возбуждающего импульса, и это означает, что соответствующие времена рекомби-



**Рис. 5.** Кривые спада фототока в кристаллах типа A (*a, b*) и типа B (*c, d*).  $T = 300$  К.

нации через  $s$ -центры меньше длительности светового импульса (10 мкс).

Кривая спада фототока на длинновременном участке в режиме „светового удара“ описывается уравнением [16]:  $dn/dt = -C_{nr}n(P_r^0 + p_r)$ , где  $n$  — концентрация свободных электронов,  $C_{nr}$  — вероятность захвата свободных электронов  $r$ -центрами,  $C_{nr} = S_{nr}\langle v \rangle$ ,  $S_{nr}$  — сечение захвата электрона на  $r$ -центр,  $\langle v \rangle$  — средняя тепловая скорость электрона, которая при 300 К составляет  $\sim 10^7$  см/с;  $P_r^0$  — концентрация дырок на  $r$ -центрах в темноте за счет заполнения достаточно глубоких уровней прилипания электронами при комнатной температуре:  $P_r^0 \approx N_t$ ,  $N_t$  — концентрация электронов на уровнях прилипания;  $p_r$  — концентрация дырок, созданных освещением ( $p_r = n$ ).

В случае А-кристалла длинновременной участок спада фототока описывается экспонентой (рис. 5, *a, b*), что свидетельствует о реализации мономолекулярного механизма рекомбинации:  $n(t) = n_0 \exp(-t/\tau_n)$ , где время жизни электронов  $\tau_n = (C_{nr}P_r^0)^{-1}$ . Это может иметь место при  $P_r^0 \gg p_r$ , т.е. когда концентрация заполненных глубоких центров прилипания электронов  $N_t$ , формирующих  $P_r^0$ , значительна.

В кристаллах типа В длинновременной участок спада фототока представляет собой гиперболу (рис. 5, *c, d*), следуя закону изменения концентрации  $n(t) = n_0[1 + C_{nr}n_0t]^{-1}$ , где  $n_0$  — амплитуда длинновременного участка. Это означает, что рекомбинация через  $r$ -центры при использованных интенсивностях возбуждения является бимолекулярной, т.е.  $P_r^0 \ll p_r$  — случай малой концентрации центров прилипания.

Из наклона прямой линии, построенной по сути в координатах  $[(n_0/n) - 1]$  от  $t$  (рис. 5, *d*) для В-кристаллов было определено сечение захвата электронов  $r$ -центрами в приближении, что концентрация  $r$ -центров фоточувствительности в них составляет  $N_r = n_0 \approx 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Для CdS, например, такая величина концентрации  $r$ -центров является типичной [15]. Полученные значения сечения захвата оказались равными  $S_{nr} \approx 10^{-18}$  см<sup>2</sup> и являются характерными для излучательного захвата электронов на комплексный рекомбинационный центр  $m$ -типа, который представляет собой ассоциированную донорно-акцепторную пару [18]. Большее значение  $P_r^0$  в А-кристаллах по сравнению с кристаллами типа В свидетельствует о большей дефектности А-кристаллов, большей концентрации в них глубоких уровней прилипания, которые кроме формирования  $P_r^0$  могут играть роль  $s$ -центров — центров быстрой безызлучательной рекомбинации.

#### 4. Природа дефектов в тиогаллате кадмия

Как отмечалось выше, за время, которое прошло после впервые осуществленного синтеза тройных соединений А<sup>II</sup>В<sub>2</sub><sup>III</sup>С<sub>4</sub><sup>VI</sup>, появлялось много работ, посвящен-

ных изучению их свойств. Кроме определения фундаментальных характеристик материала, много внимания уделялось выяснению природы локальных состояний в запрещенной зоне этих соединений с помощью исследований ФП, ФЛ, а также термостимулированных проводимости и люминесценции, электропоглощения и др. (см. обзор [4] и цитированную в нем литературу).

Что касается ФЛ, то полосы, которые наблюдались в спектрах кристаллов CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, несколько различались по положению максимумов в работах разных авторов. Это связывалось с возможными вариациями технологических режимов и условий их приготовления и с отклонениями состава исследованных кристаллов от стехиометрического. Спектральный интервал при измерениях спектров ФЛ у разных авторов был несколько разным и охватывал чаще всего коротковолновую часть спектра ( $h\nu = 2.0-4.0$  эВ). В наших измерениях интервал измерений был расширен в инфракрасную сторону до 0.5 эВ, что позволило впервые в тиогаллате кадмия наблюдать полосы с  $h\nu_m = 0.971$  и 1.17 эВ.

