

Ж
У
Р
Н
А
Л

ПРИКЛАДНОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК

4

АПРЕЛЬ

1991

ТОМ

54

ДК 635.37

Ю. И. Крусток, А. Э. Лью, Т. Э. Пийбе

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРНОГО ТУШЕНИЯ РЕКОМБИНАЦИОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В CdS : Ag : Cl

Температурное тушение рекомбинационной люминесценции в широкозонных полупроводниках A_2B_6 является одним из наиболее важных физических процессов, дающих информацию о дискретных уровнях точечных дефектов, в частности о центрах рекомбинации. Этим можно объяснить и большой интерес многих исследователей к данной проблеме (см., например, [1—3]). Однако между тем существует и немало открытых вопросов, связанных, во-первых, с трудностью аналитического решения кинетических уравнений многоуровневой модели. Поэтому в большинстве случаев для получения аналитических выражений приходится пользоваться определенными приближениями. Вторая проблема связана с тем, что процессы температурного тушения люминесценции тесно связаны с химической предысторией образцов, которая наряду с концентрацией точечных дефектов определяет часто и рекомбинационные параметры центров. Этим можно объяснить и большой разброс энергии активации температурного тушения одних и тех же полос люминесценции, полученных разными авторами. К сожалению, до сих пор не уделено должного внимания комплексному исследованию влияния химических условий приготовления материалов на процессы температурного тушения люминесценции. В данной работе изучены процессы температурного тушения k -полосы в CdS : Ag : Cl в зависимости от концентрации примеси хлора.

В CdS : Ag : Cl k -полоса наблюдается при 730 нм (1,7 эВ) [3—5]. Проведенные в работах [4, 5] исследования показали, что при низких температурах ($T \approx 80$ К) за эту полосу отвечает примесный комплекс $Ag_{Ca}Cl_s$. Было также отмечено, что при $N_{Cl} \ll N_{Ag}$ проявляется коротковолновая компонента k -полосы, однако природа этой полосы пока остается дискуссионной.

Исходным материалом в данной работе служил порошок сульфида кадмия, предварительно очищенный от следов кислорода и хлора. Легирование порошков серебром и хлором проводили из водных растворов $AgNO_3$ и $CdCl_2$ соответственно. Легированные материалы отжигались в вакуированных кварцевых ампулах при температуре 1120 К и мгновенно охлаждались. Приготовленные образцы помещали в криостат, который позволял изменять и поддерживать температуру образца в пределах 80—500 К с точностью ± 1 К. Фотолюминесценцию возбуждали линией 365 нм ртутной лампы ДРШ-250 и измеряли с помощью монохроматора СРМ-2 и ФЭУ-83. Спектры люминесценции обрабатывали на ЭВМ для определения параметров k -полосы.

На рис. 1 приведена нормированная зависимость интенсивности k -полосы от температуры для трех различных образцов CdS : Ag : Cl. Как видно из рис. 1, ход температурной зависимости интенсивности су-

шественно зависит от концентрации хлора. Так, при концентрациях $N_{Cl} \geq N_{Ag}$ наблюдается резкий спад интенсивности k -полосы около температуры $T = 100$ К с энергией активации $E \approx 25$ мэВ, что совпадает с глубиной залегания мелких донорных уровней в CdS [6]. Отсюда можно заключить, что при температурах $T \lesssim 100$ К в рекомбинации участвуют электроны с мелких донорных уровней, т. е. превалирует Д—А механизм. При температурах $T > 100$ К донорные уровни ионизируются, высвобожденные электроны захватываются более глубокими ловушками и в результате интенсивность k -полосы резко падает и рекомбинация идет по механизму зона — акцептор. При $N_{Cl} < N_{Ag}$ спад интенсивности при 100 К отсутствует (см. рис. 1). Возможно, что в этих

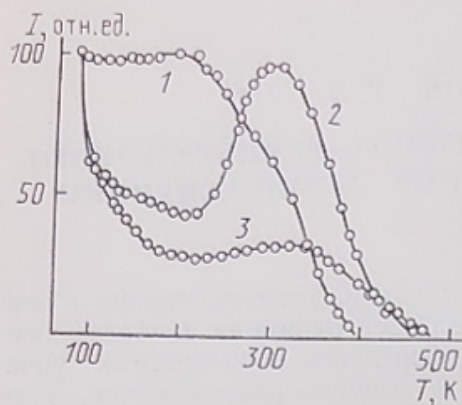


Рис. 1. Зависимость интенсивности k -полосы ФЛ CdS:Ag:Cl от температуры. $N_{Ag} = 10^{17}$ см $^{-3}$; $N_{Cl} = 10^{16}$ (1), 10^{17} (2) и $3 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ (3)

