

УДК 535.37:546.221.57

Ю.И. Крусток, Я.Э. Мядассон,
М.Э. АлтосаарПРИРОДА КРАСНОЙ ПОЛОСЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
В $\text{CdS}:\text{Ag}:\text{Cl}$

Сульфид кадмия, легированный серебром, обладает при комнатной температуре ярко выраженной фотолюминесценцией (ФЛ) в красной области спектра с положением максимума при 750 нм (к-полоса ФЛ). Многие работы указывают на неэлементарность к-полосы. Так, в [1] показано, что $\text{CdS}:\text{Ag}$ и $\text{CdS}:\text{Cl}$ обладают несколько отличающимися к-полосами, которые имеют разную энергию активации температурного тушения. В работе [2] показано, что сульфид кадмия в к-области имеет несколько подполос с разными параметрами и разным характером электрон-фононного взаимодействия. Это подтверждается и другими работами [3-5], где в качестве разных моделей к-центров предложены $(V_{\text{Cd}}V_{\text{S}})^*$, $(\text{Ag}_{\text{Cd}}V_{\text{S}})^*$, $(\text{Ag}_{\text{Cd}}\text{Cl}_{\text{S}})^*$ и др. По данным Гурвича [6] в красной области ФЛ расположено и излучение "самоактивированного" (СА) центра - $(V_{\text{Cd}}\text{Cl}_{\text{S}})'$. Это согласуется с данными работ [7-9].

В некоторых работах делается попытка объяснить особенности поведения ФЛ в красной области со сложной структурой к-центра, который взаимодействует с соседними центрами донорного (D) и акцепторного (A) происхождения, образуя комплекс в виде тримера D - A - K, см., например, [10].

Относительно большое число предложенных моделей к-центра, а также различия в параметрах к-полосы ФЛ у разных авторов указывают на необходимость дальнейшего исследования в этом направлении.

В настоящей работе исследуется ФЛ $\text{CdS}:\text{Ag}:\text{Cl}$ в красной полосе в зависимости от условий приготовления материала и температуры измерения.

Исходным материалом служил порошок CdS (БКО 028014 ТУ), прошедший вакуумную сублимацию при 1073 К в течение 3 часов. К полученному материалу добавляли водный раствор AgNO_3 . Диффузию Ag в кристаллиты CdS проводили при 1073 К в течение 24 часов в потоке $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2$ для удаления кислорода и хлора. Легирование хлором проводили из фазы CdCl_2 . Легированные материалы подвергались термообработке при 1000–1200 К, либо в двухзонных ампулах под разными давлениями паров компонентов, см. [6], либо в однозонных ампулах под собственным давлением паров материала с последующим "мгновенным" охлаждением. Из полученных таким образом материалов приготавливали образцы в виде наклеенных силикатным клеем на медные диски порошковых слоев строго одинаковых размеров. Образцы помещали в криостат, позволяющий изменять и поддерживать температуру от 80 до 400 К с точностью ± 1 К. ФЛ возбуждали линией 365 нм ртутной лампы ДРШ-250 и измеряли с помощью монохроматора СРМ-2 и ФЭУ-83. Методом притушенных наименьших квадратов [11] из спектров ФЛ выделяли к-полосу и определяли ее интенсивность, полуширину и положение максимума.

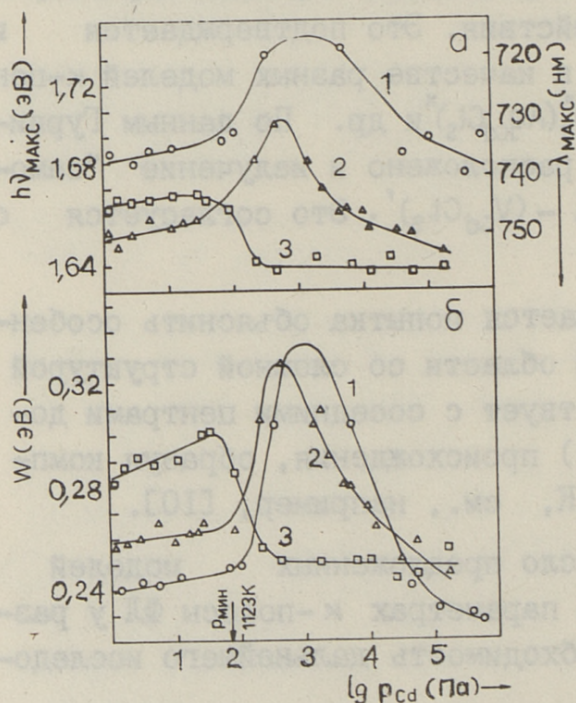


Рис. 1.