В работе [19] были исследованы кристаллы, состав которых изменялся в пределах гомогенности вдоль разреза CdS-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: от 47.5 до 50.5 мол% CdS. Наблюдались полосы ФЛ 2.76, 2.08, 1.73 и 1.38 эВ. Была сделана попытка связать некоторые из наблюдаемых полос ФЛ со структурными дефектами тиогаллата кадмия.

Напомним, что соединение CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> относится к алмазоподобным полупроводникам с тетрагональной решеткой, у которых 1/4 часть катионных узлов не занята. Тетрагональное искажение элементарной ячейки обусловлено упорядочением вакантных мест и размерным фактором (присутствием в катионной подрешетке двух сортов катионов с разными кристаллохимическими размерами) [2]. Отмечается [19], что при увеличении в тиогаллате кадмия относительного содержания Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> степень его упорядоченности уменьшается. Об этом свидетельствует тот факт, что значение параметра  $\delta = 2 - c/a$  ( $c$  и  $a$  — параметры элементарной ячейки) уменьшается при отклонении состава кристаллов от стехиометрического в сторону избытка Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (или недостатка CdS) — рис. 3 в работе [19]. Таким образом, концентрация дефектов, которая влияет на степень тетрагонального искривления решетки, больше в случае избытка в кристаллах тиогаллата кадмия Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Можно полагать, что такой случай реализуется в исследованных нами кристаллах типа А. При этом в катионной подрешетке преобладают дефекты [19]  $V_{Cd}$  — акцептор и  $Ga_{Cd}$  — донор, которые, будучи противоположно заряженными, могут образовывать комплексы — донорно-акцепторные пары ( $V_{Cd} + Ga_{Cd}$ ). Полагаем, что эти комплексы являются центрами наиболее интенсивной в кристаллах типа А полосы ФЛ 1.17 эВ.

В [20] в спектрах ФП кристаллов тиогаллата кадмия, выращенных из расплава в условиях обеднения кадмием, наблюдалась полоса примесной фотопроводимости с  $h\nu_m = 2.7$  эВ, которую авторы связали с присутствием в таких кристаллах  $V_{Cd}$ . Поскольку тиогаллат кадмия

имеет  $n$ -тип проводимости [11], т.е. ФП обусловлена свободными электронами, это означает, что расстояние соответствующего уровня от потолка валентной зоны  $E_{vA}$  составляет  $\sim 1.0$  эВ (значение ширины запрещенной зоны  $E_g$  тиогаллата кадмия и ее температурного коэффициента было взято из работы [21] и при 77 К составляет 3.69 эВ). Отметим, что в CdS уровень, образованный изолированной вакансией  $V_{Cd}$ , так называемый  $r$ -центр фоточувствительности (самой медленной рекомбинации), отстоит от валентной зоны на  $E_{vA} \approx 1.1$  эВ [18,22]. Более того, в твердых растворах замещения катиона соединений  $A^{II}C^{VI}$ , например в  $Zn_xCd_{1-x}S$ , глубина залегания катионной вакансии от потолка валентной зоны не изменяется при изменении  $x$  от 0 до 1 [23]. Получается, что это правило справедливо и для твердых растворов CdS и  $Ga_2S_3$ . Таким образом, если принять чисто ионную модель образования тройного соединения, т.е. считать, что электронные состояния валентной зоны образованы электронными орбиталями серы, то уровень дефекта (катионной вакансии) образован оборванными (незаполненными) валентными связями серы, отщепленными от валентной зоны, и потому является „привязанным“ к ней.