условиях даже при низких температурах преобладает рекомбинация типа зона—акцептор. Поскольку при $N_{Cl} < N_{Ag}$ k -полоса смещена в коротковолновую область и ее полуширина несколько превышает полуширину обычно k -полосы, то вполне вероятно, что здесь мы наблюдаем перекрытие двух k -полос. Повышение интенсивности k -полосы при температурах $T \approx 300$ К у образца с $N_{Ag} = N_{Cl}$ (см. рис. 1) может быть обусловлено ионизацией глубоких электронных ловушек. Энергия активации этого процесса $E = 0,39$ эВ. По рис. 1 можно сделать вывод, что концентрация этих ловушек уменьшается при повышении концентрации хлора, поскольку у образца с $N_{Cl} > N_{Ag}$ повышение интенсивности при $T \approx 300$ К очень незначительное. Интересно отметить, что ловушки $E_c = 0,4$ эВ в CdS:Ag были обнаружены и в работе [7] на основе измерений индуцированной примесью фотопроводимости, однако связь этих ловушек с примесью серебра пока остается открытой.

Как известно, в области температурного тушения поведение интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) I от температуры подчиняется формуле:

$$I(T) = I_0 [1 + \alpha \exp(-E_T/kT)]^{-1}, \quad (1)$$

где I_0 — интенсивность ФЛ при отсутствии тушения; E_T и α — эмпирические параметры. По данным работ [3, 8], E_T равна термической глубине акцепторных уровней k -центров от валентной зоны E_A , т. е.

$$E_T = E_A, \quad (2)$$

и для α справедливо выражение

$$\alpha = \frac{\left(1 - \frac{C_{pk}N_k}{\sum C_{pi}N_i}\right) C_{pk}Q_v}{C_{nk}n}, \quad (3)$$

где $Q_v = 2(2\pi mkT)^{3/2}/h$; C_{pi} , C_{ni} — вероятности захвата дырки и электрона на i -центр соответственно; n — концентрация свободных электронов; N — концентрация электронов на соответствующих центрах рекомбинации. В области температурного тушения, когда основной поток ре-

комбинации проходит через центры безызлучательной рекомбинации, формулу (3) можно переписать в виде

$$\alpha \approx \frac{C_{pk}Q_D}{C_{nk}n} \quad (4)$$

На рис. 2 приведена экспериментальная зависимость E_T от концентрации примеси хлора. Можно заметить, что при $N_{Cl} > N_{Ag}$

$$E_T = E_A \sim N_{Cl}^{-1/3} \quad (5)$$

Таким образом, увеличение концентрации донорной примеси приведет к понижению уровня k -центров. Это может быть связано с экранирующей

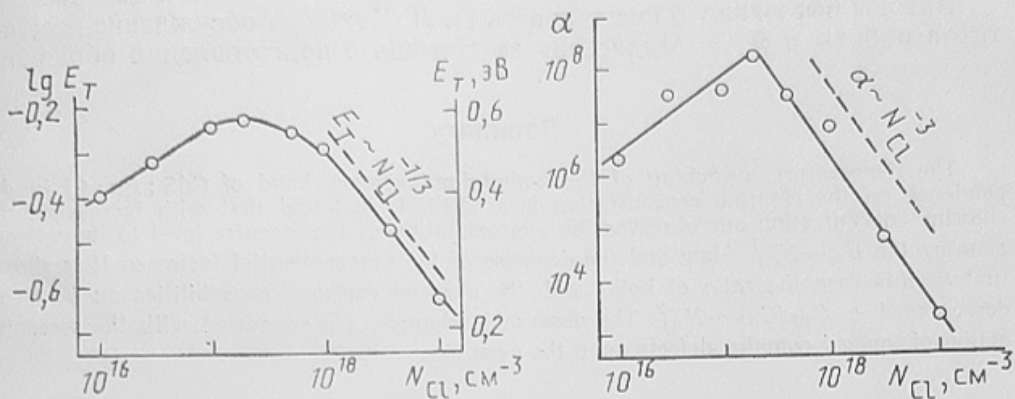


Рис. 2. Зависимость E_T от концентрации хлора

Рис. 3. Зависимость параметра α от концентрации хлора

щим действием ионизированных донорных дефектов, положительный потенциал которых должен привести к уменьшению E_A , а также к росту эффективного сечения рекомбинации. Известно, что в этом случае [9, 10]