Зависимость положения максимума (а) и полуширины (б) к-полосы ФЛ $\text{CdS}:\text{Ag}:\text{Cl}$ от давления паров кадмия при 80 К 1 - $[\text{Ag}] = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $[\text{Cl}] = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, 2 - $[\text{Ag}] = 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $[\text{Cl}] = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, 3 - $[\text{Ag}] = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $[\text{Cl}] = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Проведенные исследования показали, что параметры к-полосы в значительной мере зависят от давления паров кадмия. Это хорошо видно из рис. 1, где приведены зависимости положения максимума и полуширины к-полосы при 80 К от давления

паров кадмия для образцов, легированных разными концентрациями серебра и хлора и прокаленных при температуре 1123 К. У всех образцов наблюдаются резкие изменения в параметрах к-полосы. Такие изменения можно объяснить как переходы от одной к-полосы к другой с резким изменением положения максимума и полуширины. Для каждого образца можно выделить длинноволновую (K_1) и коротковолновую (K_2) к-полосы, причем полуширина полосы (K_2) намного превосходит полуширину полосы K_1 . Нами было сделано несколько серий опытов для выяснения зависимостей параметров к-полос от концентрации серебра и хлора. При повышении концентрации хлора положение максимумов K_1 и K_2 -полос смещается в сторону меньших энергий и полуширины их уменьшаются. Некоторые изменения в параметрах к-полос наблюдаются и при повышении концентрации серебра, однако они намного меньше, чем изменения, вызванные хлором. Поэтому можно предположить, что наблюдаемые различия в параметрах K_1 - и K_2 -полос разных образцов связаны с различной концентрацией хлора.

Из рис. 1 видно, что если концентрация серебра больше концентрации хлора, то K_2 -полоса выделяется только при малых давлениях паров кадмия. В противоположном случае K_2 -полосу можно обнаружить при давлениях паров кадмия $P_{Cd} < P_{мин}$, соответствующих избыточному давлению паров серы. Такое поведение указывает на различную химическую природу центров свечения, ответственных за K_1 - и K_2 -полосы ФЛ.

Наличие к-центров различной природы подтверждается и измерениями температурной зависимости параметров к-полосы, которые приведены на рис. 2, 3. На рис. 3 можно выделить участки, где зависимость полуширины к-полосы от температуры описывается в рамках модели конфигурационных координат формулой

$$W = W(0) [\coth(\hbar\omega/2kT)]^{1/2},$$

где $W(0) = 2(2\ln 2)^{1/2} S^{1/2} \hbar\omega$ — значение полуширины при $T=0$ К;

S — среднее число фононов, сопровождающих излучательный электронный переход;

$\hbar\omega$ — энергия "эффективного" фонона возбужденного состояния.

Вычисленные значения $S, \hbar\omega$ для к-центров приведены в таблице. Характер зависимости параметров к-полосы от темпера-

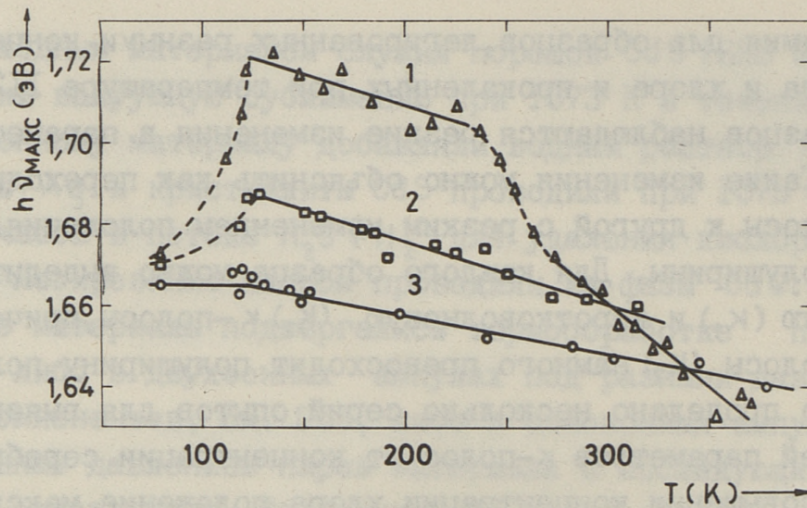


Рис. 2. Зависимость положения максимума к-полосы ФЛ CdS:Ag:Cl от температуры 1 - $[Ag] = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $[Cl] = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $P_{S_2} = 2,5 \cdot 10^4 \text{ Па}$, 2 - $[Ag] = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $[Cl] = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $P_{Cd} = 4,6 \cdot 10^3 \text{ Па}$, 3 - $[Ag] = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $[Cl] = 4,7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $P_{Cd} = P_{\text{мин}}$.