Присутствие в кристаллах тиогаллата кадмия антиструктурных дефектов  $Ga_{Cd}$  — доноров было обнаружено в [24] при исследованиях электронного парамагнитного резонанса в  $CdGa_2S_4:Mn$ . Следует отметить, что значительная вероятность создания антиструктурных дефектов в тиогаллате кадмия (донора  $Ga_{Cd}$  и акцептора  $Cd_{Ga}$ ) вытекает из близости значений электроотрицательностей атомов Cd и Ga — 1.7 и 1.6 соответственно. Концентрация центров  $Ga_{Cd}$  увеличивается в результате отжига легколетучих компонентов, какими являются Cd и S. Было установлено [4], что такой дефект образует глубокий донорный уровень в запрещенной зоне, глубина которого относительно дна зоны проводимости составляет  $E_{cD} \approx 1.6$  эВ. можно думать, что именно этот дефект в изолированном состоянии ответствен за формирование  $P_r^0$  в исследованных нами кристаллах типа A и при комнатной температуре является  $s$ -центром — центром быстрой безызлучательной рекомбинации.

Вернемся к полосе ФЛ 1.17 эВ, за которую ответственны, как мы полагаем, являются комплексы  $(V_{Cd} + Ga_{Cd})$ . Энергия кванта излучения донорно-акцепторной пары (ДАП) в кулоновском приближении (в пренебрежении обменным взаимодействием) определяется как [25]

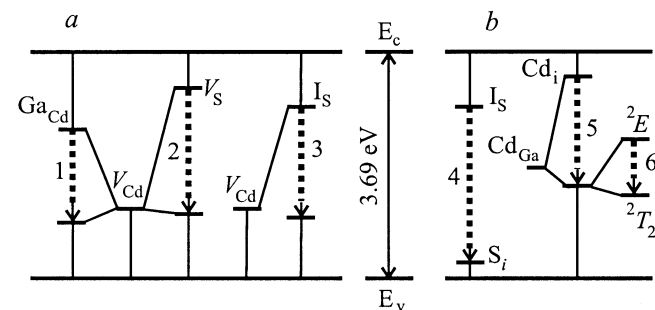
$$h\nu_m = E_g - (E_{vA} + E_{cD}) + \Delta, \quad (1)$$

где  $\Delta = e^2/\epsilon R_{AD}$  — энергия кулоновского взаимодействия акцептора и донора,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость матрицы,  $R_{AD}$  — расстояние между акцептором и донором в решетке. В рассматриваемом случае  $E_{vA} = 1.1$  эВ,  $E_{cD} = 1.6$  эВ,  $E_g = 3.69$  эВ и  $h\nu_m = 1.17$  эВ. Отсюда не трудно найти, что для центров полосы 1.17 эВ  $\Delta \approx 180$  мэВ. К сожалению, нам не удалось найти значение  $\epsilon$  для тиогаллата кадмия,

поэтому определить, на каком расстоянии объединяются в центр свечения указанные дефекты, не представилось возможным.

В [20] было показано, что свойства кристаллов тиогаллата кадмия зависят от количества йода в загрузке при их выращивании газотранспортным методом, т.е. показано, что I вносит вклад в образование дефектов решетки. Могут образовываться как донорные (йод, заменяющий серу,  $I_S$ ), так и акцепторные (межузельный йод,  $I_i$ ) центры в запрещенной зоне. Была определена глубина залегания донорного уровня йода  $I_S$ :  $E_{cD} = 0.9$  эВ. Присутствие межузельных атомов  $I_i$  представляется маловероятным из-за большого ионного радиуса иона  $I_i^{-1}$  (2.2 Å). Считаем, что образование комплексных центров  $(V_{Cd} + I_S)$  обуславливает наблюдаемую нами в кристаллах типа A полосу 1.79 эВ (рис. 2, a). Оценка по формуле (1) показывает, что в этом случае  $\Delta = 100$  мэВ, т.е. расстояние между взаимодействующими дефектами несколько больше, чем в случае комплексов  $(V_{Cd} + Ga_{Cd})$ .

