

Ю.И. Крусток, Т.Э. Пийбе

КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ УШИРЕНИЕ ПОЛОС КРАЕВОГО
ИЗЛУЧЕНИЯ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Краевое излучение (КИ) сульфида кадмия в области низких температур (~ 4 К) состоит из двух серий эквидистантных полос, разделенных энергией LO-фонона. Установлено, что коротковолновая серия соответствует захвату свободного электрона на акцепторный уровень, а длинноволновая серия обусловлена донорно-акцепторным механизмом излучательной рекомбинации. При температурах $T \geq 80$ К в спектрах можно наблюдать только коротковолновую серию [1-4].

Известно, что при введении в CdS примесей донорного типа, например Cl, форма КИ резко изменяется: исчезает характерная для нелегированного сульфида кадмия колебательная структура КИ и отдельные полосы сливаются, образуя широкую бесструктурную полосу [2, 3]. В работе [3] такое поведение объясняется увеличением вероятности донорно-акцепторных переходов, т.е. проявлением при относительно высоких температурах и длинноволновой серии КИ. Однако при этом не должно наблюдаться изменений на коротковолновом краю КИ с ростом концентрации доноров, что противоречит нашим экспериментальным данным.

В настоящей работе показано, что наблюдаемые изменения в форме КИ вызваны концентрационным уширением отдельных полос коротковолновой серии КИ.

Образцы приготовили из порошкообразного сульфида кадмия, предварительно легированного серебром. Легирование хлором проводили из фазы CdCl_2 с последующей термообработкой при $T = 1120$ К под собственным давлением паров компонентов и "мгновенным" охлаждением. КИ возбуждали линией 365 нм ртутной лампы ДРШ-250 и измеряли при 77 К с помощью монохроматора СРМ-2 и ФЭУ-79

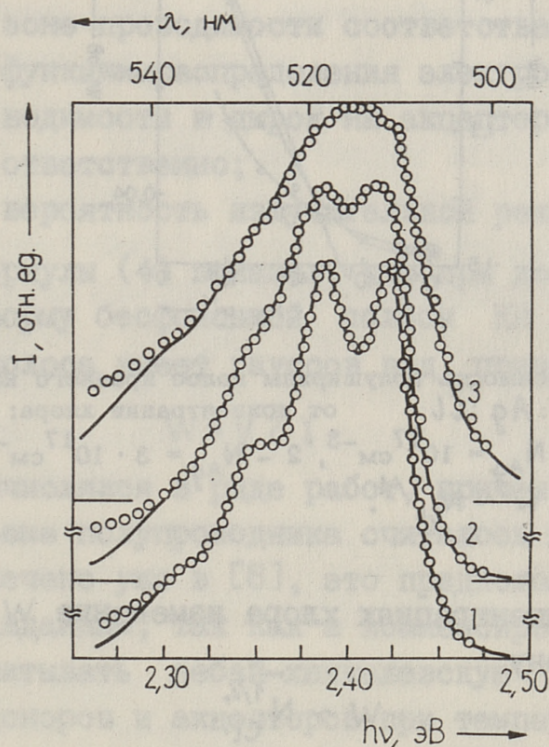


Рис. 1. Нормированные спектры краевого излучения CdS:Ag:Cl

при $T = 77 \text{ K}$, $N_{\text{Ag}} = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, в зависимости от концентрации хлора: 1 - $N_{\text{Cl}} = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; 2 - $N_{\text{Cl}} = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; 3 - $N_{\text{Cl}} = 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Сплошные кривые соответствуют формуле (1).

Некоторые из измеренных спектров приведены на рис. 1. Спектры аппроксимировались функцией [4]:

$$I(h\nu) = \alpha \sum_{k=0}^4 \frac{\bar{N}^k}{k!} \exp \left[-\frac{4 \ln 2 (h\nu - h\nu_0 + k\hbar\omega_{\text{LO}})^2}{W^2} \right], \quad (\text{I})$$

где α - постоянная,

$h\nu_0$ - положение максимума бесфононной полосы,

W - полуширина полос,

\bar{N} - среднее число фононов, испускаемых при электронном излучательном переходе.

$\hbar\omega_{\text{LO}} = 0,038 \text{ эВ}$ [11] - энергия LO-фонона в CdS.

Как видно из рис. 1, функция (I) достаточно хорошо описывает форму КИ сульфида кадмия как при низких, так и при высоких концентрациях хлора. При этом с ростом концентрации хлора полуширина полос W сильно увеличивается, см. рис. 2.

