

ИЗМЕНЕНИЕ ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ТИОГАЛЛАТА КАДМИЯ
ПРИ ВАРИАЦИИ СОСТАВА В ПРЕДЕЛАХ ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ

А. Н. Георгобиани, Ю. О. Деряд, С. И. Радауцан, И. М. Тигиняну

УДК 621.315.592

Исследованы спектры фотолюминесценции тιοгаллата кадмия при вариации состава образцов. Установлено, что полосы ФЛ в голубой и ближней ИК области связаны с дефектами в катионной под-решетке соединения.

Связь центров свечения с собственными дефектами в CdGa_2S_4 была установлена ранее /1/ на основе исследования влияния различных условий отжига и ионной имплантации неона на излучательные характеристики материала. Учитывая перспективность применения тιοгаллата кадмия в оптоэлектронике, что обусловлено высокой эффективностью излучательных переходов /2-4/ и широкой запрещенной зоной ($E_g = 3,77$ эВ при $T = 10$ К /5/) соединения, представляет интерес дальнейшее изучение его люминесцентных свойств. В недавно вышедшей работе /6/ показано, что тιοгаллат кадмия обладает областью существования по разрезу $\text{CdS-Ga}_2\text{S}_3$ шириной 3 мол. % (47,5-50,5 мол. % CdS). Это открывает уникальные возможности исследования природы собственно-дефектных центров фотолюминесценции в CdGa_2S_4 .

В данной работе приведены результаты исследования спектров фотолюминесценции (ФЛ) монокристаллов тιοгаллата кадмия при вариации их состава в пределах области гомогенности. Цель работы состояла в установлении связи полос ФЛ CdGa_2S_4 с определенными структурными дефектами соединения.

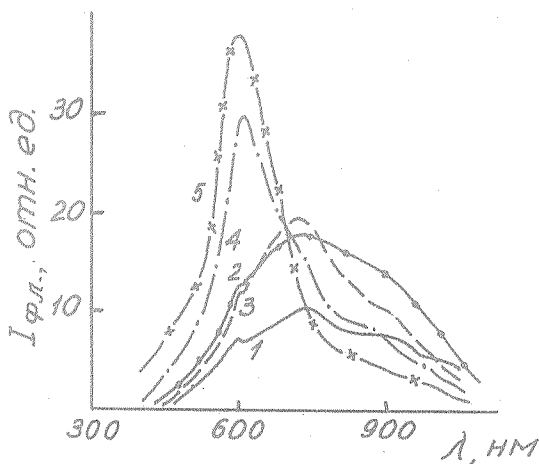
Монокристаллы для исследований выращены методом из раствора в расплаве /6/. Идентификация состава образцов осуществлялась рентгенофазовым анализом и оптическими измерениями. Значения

удельного сопротивления ρ измеренных образцов показаны в табл. I для $T = 300$ К.

Таблица I.

Образцы	1	2	3	4	5
Состав образца, мол. % GaS	49	49,4	50	50,45	50,5
ρ , Ом·см	$4 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{13}$	$8 \cdot 10^{13}$	$7 \cdot 10^{12}$

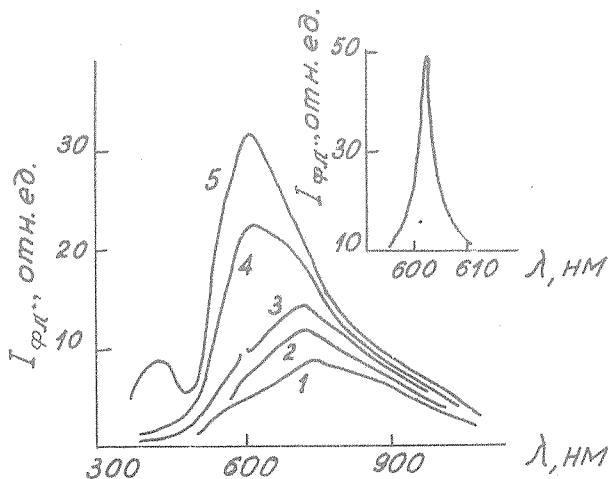
Возбуждение ФЛ осуществляли двумя линиями излучения ртутной лампы НВО-500 с длинами волн $\lambda^{\circ} = 313$ нм и $\lambda'' = 365$ нм, что давало, соответственно, поверхностную и объемную генерацию неравновесных носителей. В качестве спектрального прибора использован монохроматор МДР-3, разрешение было не хуже 0,02 эВ. Детектором излучения служил охлажденный ФЭУ-62. При измерениях образцы находились при температуре 80 К.



Р и с. 1. Спектры ФЛ титгаллата кадмия для образцов различного состава (см. табл. I), возбуждение 365 нм

На рис. 1 приведены кривые спектрального распределения ФЛ кристаллов тиогаллата кадмия при объемном возбуждении. Видно, что спектры ФЛ образцов состоят по крайней мере из трех элементарных полос люминесценции (ЭПЛ) с максимумами при $\lambda_1 = 900$ нм, $\lambda_2 = 730$ нм и $\lambda_3 = 610$ нм. Две длинноволновые ЭПЛ преобладают в спектрах образцов 1, 2 и 3. Интенсивность ЭПЛ при $\lambda_3 = 610$ нм быстро растет при изменении состава образцов в сторону изобитка CdS, что приводит к смещению абсолютного максимума кривых в коротковолновую область.