Кроме того, в исследованных A-кристаллах могут присутствовать вакансии серы ( $V_S$ ) — доноры, что постулировалось в работе [20]. Они образуются в кристаллах вследствие явления самокомпенсации, известного для широкозонных бинарных соединений [26]. Так, несмотря на большую концентрацию акцепторов (в частности, кадмиевых вакансий), не удавалось получить кристаллы тиогаллата кадмия с  $p$ -типом проводимости. Эти доноры ( $V_S$ ) также могут взаимодействовать с  $V_{Cd}$ , образуя комплексы  $(V_{Cd} + V_S)$ , по нашему предположению — центры, ответственные за полосу 2.05 эВ. Естественно полагать, что расстояние между компонентами этого центра такое же, как и в случае комплексов  $(V_{Cd} + I_S)$ , т.е.  $\Delta$  также  $\sim 100$  мэВ. Тогда глубина залегания уровня  $V_S$  в запрещенной зоне тиогаллата кадмия, рассчитанная по формуле (1), будет равна  $E_{cD} \approx 0.6$  эВ. Энергетическая схема соответствующих уровней и излучательных элек-



**Рис. 6.** Энергетическая схема уровней дефектов в кристалле типа A (a) и в кристалле типа B (b). Показаны излучательные переходы, соответствующие полосам ФЛ с  $h\nu_m$ , эВ: 1 — 1.17, 2 — 2.05, 3 — 1.79, 4 — 2.65, 5 — 1.91, 6 — 0.971. Глубины залегания уровней собственных дефектов приняты (см. текст): для доноров —  $E_{cD} = 0.28$  эВ ( $Cd_i$ ), 0.64 эВ ( $V_S$ ), 0.9 эВ ( $I_S$ ) [21], 1.6 эВ ( $Ga_{Cd}$ ) [4]; для акцепторов —  $E_{vA} = 1.1$  эВ ( $V_{Cd}$ ) [21], 0.14 эВ ( $S_i$ ), 1.5 эВ ( $Cd_{Ga}$ ).

тронных переходов для кристаллов тиогаллата кадмия типа A представлена на рис. 6, а.

Если состав образцов отклоняется в сторону избытка CdS (исследованные нами кристаллы B-типа), то параметры элементарной ячейки, а потому и параметр  $\delta$ , не изменяются [20]. По мнению авторов [20], причина заключается в том, что сверхстехиометрические атомы кадмия занимают в решетке CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> не пустые катионные узлы, а преимущественно межузельные положения (Cd<sub>i</sub>). Кроме того, в таких кристаллах возможно присутствие других дефектов акцепторного типа, связанных со сверхстехиометрическим содержанием CdS — другого антиструктурного дефекта решетки CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, а также межузельного атома серы S<sub>i</sub>. Кроме того, как и в случае A-кристаллов, атомы газа — транспортера также могут присутствовать и в B-кристаллах, скорее всего, как обсуждалось выше, в виде I<sub>S</sub>.

Таким образом, в B-кристаллах тиогаллата кадмия, полученных с избытком CdS, могут присутствовать акцепторы двух типов (S<sub>i</sub> и Cd<sub>Ga</sub>) и доноры двух типов (I<sub>S</sub> и Cd<sub>i</sub>), которые также скорее всего образуют комплексы между собой. Считаем, что полоса 2.65 эВ обусловлена комплексом (S<sub>i</sub> + I<sub>S</sub>), а полоса 1.91 эВ — комплексом (Cd<sub>Ga</sub> + Cd<sub>i</sub>). Основаниями для такого заключения являются следующие обстоятельства. Как отмечалось выше, глубина залегания донорного уровня I<sub>S</sub> составляет  $E_{cD} \approx 0.9$  эВ. Тогда, согласно формуле (1), глубина залегания акцепторного уровня S<sub>i</sub> без учета энергии кулоновского взаимодействия составит  $E_{vA} \approx 0.14$  эВ. Следует отметить, что в случае аналогичного центра в CdS  $E_{vA} \approx 0.12$  эВ [22,27], что близко к значению, полученному в настоящей работе. Заметим, что в твердых растворах A<sup>II</sup>C<sup>IV</sup> при замещении катиона (типа Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S) глубина уровня такого дефекта, как и в случае V<sub>Cd</sub>, не изменяется с составом [23].

Что касается структурного дефекта Cd<sub>Ga</sub> — акцептора, то в работе [28] с ним связывают максимум ФП при  $h\nu = 3.17$  эВ. Мы не наблюдали полосы ФЛ с близкой к этому значению (с учетом стоковского сдвига) энергией максимума излучения и считаем, что с этим дефектом в комплексе с донором Cd<sub>i</sub> связана полоса 1.91 эВ (рис. 2, b и 6, b). Уровень изолированного дефекта Cd<sub>Ga</sub>, по-видимому, располагается вблизи середины запрещенной зоны. Пусть, например,  $E_{vA} = 1.5$  эВ. Тогда в соответствии с (1)  $E_{cD} - \Delta \approx 0.28$  эВ, т. е. глубина залегания донора Cd<sub>i</sub>  $E_{cD} > 0.28$  эВ. Отметим, что в CdS значение  $E_{cD}$  для аналогичного дефекта, как и в случае V<sub>S</sub>, значительно меньше [29]. Увеличение глубины залегания донорных уровней прилипанию в тройных твердых растворах замещения катиона на основе CdS является их отличительной особенностью [30].

