

Ю.Й. Крусток, Я.Э. Мядассон, М.Э. Алтосаар,  
А.С. Томсон, П.Л. Курк

## ЦЕНТРЫ РЕКОМБИНАЦИИ В ЛЕГИРОВАННОМ СЕРЕБРОМ И ХЛОРОМ СУЛЬФИДЕ КАДМИЯ

### Введение

Оптоэлектронные свойства полупроводниковых материалов  $A^{II}B^{VI}$  главным образом определяются центрами излучательной и безызлучательной рекомбинации, однако природа этих центров во многих случаях остается предметом острых дискуссий. Известно, что как природа, так и концентрация этих центров в основном определяются условиями приготовления материалов, поэтому сочетание исследований физических характеристик материалов с исследованиями квазихимических процессов дефектообразования открывает новые возможности для решения вопросов, связанных с природой центров рекомбинации. Такие исследования, проведенные в нашей лаборатории в течение последних лет, позволили определить природу основных центров рекомбинации во многих материалах типа  $A^{II}B^{VI}$  [1-3]. Отмеченные работы, однако, посвящены только "медным" центрам. Между тем уже в работах Ван Гуля, см. например [4], указывается на различную природу "медных" и "серебряных" центров в полупроводниках типа  $A^{II}B^{VI}$ , в частности сульфиде кадмия. Поэтому представляет определенный интерес выявление природы и "серебряных" центров в CdS. Решению данной задачи и посвящена настоящая работа.

### Методика эксперимента

Для определения природы центров рекомбинации в легированном серебром и хлором сульфиде кадмия был применен метод, разработанный в работах [1-3, 5]. Метод базируется на степенных зависимостях интегральной интенсивности отдельных

полос фотолуминесценции от концентрации примесей. Действительно, многие работы показывают, что экспериментальная зависимость интегральной интенсивности  $i$ -полосы  $\Phi_i$  от концентрации примесей, например, серебра и хлора, подчиняется формуле

$$\Phi_i \sim N_{Cl}^{\bar{\alpha}_i} N_{Ag}^{\bar{\beta}_i}, \quad (1)$$

где  $\bar{\alpha}_i, \bar{\beta}_i$  - характерные параметры  $i$ -полосы.

Между тем, при определенных условиях  $\Phi_i$  можно вычислить по формуле [1]:

$$\Phi_i \sim \frac{[X_i]}{[X_s]}, \quad (2)$$

где  $[X_i], [X_s]$  - концентрация центров излучательной и безызлучательной рекомбинации соответственно.

Зависимость концентраций дефектов от концентрации примесей можно найти из системы уравнений, в которую входят уравнения равновесия квазикимических реакций дефектообразования, уравнения материального баланса (УМБ) для примесей и уравнение электронейтральности. В работе [6] показано, что

$$[X_j] \sim N_{Cl}^{\alpha_j} N_{Ag}^{\beta_j}, \quad (3)$$

где  $\alpha_j, \beta_j$  - характерные параметры  $j$ -го дефекта.

На основе (1)-(3) получим

$$\left. \begin{aligned} \bar{\alpha}_i &= \alpha_i - \alpha_s \\ \bar{\beta}_i &= \beta_i - \beta_s \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Следовательно, для идентификации центров рекомбинации в  $CdS : Ag : Cl$  нужно определить параметры  $\bar{\alpha}_i, \bar{\beta}_i$  для каждой полосы фотолуминесценции и затем, решая систему, найти дефекты, теоретические параметры  $\alpha$  и  $\beta$  которых удовлетворяют условиям (4).

Для определения параметров  $\bar{\alpha}_i$  и  $\bar{\beta}_i$  были приготовлены порошковые образцы сульфида кадмия, концентрация серебра и хлора в которых варьировалась в пределах  $10^{16} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , см. [7]. Фотолуминесценцию приготовленных образцов возбуждали линией 365 нм ртутной лампы ДРШ-250 и измеряли монохроматором СРМ-2 при температуре 77 К. Методом притупленных наименьших квадратов [8] измеренные спектры разделили на отдельные полосы и определили их интегральную интенсивность.

## Результаты и их обсуждение

На спектрах фотолюминесценции CdS:Ag:Cl можно было проследить три полосы: з-полосу краевого излучения ( $h\nu_{\max} = 2,4$  эВ), о-полосу ( $h\nu_{\max} = 2,0$  эВ) и к-полосу ( $h\nu_{\max} = 1,7$  эВ). Зависимости интегральной интенсивности этих полос от концентрации хлора и серебра приведены соответственно на рис. 1 и 2. Видно, что полученные зависимости действ-