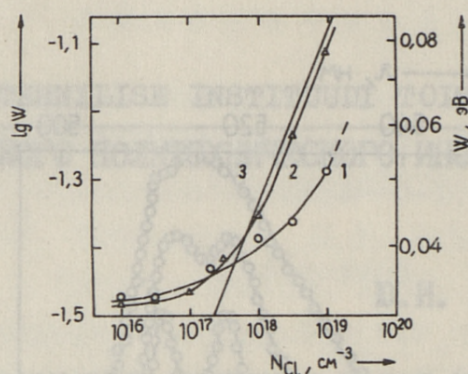


Рис. 2. Зависимость полуширины полос краевого излучения $CdS:Ag:Cl$ от концентрации хлора:

1 - $N_{Ag} = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, 2 - $N_{Ag} = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$,
3 - $W \sim N_{Cl}^{1/4}$.

При больших концентрациях хлора изменение W подчиняется степенному закону

$$W \sim N_{Cl}^{1/4}. \quad (2)$$

Проведенный в работе [5] квазихимический анализ люминесцентных данных $CdS:Ag:Cl$ показал, что центром, ответственным за КИ, является собственный акцепторный дефект V'_{Cd} или S'_i с термической глубиной уровня $E_a \approx 0,14$ эВ. В легированных образцах CdS этот уровень "размазывается" в результате флуктуации концентрации примесей. Если при этом величина среднего флуктуационного потенциала не превышает глубину акцепторного уровня, то вероятность небольших флуктуаций потенциала дается распределением Гаусса и, следовательно, плотность состояний ρ_a вблизи E_a также имеет гауссову форму [6]:

$$\rho_a(\varepsilon_h) = \frac{N_a}{\sqrt{2\pi} \gamma} \exp\left[-\frac{(\varepsilon_h - E_a)^2}{2\gamma^2}\right], \quad (3)$$

где N_a - концентрация акцепторных центров КИ,

ε_h - энергия дырок на акцепторных уровнях,

γ - средняя квадратичная флуктуация потенциальной энергии дырки.

Как показано в работе [7], форму бесфононной полосы КИ в таком случае можно вычислить по формуле

$$I_0(h\nu) \sim \iint \rho_c(\varepsilon_e) f_c(\varepsilon_e) \rho_a(\varepsilon_h) f_a(\varepsilon_h) \omega(\varepsilon_e, \varepsilon_h) d\varepsilon_e d\varepsilon_h, \quad (4)$$

где ρ_c, ϵ_e — плотность состояний и энергия электронов в зоне проводимости соответственно;

f_c, f_a — функции распределения электронов в зоне проводимости и дырок на акцепторных уровнях соответственно;

ω — вероятность излучательной рекомбинации.

Анализ формулы (4) показал, что при достаточно больших значениях γ форму бесфононной полосы КИ определяет функция ρ_a , т.е. полоса имеет гауссов вид, причем полуширина ее

$$W = \sqrt{2} \gamma. \quad (5)$$

Параметр γ вычислялся в ряде работ, причем распределение примесей в объеме полупроводника считалось хаотическим [6]. Однако как отмечено уже в [8], это предположение может оказаться неоправданным, так как в компенсированных материалах следует учитывать дебай-хуккелевскую корреляцию в расположении доноров и акцепторов при температуре роста кристалла. С учетом вышесказанного в [9] показано, что при наличии такой корреляции, γ вычисляется по формуле

$$\gamma = 2\sqrt{\pi} \frac{e^2}{\epsilon r_0} (Nr_0^3)^{1/2}, \quad (6)$$

где N — общая концентрация примесей,
 r_0 — радиус экранирования Дебая:

$$r_0 = \left[\frac{\epsilon k T_0}{4\pi N e^2} \right]^{1/2}, \quad (7)$$

где T_0 — температура, близкая к температуре роста кристалла.

Таким образом, из (5)–(7) получим

$$W = \frac{2e^2}{\epsilon} \left[\frac{\pi \epsilon k T_0}{e^2} \right]^{1/4} N^{1/4}. \quad (8)$$

Полученная формула справедлива в приближении сплошной среды, т.е. при условии, что характерная потенциальная яма содержит большое число примесных атомов. Однако в нашем случае число примесей в характерной потенциальной яме порядка единицы ($Nr_0^3 \lesssim 1$) и, следовательно, флуктуации нельзя рассматривать в приближении сплошной среды. Это означает, что изменение положения акцепторного уровня здесь про-