Наконец, самым интересным, на наш взгляд, результатом работы является наблюдение впервые в тиогаллате кадмия чрезвычайно узкой и наиболее интенсивной в кристаллах типа B полосы 0.971 эВ. Как отмечалось выше, она испытывает температурное тушение при температурах выше 300 К с энергиями активации  $E_a \approx 0.12$

и 0.56 эВ. Уже необычайная для люминесценции широкозонных дефектных полупроводников узость этой полосы наводит на мысль о том, что эта люминесценция является внутрицентральной, т. е. к излучению приводит не рекомбинация свободных неравновесных носителей тока на дефектном центре полупроводника, а излучательный переход возбужденного носителя с уровня более высокоэнергетического состояния некоторого центра на его более низкий энергетический уровень. Такая люминесценция наблюдается, например, в широкозонных полупроводниках, легированных переходными металлами (например, оранжевая полоса свечения в ZnS:Mn [31], полоса 1.62 мкм в ZnS:Cu и CdS:Cu [32] и др.). Люминесценция в этих случаях обусловлена излучательными переходами между состояниями  $G(^2E)$  и  $E_{5/2}(^2T_2)$  расщепленных в кристаллическом поле незаполненных *d*-оболочек атомов переходных металлов. Мультиплетность расщепления определяется симметрией окружения, а величина — силой кристаллического поля [33].

В [34] отмечается, что Cd относится к переходным металлам, завершая их второй ряд в Периодической таблице Менделеева. Конфигурация его внешних электронных оболочек  $5s^2 4d^{10}$ . Отмечается также, что электроны на *nd*-оболочке имеют приблизительно ту же энергию, что и электроны на  $(n + 1)s$ -оболочке. При образовании соединений Cd с халькогенами (S, Se, Te) переход обоих  $(n + 1)s$ -электронов от атома Cd на *p*-орбитали атомов халькогенита должен был бы привести к образованию ионов с заполненными внешними оболочками, т. е. к чисто ионной связи. Однако имеются многочисленные данные [35], указывающие на значительную долю ковалентной связи в этих соединениях, т. е. на то, что в образовании химической связи между кадмием и халькогеном значительную роль играет смешивание их более глубоких электронных состояний. В [36] приведены теоретические, а в [37] — экспериментальные доказательства участия *d*-электронов кадмия в химических связях в CdTe и CdS, которое проявляется, в частности, в их люминесцентных свойствах: когда в этих соединениях имеются межузельные атомы с большим сродством к электрону (халькоген, I и др.), наблюдается внутрицентровая люминесценция с энергией кванта излучения  $h\nu_m \sim 1$  эВ, которая относится к электронным переходам между термами расщепленной *d*-оболочки кадмия.

В исследованных в настоящей работе кристаллах тиогаллата кадмия типа B, обогащенных CdS, осуществляются условия для расщепления *d*-оболочки иона кадмия, находящегося в галлиевом узле, Cd<sub>Ga</sub> благодаря присутствию межузельных атомов серы, которые, как указывалось выше, обладают большим сродством к электрону.

Подтверждением внутрицентрального характера полосы 0.971 эВ является также линейная зависимость ее интенсивности от интенсивности возбуждения при температуре из области ее термического тушения. В этом случае [38] тушение люминесценции происходит благодаря процессам туннелирования возбужденного элек-

трона, а также перехода через точку пересечения адиабатических потенциалов (точка А на рис. 3, вставка), описывающих состояние центра в основном и возбужденном состояниях в конфигурационных координатах, с последующим многофононным переходом в минимум адиабатической кривой, описывающей центр в основном состоянии [39]. Скорее всего измеренная нами энергия активации температурного тушения полосы  $h\nu_m = 0.971$  эВ, равная 0.56 эВ, есть энергетическая координата точки А относительно минимума адиабатической кривой, описывающей центр в возбужденном состоянии (энергия  $E$ ), а энергия активации, равная 0.12 эВ, характеризует процессы туннелирования через потенциальный барьер, разделяющий эти кривые.