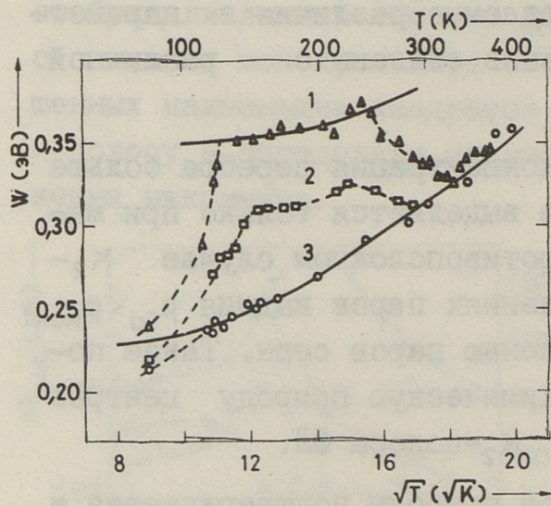


Рис. 3. Зависимость полуширины к-полосы ФЛ CdS:Ag:Cl от температуры. (Обозначение образцов см. рис.2).

Т а б л и ц а
Параметры к-полос ФЛ CdS:Ag:Cl при $T = 150 \text{ К}$

Полоса	$h\nu_{\text{max}}$ эВ	W эВ	W(0) эВ	$\hbar\omega$ эВ	S
K ₁	1,662	0,253	0,228	0,0305	10,1
K ₂	1,717	0,354	0,350	0,0612	5,9

туры у образца I (рис. 2, 3) при 80-124 К и 230-330 К свидетельствует о переходе от одной к-полосы к другой с перераспределением интенсивности, поскольку в суммарной интенсивности к-полосы не наблюдается изменений в этих областях температур. Это дает возможность вычислить энергии

активации для этих переходов. Для переходов $K_1 \rightarrow K_2$ и $K_2 \rightarrow K_1$ получаются энергии активации 0,06 эВ и 0,64 эВ соответственно. Такие переходы можно представить как туннелирование носителей заряда между центрами с преодолением определенного барьера. Очевидно, что такие туннельные переходы носителей между центрами возможны только при относительно близком расположении этих центров, что указывает на сложную комплексную природу K -центра, в состав которого могут входить атомы разных элементов.

Как видно из рис. 2, 3, K_2 -полоса проявляется наиболее отчетливо в материалах, легированных при условии $N_{Ag} \gg N_{Cl}$ под избыточным давлением паров серы. С повышением давления паров кадмия относительная доля K_2 -полосы уменьшается. Характерно, что при легировании в условиях $N_{Cl} \geq N_{Ag}$ под собственным давлением паров компонентов наблюдается только полоса K_1 (см. рис. 2, 3).

Полученные энергии "эффективных" фононов для K_1 - и K_2 -центров позволяют сделать некоторые выводы относительно отношения масс этих центров. Так как в простейшей модели колебаний частота колеблющейся системы ω выражается

$$\omega = \sqrt{k/m},$$

где k — упругая постоянная;

m — масса системы,

то при постоянстве упругой постоянной отношение квадратов "эффективных" частот колебаний центров должно равняться отношению масс этих центров. По данным таблицы получается $m_{K_1}/m_{K_2} = 4,03$.

На основе полученных результатов можно предположить, что K_1 -центром является нейтральный комплекс $(Ag_{Cd} Cl_S)^x$ и K_2 -центром — комплекс $(V_{Cd} Cl_S)'$, т.е. это SA-центр в сульфиде кадмия. Действительно в таком случае $m_{K_1}/m_{K_2} = (M_{Ag} + M_{Cl}) / M_{Cl} = 4,04$, что хорошо согласуется с полученным выше результатом. Доминирование SA-полосы при малых давлениях паров кадмия при условии $N_{Cl} \geq N_{Ag}$ согласуется с данными работ [12, 9]. Подтверждается выдвинутое в [13] предположение о неидентичной природе K -центров в сульфиде кадмия, легированном серебром или медью, так как комплекс типа $(Cu_{Cd} Cl_S)^x$ в $CdS : Cu : Cl$ является центром, ответственным за излучение в инфракрасной области спектра [14]. Аналогичный K_1 -центру

комплекс типа $(\text{Cu}_{2n}\text{Cl}_S)^x$ является G-Cu-центром в $\text{ZnS}:\text{Cu}:\text{Cl}$ [15].