исходит под влиянием одного-двух соседних дефектов донорной природы. В первом приближении это можно учитывать, заменяя в формуле (8) при $N_{Cl} > N_{Ag}$ общую концентрацию примесей N на концентрацию донорных дефектов N_D , вызывающих локальное изменение потенциала вблизи центров КИ. Из (2) и (8) следует, что $N_D \sim N_{Cl}$. Такому условию в кристалле может отвечать доминирующий дефект хлора, однако нужно помнить, что N_D является локальной концентрацией, которая может и не совпадать со средней концентрацией дефекта в объеме. Об этом свидетельствует и наблюдаемая на рис. 2 некоторая связь полуширины бесфоновой полосы с примесью серебра. Видно, что при концентрации серебра 10^{17} см^{-3} зависимость W от N_{Cl} не достигает степенной, что указывает на участие примеси серебра в формировании локального потенциала донорных дефектов вблизи центров КИ сульфида кадмия.

Таким образом, наблюдаемые изменения в форме КИ сульфида кадмия при увеличении концентрации доноров можно приписать уширению отдельных полос за счет флуктуации примесного потенциала окружающих центры КИ донорных дефектов. Интересно отметить, что такая модель объясняет и наблюдаемую в работе [3] разность кинетики затухания КИ "чистого" и легированного хлором сульфида кадмия. Было определено, что КИ легированного хлором сульфида кадмия затухает быстрее чем КИ нелегированных материалов. Если придерживаться приведенной выше модели, то наличие окружающих центры КИ донорных дефектов создает на месте расположения этих центров положительный потенциал, что приводит к росту эффективного сечения рекомбинации и, соответственно, скорости затухания люминесценции.

Л и т е р а т у р а

1. Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$ / Под ред. С.А. Медведева. - М.: Мир, 1970. - 624 с.
2. Van D o o r n C.Z. Nature of donor-acceptor pairs in cadmium sulphide // J. Phys. Chem. Solids. - 1968. - Vol 29. - P. 599-608.
3. Г е р а с и м е н к о Н.Н., Д в у р е ч е н с к и й А.В., С а ф р о н о в Л.Н. О краевом излучении CdS / ФТП. 1970. - Т. 4, вып. 3. - С. 478-483.

4. G o e d e O., G u t s c h e E. Edge emission in CdS as internal radiative transition in donor - acceptor associates // Phys. Stat. Sol. - 1966. - Vol. 17.-P. 911-923.

5. К р у с т о к Ю.И. Центры рекомбинации в сульфидах цинка и кадмия // Автореф. дис. на соиск. уч. степени кандидата физ.-мат.наук. - Тарту, 1987. - 16 с.

6. Ш к л о в с к и й Б.И., Э ф р о с А.Л. Хвосты плотности состояний в сильно легированных полупроводниках // ФТП. 1970. - Т. 4. - С. 305-316.

7. Л е в а н ю к А.П., О с и п о в В.В. Краевая люминесценция прямозонных полупроводников // УфН.-1981. - Т. 133. - С. 427-477.

8. К е л д ы ш Л.В., П р о ш к о Г.П. Инфракрасное поглощение в сильно легированном германии // ФТП. -1963. - Т. 5. - С. 3378-3389.

9. Об энергетическом спектре сильно легированного арсенида галлия // В.С. Багаев, Ю.Н. Берозашвили, Б.М. Вул, Э.И. Заварицкая, Л.В. Келдыш, А.П. Шотов / ФТП.-1964. - Т. 6. - С. 1399-1405.

J. Krustok, T. Piibe

Concentration Broadening of Edge
Emission Bands in Cadmium Sulphide

Abstract

The dependence of the shape of edge emission luminescent bands in CdS : Ag : Cl on the concentration of chlorine impurity has been studied. It was found that the halfwidth of the bands increased with chlorine concentration with power $1/4$. The broadening of the edge emission bands is connected with the increase of average fluctuation of impurity potential near the edge emission centres of CdS. It is shown that mainly the donor defects are responsible for this potential.

Kaadmiumsulfiidi äärekiirguse ribade
kontsentratsiooniline laienemine

Kokkuvõte

Tõos on toodud kaadmiumsulfiidi äärekiirguse ribade kuju muutumise uurimistulemused sõltuvalt kloori kontsentratsioonist. Tehti kindlaks, et kloori suure kontsentratsiooni korral allub antud ribade poollaiuse kontsentratsiooniline sõltuvus astmefunktsioonile astmenäitajaga $1/4$. Äärekiirguse ribade kuju muutused on põhjustatud äärekiirguse tsentreid ümbritsevate doonordefektide lisandipotentsiaali fluktuatsioonide muutustest.