Для рекомбинационной люминесценции зависимость интенсивности ФЛ от интенсивности возбуждения при температуре из области ее термического тушения должна быть сверхлинейной [16,38], а измеренная энергия активации в таком случае есть глубина соответствующего акцепторного уровня относительно потолка валентной зоны.

Схема уровней дефектов решетки и излучательных электронных переходов между ними, которая реализуется в исследованных кристаллах тиогаллата кадмия типа В, приведена на рис. 6, b.

Авторы приносят благодарность С.В. Беляеву за предоставление образцов кристаллов тиогаллата кадмия типов А и В, а также С.А. Васильковскому за измерения спектров комбинационного рассеяния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Министерства науки Украины, (грант № 2/840).

## Список литературы

- [1] H. Hahn, G. Frank, W. Klinger, A. Störger, G. Störger. *Zh. Anorg. Allg. Chem.*, **279**, 241 (1955).
- [2] Н.А. Горюнова. *ДАН СССР*, **103**, 639 (1955).
- [3] Н.А. Горюнова. *Сложные алмазоподобные полупроводники* (М., Сов. радио, 1968).
- [4] А.Н. Георгобиани, С.И. Радауцан, И.М. Тигиняну. *ФТП*, **19**, 193 (1985).
- [5] С.И. Радауцан, Ю.О. Дерид, В.Ф. Житарь, О.П. Дерид, Н.К. Троценко, А.Г. Тюлюпа. *ДАН СССР*, **267**, 673 (1982).
- [6] J.A. Beun, R. Nitsche, M. Lichtensteiger. *Physica*, **27**, 448 (1961).
- [7] В.Б. Абдуллаев, В.Г. Агаев, В.Б. Антонов, Р.Х. Нани, Э.Ю. Салаев. *ФТП*, **5**, 2132 (1971).
- [8] Д.В. Гицу, В.Ф. Житарь, В.Я. Райлян, В.С. Дону, Н.С. Попович, Е.В. Чебурчан. В кн.: *Тр. VI Межд. конф. по аморфным и жидким полупроводникам* (Л., 1976) с. 287.
- [9] С.В. Беляев, Н.С. Хилимова, В.А. Хвостов, Ю.Г. Синюк. *Тр. 8 Межд. конф. по тройным и более сложным соединениям* (Кишинев, Штиинца, 1990) с. 11.
- [10] Л.И. Бергер, В.Д. Прочухан. *Тройные алмазоподобные полупроводники* (М., Металлургия, 1968).
- [11] В.Ф. Житарь, В.С. Дону, М.И. Вальковская, И.М. Маркус. В сб.: *Физика и химия сложных полупроводников* (Кишинев, Штиинца, 1975) с. 50.
- [12] Т.Г. Керимова, Р.Х. Нани, В.К. Салаев, В.Я. Штейншрайбер, А.А. Алиев. *ФТТ*, **21**, 1899 (1979).
- [13] В.Ф. Житарь, А.И. Мачуга, С.И. Радауцан. *Опт. и спектр.*, **51**, 948 (1981).
- [14] Е.А. Сальков, М.К. Шейнкман. *ФТТ*, **5**, 397 (1963).
- [15] И.Б. Ермолович, М.К. Шейнкман. *УФЖ*, **9**, 1153 (1964).
- [16] М.К. Шейнкман, И.Б. Ермолович, Г.Л. Беленький. *ФТТ*, **10**, 2628 (1968).
- [17] S.I. Radautsan, V.S. Donu, V.F. Zhitar, E.E. Strumban. *Phys. St. Sol. (a)*, **57**, K79 (1980).
- [18] A.N. Georgobiani, S.I. Radautsan, I.M. Tiginyanu. *Phys. St. Sol. (a)*, **69**, 513 (1982).
- [19] А.Н. Георгобиани, Ю.О. Дерид, С.И. Радауцан, И.М. Тигиняну. *Кр. сообщ. по физике ФИ АН СССР*, № 8, 46 (1983).
- [20] A.N. Georgobiani, A.N. Gruzintsev, S.I. Radautsan, I.M. Tiginyanu. *Phys. St. Sol. (a)*, **80**, K45 (1983).
- [21] Ю.О. Озеров, С.И. Радауцан, И.М. Тигиняну. *ФТТ*, **23**, 2094 (1981).
- [22] И.Б. Ермолович, Г.И. Матвиевская, Г.С. Пекарь, М.К. Шейнкман. *УФЖ*, **18**, 729 (1973).