Л и т е р а т у р а

1. Келле Х.Й., Кирс Я.Я., Тулва Л.Т. О происхождении оранжевой и красной люминесценции сульфида кадмия. - Труды ИФА АН ЭССР, 1972, т. 41, с. 129-145.
2. Ермолович И.В., Матвиевская Г.И., Шейнкман М.К. Electron-phonon interactions of radiative carrier capture on deep centers in CdS single crystals. - J. Luminescence, 1975, v. 10, p. 58-68.
3. Ермолович И.В., Матвиевская Г.И., Пекарь Г.С., Шейнкман М.К. Люминесценция монокристаллов CdS, легированных различными донорами и акцепторами. - УФЖ, 1973, т. 18, с. 732-741.
4. Шейнкман М.К., Корсунская Н.Е., Маркевич И.В., Торчинская Г.В. Механизмы излучательных и безызлучательных переходов в соединениях $A^{II}B^{VI}$ и природа центров свечения. - Изв. АН СССР, сер. физ., 1976, т. 40, № II, с. 2290-2297.
5. Solbow K., Yuen K. Radiative recombination in cadmium sulfide. - Can. J. Physics, 1972, v. 50, N 13, p. 1518-1538.
6. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М.: Высшая школа, 1982. 376 с.
7. Shiraki Y., Shimada T., Komatsubara K.F. Optical studies of deep-center luminescence in CdS. - J. Appl. Phys., 1974, v. 45, N 8, p. 3554-3561.
8. Susa N., Watanabe H., Wada M. Self-activated emission in CdS. - Japan J. Appl. Phys., 1976, v. 15, N 12, p. 2463-2464.
9. Susa N., Watanabe H., Wada M. Effects of annealing in Cd or S vapor on photoelectric properties of CdS single crystals. - Japan J. Appl. Phys., 1976, v. 15, N 12, p. 2365-2370.
10. Богданюк Н.С., Галушка А.П., Ос-

тапенко С.С., Шейнкман М.К. Механизм вспышки "красной" люминесценции в облученных электронами монокристаллах CdS. - ФТП, 1984, т. 18, № 2, с. 305-311.

11. Пароушек Д., Плива Ж. Mathematical resolution of overlapping spectrum lines by the method of damped least squares. - Collection Czech. Chem. Commun., 1965, v. 30, N 9, p. 3007-3015.

12. Алтосаар М.Э., Кукк П.Л., Хийе Я.В. Растворимость хлора в CdS и структура точечных дефектов в CdS:Cl. - Ж. неорганич. химии, 1983, т. 28, № I, с. 69-75.

13. Мядассон Я.Э., Крусток Ю.И., Алтосаар М.Э. Дефектный состав порошкового сульфида кадмия с примесью серебра и хлора. - В кн.: Тезисы докладов IV Всесоюзного совещания по химии твердого тела. Часть III, Свердловск, 1985, с. 132.

14. Кукк Р., Эрм А. The structure of radiative and non-radiative recombination centres in activated CdS phosphors. - Phys. Stat. Sol. (a), 1981, v. 67, p. 395-406.

15. Кукк П.Л., Крусток Ю.И., Эрм А.Я., Мядассон Я.Э., Моин М.Д. Структура точечных дефектов в примесном сульфиде цинка. - Ж. неорганич. химии, 1984, т. 29, № I, с. 46-50.

J. Krustok, J. Mädasson, M. Altosaar

The Nature of Red-Band Photoluminescence in CdS:Ag:Cl

Abstract

The behaviour of red-band photoluminescence in dependence on doping level (Ag and Cl concentrations) and preparing conditions (annealing in Cd and S vapour) and also the measuring temperature have been studied in CdS:Ag:Cl. It was possible to separate a long wavelength (K_1) and a short wavelength (K_2) sub-bands for every material the behaviour of which indicates to the different nature of recombination centres. The fact is confirmed by the temperature dependence on the red-band parameters. The transition barriers for $k_1 \rightarrow k_2$ (0.06 eV) and for $k_2 \rightarrow k_1$ (0.64 eV) are calculated. These transitions may be treated as the tunneling of electrons between closely neighbouring centres indicating to the complex nature of the red-band photoluminescence centre. The k_1 -centre may be identified with the neutral defect of the CdS lattice as $(Ag_{Cd}Cl_S)^x$ and the k_2 -center as $V_{Cd}'' Cl_S^\bullet$.