При поверхностном возбуждении спектры ФЛ тиогаллата кадмия меняются с изменением состава образцов практически аналогичным образом (рис. 2). Отметим однако две отличительные особенности. Во-первых, при таком виде возбуждения появляется заметная ФЛ в голубой области спектра. Максимум голубой полосы ФЛ CdGa_2S_4 расположен при $\lambda_4 = 450$ нм, причем данная полоса, судя по рис. 2, явным образом проявляется в кристаллах 5.

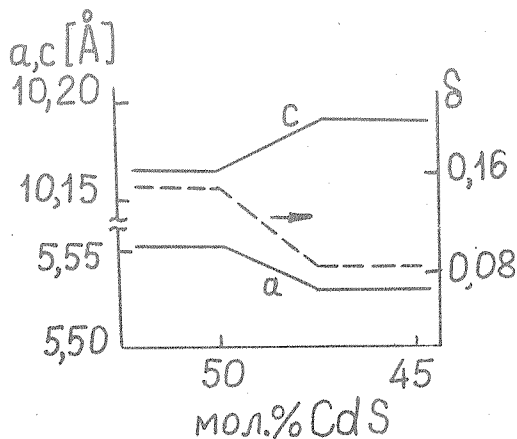


Р и с. 2. Спектры ФЛ тиогаллата кадмия для образцов различного состава (см. табл. 1), возбуждение ЗИЗ нм

Вторая особенность связана с наличием в спектрах ФЛ кристаллов титгаллата кадмия группы 3 при возбуждении светом $\lambda^* = 313$ нм узкого пика (полуширина 0,015 эВ) с максимумом при 605 нм (см. вставку на рис. 2). Аналогичный пик люминесценции при возбуждении CdGa_2S_4 со стехиометрическим составом электронным пучком наблюдали авторы работы /4/, которые связали его со стимулированным излучением. Достижение в наших экспериментах высокого темпа генерации электронно-дырочных пар, необходимого для проявления стимулированного излучения, было обусловлено, на наш взгляд, сильным поглощением образцами возбуждающего излучения.

Попробуем связать некоторые из обнаруженных полос люминесценции с определенными структурными дефектами титгаллата кадмия.

Соединение CdGa_2S_4 относится к дефектным алмазоподобным полупроводникам, у которых четверть катионных мест не занята. Оно кристаллизуется в тетрагональной решетке с пространственной группой S_4^2 . Тетрагональное искажение элементарной ячейки обусловлено упорядочением вакантных мест и размерным фактором (наличием в катионной подрешетке двух сортов катионов с разными



Р и с. 3. Зависимость структурных параметров титгаллата кадмия от состава.

кристаллохимическими размерами) /7/. Однако при увеличении относительного содержания в титгаллате кадмия Ga_2S_3 степень ую-
рядочения уменьшается. Это следует, из того, что значение параметра $\delta = 2 - c/a$ (c и a - параметры элементарной ячейки) падает при отклонении образцов от стехиометрического состава в сторону избытка Ga_2S_3 (или недостатка CdS , рис. 3).

В случае же отклонения состава образцов в сторону избытка CdS параметры элементарной ячейки и, следовательно, значение δ не меняются (рис. 3). Это обусловлено, вероятно, тем, что сверхстехиометрические атомы кадмия занимают в решетке $CdGa_2S_4$ междоузельные положения (Cd_1). Исходя из этого голубую полосу ФЛ титгаллата кадмия, обнаруженную в кристаллах 5 (рис. 2), можно связать с центром Cd_1 . Не исключено однако, что в формировании данной полосы участвует и другой дефект решетки, также связанный со сверхстехиометрическим содержанием кадмия, а именно Cd_{Ca} . Возможность образования в решетке $CdGa_2S_4$ антиструктурных катионных дефектов следует из близости значений электроотрицательности атомов Cd и Ga (соответственно 1,7 и 1,6 эВ).

Согласно полученным данным (рис. 3), концентрация дефектов, влияющая на степень тетрагонального искажения решетки, больше при избытке в образцах титгаллата кадмия Ga_2S_3 . В этом случае в катионной подрешетке преобладают дефекты Ga_{Cd} и V_{Cd} , которые, по всей вероятности, участвуют в образовании центров ФЛ, ответственных за длинноволновые полосы при $\lambda_1 = 900$ нм и $\lambda_2 = 730$ нм. Что касается красной полосы ФЛ ($\lambda_3 = 610$ нм), то, по данным /1/, она обусловлена вакансиями серы.

Таким образом, люминесцентные свойства $CdGa_2S_4$ определяются степенью совершенства решетки, иначе говоря, собственными дефектами. Обнаруженная зависимость спектров ФЛ от состава образцов может быть использована в дальнейшем при выращивании кристаллов $CdGa_2S_4$ с определенными излучательными свойствами.

В заключение авторы выражают благодарность В. В. Бадикову и Н. К. Троценко за помощь в работе.

Поступила в редакцию
17 марта 1983 г.

Л и т е р а т у р а

1. А. Н. Георгобiani и др., Краткие сообщения по физике ФИАН № 12, 48 (1981).
2. P. Kivits et al., J. of Luminescence, 16, 145 (1978).
3. A. N. Georgobiani, S. I. Radautman, I. M. Tiginyanu, Phys. Stat. Sol. (a), 69, 513 (1982).
4. В. Ф. Уитарь, А. И. Мачуга, С. И. Радауцан. Опт. и спектр., 51, 948 (1981).
5. А. Н. Георгобiani и др., ФТТ, 23, 2096 (1981).
6. С. И. Радауцан и др., Доклады АН СССР, 267, № 3, 673 (1982).
7. Н. А. Горюнова, Сложные алмазоподобные полупроводники. "Сов. радио", М., 1968 г.