- [23] Н.А. Власенко, И.Б. Ермолович, Ф.Ф. Коджеспиров, Н.К. Коновец, Л.А. Можаровский, М.К. Шейнкман. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **35**, 1433 (1971).
- [24] M. Shlaak, A. Weiss. *Zs. Naturforsch.*, **27a**, 1624 (1972).
- [25] F.E. Williams. *Phys. St. Sol.*, **25**, 493 (1968).
- [26] Ф. Крегер. *Химия несовершенных кристаллов* (М., Мир, 1969).
- [27] И.Б. Ермолович, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. *ФТП*, **2**, 1639 (1968).
- [28] A.N. Georgobiani, A.N. Gruzintsev, S.I. Radautsan. *Phys. St. Sol. (a)*, **80**, K45 (1983).
- [29] I.B. Ermolovich, V.V. Gorbunov, I.D. Konozenko. *Rad. Eff.*, **17**, 161 (1978).
- [30] И.Б. Ермолович, Н.К. Коновец. *УФЖ*, **18**, 803 (1973).
- [31] R. Parrot, C. Naud, D. Curie, U. Pohe, W. Busse, H.E. Gumljch. *J. Luminesc.*, **31–32**, 293 (1984).
- [32] J. Broser, H. Maier, H. Schulz. *Phys. Rev.*, **140**, A2135 (1965).
- [33] О.Н. Бокша, С.В. Грум-Гржимайло. *Исследования оптических спектров кристаллов с ионами группы железа при комнатной и низких температурах* (М., Наука, 1972).
- [34] Дж. Маррел, С. Кеттл, Дж. Теддер. *Химическая связь* (М., Мир, 1975).
- [35] *Физика и химия соединений A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>* (М., Мир, 1970) [Пер. с англ.: *Physics and Chemistry of II–VI Compounds*, ed. by M. Aven, J.S. Prener (N.Y., North-Holland Publishing Company–Amsterdam, 1967)].
- [36] С.И. Курганский, О.В. Фарберович, Э.П. Доманская. *ФТП*, **14**, 1412 (1980).
- [37] И.Б. Ермолович, И.И. Миленин. *ЖПС*, **47**, 829 (1987).
- [38] I.B. Ermolovich, V.V. Milenin. *Phys. St. Sol. (b)*, **133**, 611 (1986).
- [39] Д. Кюри. *Люминесценция кристаллов* (М., Наука, 1961). [Пер. с фр.: D. Curie. *Luminescence cristalline* (Dunod, Paris, 1960)].

Редактор Л.В. Шаронова



## The effect of composition on the properties and defect structure of CdS and Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> solid solutions

*E.F. Venger, I.B. Ermolovich, V.V. Milenin, V.P. Papusha*

Institute of Semiconductor Physics,  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
03028 Kiev, Ukraine

**Abstract** The effect of an abundant CdS content in cadmium thyoallat on the spectrum of defect states in the energy gap has been studied. Comparative investigations have been made based on Raman scattering, photo and cathodoluminescence spectra. Two types of crystals have been studied: initial crystals (type *A*) and crystals with CdS excess (type *B*). The following defects can be regarded as principal ones: both S and Cd vacancies, Ga<sub>Cd</sub> donor antisite defects, those due to incorporation of the transporting gas atoms such as I<sub>S</sub>. In *B*-crystals alongside with I<sub>S</sub> defects to principal defects can be also related Cd<sub>Ga</sub> — acceptor antisite defects and both Cd<sub>i</sub> and S<sub>i</sub> interstitials. Radiative characteristics of crystals under investigation are caused by the interaction of above mentioned defects. A luminescence band of  $h\nu_m = 0.971$  eV has been found to be due to infracenter transitions in *d*-core of Cd<sub>Ga</sub> in presence of Si.