$$E_A \sim N_D^{-1/3}, \quad (6)$$

где N_D — концентрация ионизированных донорных дефектов. Тогда из (2), (5) и (6) получим

$$N_D \sim N_{Cl}. \quad (7)$$

Проведенный в работе [4] квазихимический анализ дефектной структуры $CdS : Ag : Cl$ показал, что при относительно низких температурах ($T \approx 77$ К) отсутствуют одиночные донорные дефекты, отвечающие условию (7). Следовательно, экранирующими дефектами скорее всего являются комплексы, которые при температуре тушения находятся в ионизированном состоянии. Роль сложных комплексных дефектов в излучении зеленой полосы краевой люминесценции сульфида кадмия была также отмечена в работе [11].

На рис. 3 приведена зависимость параметра α от концентрации хлора. Как видно из рисунка, при $N_{Cl} > N_{Ag}$ наблюдается резкое уменьшение параметра α с показателем степени -3 , что, согласно формуле (4), дает

$$\frac{C_{pk}}{C_{nk}n} \sim N_{Cl}^{-3}. \quad (8)$$

Проведенные нами исследования отражения СВЧ поля от порошков $CdS : Ag : Cl$ при $N_{Cl} > N_{Ag}$ показали, что при комнатной температуре

$$n \sim N_{Cl}. \quad (9)$$

Таким образом, из (8), (9) получим

$$\frac{C_{ph}}{C_{nh}} \sim N_{Cl}^{-2}. \quad (10)$$

Следовательно, увеличение концентрации хлора приведет к уменьшению отношения C_{ph}/C_{nh} , которое является важной характеристикой центров рекомбинации. Известно, например, что для быстрых s -центров рекомбинации в CdS это отношение порядка единицы, а для самых медленных r -центров оно примерно на 7 порядков больше [3]. Уменьшение отношения C_{ph}/C_{nh} согласуется с приведенной выше моделью, поскольку наличие облака положительно заряженных дефектов создает барьер для дырок и увеличивает вероятность захвата электронов на k -центры.

Авторы выражают благодарность П. Л. Кукку за обсуждение результатов работы и Я. Э. Мядассону за помощь в приготовлении образцов.

Summary

The temperature quenching of the k -photoluminescence band of CdS:Ag:Cl in dependence on the chlorine concentration is studied. It is found that with increasing the chlorine concentration one observes the approximation of the k -centre level to the valence zone by the $E_A \sim N_{Cl}^{-1/3}$ law and the decrease of the preexponential factor α . It is shown that in this case the ratio of hole and the electron capture probabilities on k -centres decreases, i. e. $C_{ph}/C_{nh} \sim N_{Cl}^{-2}$. The observable changes are connected with the screening action of ionized complex defects upon the k -centres.

Литература

1. Ребане К.-С. К. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1971. Т. 35, № 7. С. 1458—1460.
2. Биркле Т. В. Б., Гаврилов Ф. Ф., Китаев Г. А., Двинянинов Б. Л. // Изв. вузов. Физика. 1978. Т. 22, № 3. С. 24—29.
3. Шейнкман М. К., Ермолович И. Б., Беленький Г. Л. // ФТТ. 1968. Т. 10, № 9. С. 2628—2638.
4. Крусток Ю. И., Мядассон Я. Э., Алтосаар М. Э. и др. // Тр. Таллиннского политехн. ин-та. 1988. Т. 659. С. 29—36.
5. Крусток Ю. И., Мядассон Я. Э., Алтосаар М. Э. // Тр. Таллиннского политехн. ин-та. 1986. Т. 620. С. 23—30.
6. Fan X. W., Woods J. // Phys. Stat. Sol. (a). 1982. V. 70. P. 325—334.
7. Ризаханов М. А., Гасанбеков Г. М., Шейнкман М. К. // ФТП. 1975. Т. 9, № 4. С. 779—782.
8. Ermolovich I. B., Milenin V. V. // Phys. Stat. Sol. (b). 1986. V. 133. P. 611—620.
9. El Akkad F. // Phys. Stat. Sol. (b). 1976. V. 76. P. 85—92.
10. Гурвич А. М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М., 1982. С. 22—28.
11. Крусток Ю. И., Пийбе Т. Э. // Тр. Таллиннского политехн. ин-та. 1988. Т. 659.

Таллиннский технический университет

Поступила 06.05.90.