

## ЭКСИТОННЫЕ СПЕКТРЫ ЧИСТЫХ И ОКИСЛЕННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ КРИСТАЛЛОВ CdS

*В.В.Травников*

Обнаружены поверхностные экситонные состояния двух типов. Предполагается, что один тип состояний связан с поверхностными дефектами, другой – с областью объемного пространственного заряда (ОПЗ).

Одним из методов исследования свойств реальной поверхности является сопоставление ее оптических спектров со спектрами атомарно чистых поверхностей. Данная работа посвящена исследованию экситонных спектров чистых поверхностей (ЧП) кристаллов CdS, получаемых сколом в жидком гелии, по сравнению со спектрами окисленных поверхностей (ОП) этих кристаллов.

Исследования проводились при  $T = 2$  К. Сколы производились вдоль оптической оси  $C$ . На рис. 1 и рис. 2 сплошными линиями представлены спектры фотолюминесценции (ФЛ) сколотой поверхности одного из образцов в области экситонного состояния  $n = 1 A$ . Спектры 1 получены непосредственно после скалывания в гелии, спектры 2 – после нагрева до комнатной

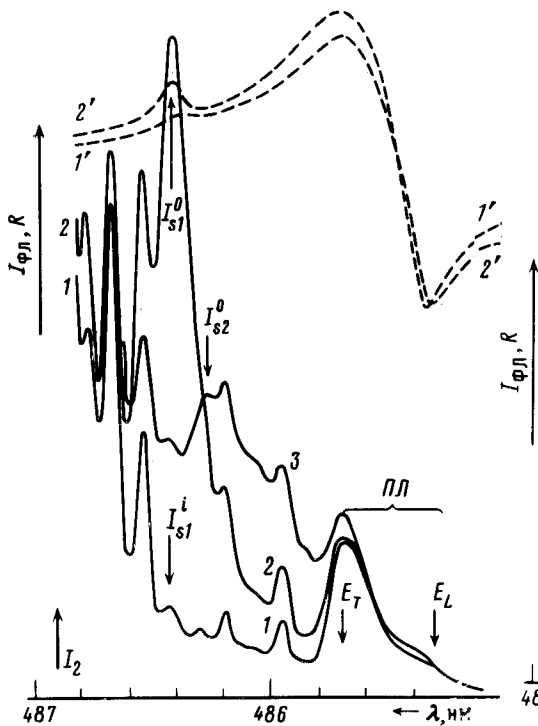


Рис. 1

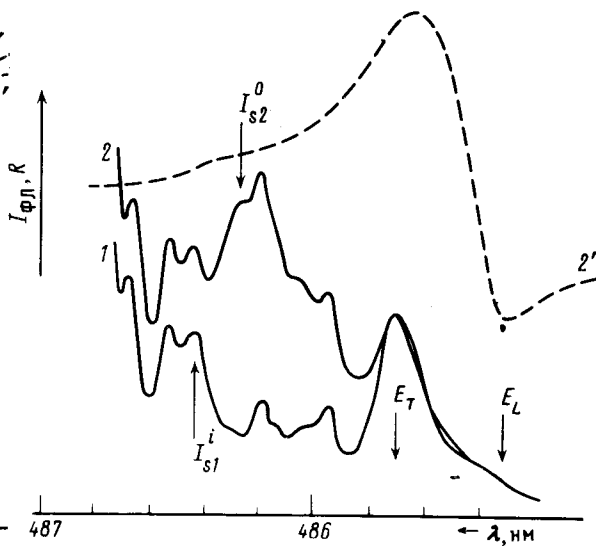
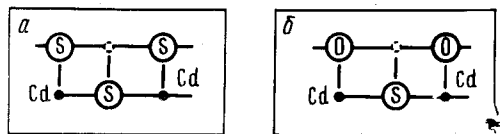


Рис. 2

Рис. 1. Спектры ФЛ (1, 2) и отражения ( $1'$ ,  $2'$ ) чистой (1,  $1'$ ) и окисленной (2,  $2'$ ) поверхностей кристаллов CdS, полученные без предварительного освещения. Спектры ФЛ получены при минимальной  $I_{\text{возб}} (I_0)$ . Стрелки  $E_L$  и  $E_T$  указывают положения дна зон продольных и поперечных экситонов

Рис. 2. Спектры ФЛ чистой (1) и окисленной (2) поверхности, полученные при  $I_{\text{возб}} = 400 I_0$ . Спектр отражения  $2'$  получен после засветки ОП указанной  $I_{\text{возб}}$ . На вставках схематически изображены участок ЧП с вакансией Cd (а) и участок ОП, на котором к поверхностным атомам Cd пристроились атомы О (б)

температуры, пребывания на воздухе и последующего охлаждения до  $T = 2$  К. Пунктиром на рисунках указаны соответствующие спектры отражения ( $1'$  и  $2'$ ). Особенности спектров экспонированной на воздухе поверхности совпадают со спектральными особенностями обычных не подвергавшихся специальной обработке поверхностей кристаллов CdS. Пребывание на воздухе заметно меняет наблюдаемые спектры. Изменения происходят, в основном, в области между линией поляритонной люминесценции (ПЛ) и интенсивной линией  $I_2$ , соответствующей излучению экситонно-примесного комплекса (ЭПК) и связаны с линиями, обозначенными как  $I_{s1}^i$  в спектре ЧП и  $I_{s1}^0, I_{s2}^0$  в спектре ОП (необозначенные узкие линии соответствуют излучению различных состояний ЭПК). Характер и степень отличия спектров ОП и ЧП зависят как от интенсивности возбуждающего света ( $I_{\text{возб}}$ ), так и от интенсивности и продолжительности предварительного освещения ОП возбуждающим светом. Спектры ФЛ (1 и 2), представленные на рис. 1, получены при минимальной  $I_{\text{возб}} (I_0 \sim 10^{16} \text{ фот/см}^2 \cdot \text{с}^{-1})$  без предварительного освещения поверхностей. В этом случае после пребывания на воздухе на месте линии  $I_{s1}^i$  возгорается интенсивная линия  $I_{s1}^0$ , а в спектре отражения увеличивается амплитуда слабой структуры, наблюдаемой в области линии  $I_{s1}^i$  спектра ЧП. С увеличением  $I_{\text{возб}}$  от максимума  $I_{s1}^0$  в спектре ОП отщепляется линия  $I_{s2}^0$ , которая по мере возрастания  $I_{\text{возб}}$  смещается в коротковолновую сторону, уменьшаясь по относительной интенсивности. В спектре ЧП с ростом  $I_{\text{возб}}$  увеличивается относительная интенсивность линии  $I_{s1}^i$ . На рис. 2 представлены спектры ФЛ рассматриваемых поверхностей при  $I_{\text{возб}} = 400 I_0$ . В этом случае интенсивности линий  $I_{s1}^i$  и  $I_{s1}^0$  фактически одинаковы. Сдвиг линии  $I_{s2}^0$  является необратимым. Это видно из рис. 1, на котором спектр 3 получен при  $I_{\text{возб}} = I_0$  после записи спектра 2 (рис. 2). Спектр ФЛ ЧП зависит

лишь от  $I_{\text{в03б}}$ , предварительная подсветка на него не действует. В спектрах отражения предварительная подсветка так же действует лишь на спектры ОП. В спектре отражения ОП, полученном до всякого освещения, амплитуда структуры, резонансно совпадающей с линией  $I_{s1}^0$ , существенно превышает амплитуду аналогичной структуры в спектре ЧП (см. рис. 1). По мере увеличения засветки эта амплитуда уменьшается, что видно из рис. 2, на котором спектр 2 получен после освещения ОП максимальной  $I_{\text{в03б}}$ .

Пребывание на воздухе может изменить лишь поверхностные свойства образца. Поэтому возгорание линии  $I_{s1}^0$  является доказательством ее поверхностного происхождения. Свойства линии  $I_{s1}^0$  совпадают со свойствами  $I_{s1}^i$ : 1) практически одинаково спектральное положение максимумов  $I_{s1}^i$  и  $I_{s1}^0$ ; 2) в отличие от линий объемных ЭПК и той и другой линии соответствуют резонансные структуры в спектрах отражения; 3) полуширины этих линий существенно превышают полуширину линий ЭПК. Описанное совпадение вряд ли является случайным, поэтому мы полагаем, что состояния, соответствующие  $I_{s1}^i$  и  $I_{s1}^0$ , имеют родственное поверхностное происхождение. Число таких состояний после пребывания на воздухе увеличивается, на что указывает возрастание интенсивности соответствующих структур в спектре отражения и ФЛ, а после засветки ОП — уменьшается до величин, характерных для ЧП (см. спектры 1 и 3, рис. 1). Линия  $I_{s2}^0$  в спектре ЧП отсутствует. Естественно связать эту линию с поверхностными состояниями, которые присущи только окисленной поверхности.

Поверхностный характер рассматриваемых линий ОП обсуждался ранее при исследовании кристаллов  $\text{CdS}^1$  и  $\text{CdS}^{2,3}$ . В  $1,2$  линия  $I_{s1}^0$  и отщепляющаяся от нее  $I_{s2}^0$  воспринимались как единая линия  $I_s$ . На основании высокой чувствительности к облучению электронами линии  $I_s$  приписывалось поверхностное происхождение и предполагалось, что она обусловлена состояниями механических поверхностных экситонов (МПЭ)<sup>4</sup>, которые возникают за счет сдвига дна зоны экситонов в электрическом поле ОПЗ. Корреляция линии  $I_s$  со слоем ОПЗ установлена в<sup>3</sup>.

Наблюдаемый на эксперименте сдвиг линии  $I_{s1}^0$  относительно энергии  $E_T$  составляет величину  $\sim 3,7$  мэВ, примерно совпадающую с оценкой максимального сдвига энергии экситона в электрическом поле  $\sim 3,4$  мэВ<sup>5</sup>. Однако величины поля, соответствующие такому сдвигу должны приводить к уширению экситонного состояния ( $\sim 8$  мэВ<sup>5</sup>), значительно превышающему полуширину линий  $I_{s1}^i$  и  $I_{s1}^0$  ( $\sim 1$  мэВ). Это препятствует интерпретации линий в рамках модели МПЭ. Мы предполагаем, что состояниями, соответствующими  $I_{s1}^i$  и  $I_{s1}^0$  являются экситоны, локализованные вблизи поверхностных центров. Такими центрами могут быть структурные дефекты, в которых возможна замена атомов S атомами O, например, поверхностные вакансии Cd (см. вставки к рис. 2). В силу изoelekтронной структуры внешних оболочек атомов S и O области ОП, в которых к атомам Cd садятся атомы O, по своим электронным свойствам могут быть близки к свойствам чистых, с вакансиями Cd, поверхностей. В частности, могут быть близки параметры кулоновских потенциалов, определяющих энергию связи экситонов вблизи таких дефектов, что позволило бы понять практически одинаковое спектральное положение  $I_{s1}^i$  и  $I_{s1}^0$ . Предлагаемая модель объясняет изменение числа поверхностных состояний. Увеличение в результате пребывания на воздухе может быть связано с появлением поверхностных вакансий Cd с окружением в виде атомов O вместо S, уменьшение при засветке — с уменьшением таких вакансий за счет десорбции кислорода.

Происхождение линии  $I_{s2}^0$ , отсутствующей в спектре ЧП, связано, очевидно, с областью ОПЗ. Происходящая при засветке десорбция, меняя параметры ОПЗ, может быть причиной изменения спектрального положения и относительной интенсивности линии  $I_{s2}^0$ . По своей природе состояния  $I_{s2}^0$  могут соответствовать либо МПЭ, либо связанным на ионизованных донорах экситонам в области ОПЗ<sup>1-3</sup>. Наличие ОПЗ объясняет более сильное возгорание линии  $I_{s2}^0$  в спектре ФЛ по сравнению со спектром отражения. В спектре отражения интенсивность пропорциональна лишь числу состояний, а в спектре ФЛ еще и вероятности заселения имеющихся состояний. В результате действия электрического поля ОПЗ экситоны затягиваются к поверхнос-

ти <sup>6</sup>, что должно приводить к увеличению вероятности заселения поверхностных состояний. Уменьшение поля при засветке уменьшает и относительную интенсивность поверхностного излучения.

Автор выражает благодарность А.А.Каплянскому, В.А.Киселеву, Б.В.Новикову, С.А.Пермогорову, В.И.Сафарову за полезные обсуждения и критические замечания.

### Литература

1. Батырев А.С., Новиков Б.В., Чередниченко Л.Е. Письма в ЖЭТФ, 1981, 33, 459; ФТТ, 1981, 23, 2982.
2. Киселев В.А. и др. Материалы VI Всесоюзного совещания "Физика и техническое применение полупроводников  $A_2B_6$ ", Вильнюс, 1983, 1, 167.
3. Травников В.В. Письма в ЖЭТФ, 1984, 40, 278.
4. Киселев В.А. ФТТ, 1978, 20, 1191; 1978, 20, 2173.
5. Blossey D.F. Phys. Rev., 1971, В3, 1382.
6. Грибников З.С., Рашба Э.И. ЖТФ, 1958, 28, 1948.

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
3 сентября 1985 г.