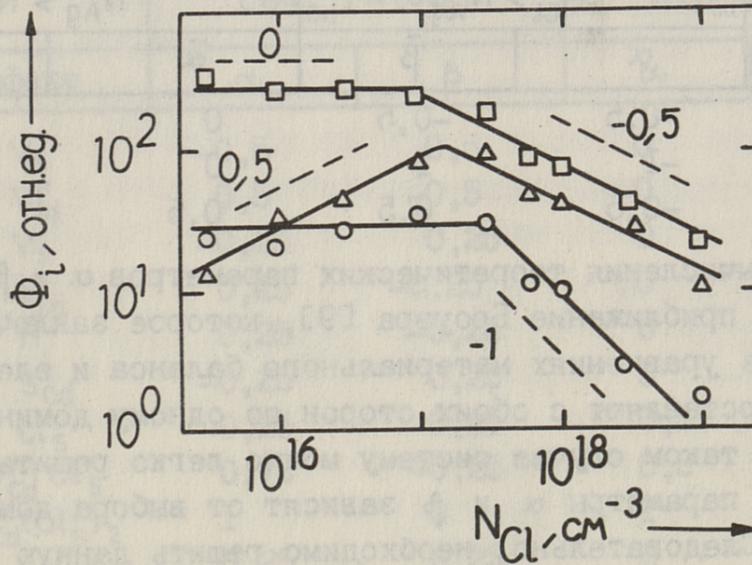


Рис. 1. Зависимость интегральной интенсивности полос фотолюминесценции CdS:Ag:Cl ( $N_{Ag} = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) от концентрации хлора:  $\circ$  - о-полоса,  $\Delta$  - к-полоса,  $\square$  - з-полоса.

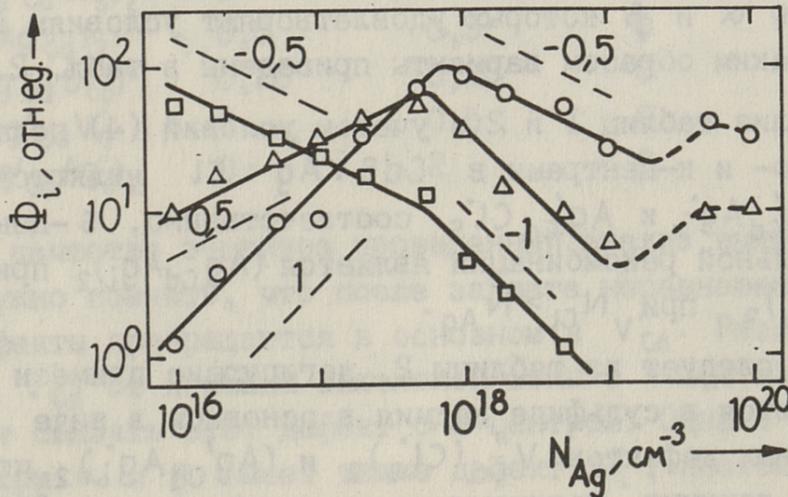


Рис. 2. Зависимость интегральной интенсивности полос фотолюминесценции CdS:Ag:Cl ( $N_{Cl} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) от концентрации серебра:  $\circ$  - о-полоса,  $\Delta$  - к-полоса,  $\square$  - з-полоса.

вительно описываются формулой (1), причем показатели степеней изменяются при  $N_{Cl} \approx N_{Ag}$ . Поэтому области  $N_{Cl} > N_{Ag}$  и  $N_{Ag} > N_{Cl}$  следует рассмотреть отдельно. Определенные на основе рис. 1, 2 параметры  $\bar{\alpha}$  и  $\bar{\beta}$  для всех полос сосредоточены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1  
Параметры  $\bar{\alpha}$  и  $\bar{\beta}$  полос фотолюминесценции CdS:Ag:Cl

Полоса	$N_{Cl} > N_{Ag}$		$N_{Ag} > N_{Cl}$	
	$\bar{\alpha}$	$\bar{\beta}$	$\bar{\alpha}$	$\bar{\beta}$
з	-0,5	-0,5	0	-1
о	-1	1	0	-0,5
к	-0,5	0,5	0,5	-1

Для вычисления теоретических параметров  $\alpha$  и  $\beta$  было использовано приближение Броуэра [9], которое заключается в том, что в уравнениях материального баланса и электронейтральности оставляют с обеих сторон по одному доминирующему дефекту. В таком случае систему можно легко решить, однако полученные параметры  $\alpha$  и  $\beta$  зависят от выбора доминирующих дефектов. Следовательно, необходимо решить данную систему при всех возможных вариантах доминирующих дефектов и затем просмотреть все полученные решения отдельно с учетом условий (4). Эта задача решалась на ЭВМ, которая подобрала те варианты УМБ и УЭН, при которых можно было найти дефекты, параметры  $\alpha$  и  $\beta$  которых удовлетворяют условиям (4). Полученные таким образом варианты приведены в табл. 2.

Анализ таблиц 1 и 2 с учетом условий (4) показывает, что з-, о- и к-центрами в CdS:Ag:Cl являются дефекты  $V_{Cd}''$ ,  $Ag'_{Cd}Ag_i$  и  $Ag'_{Cd}Cl'_s$  соответственно, S-центром безызлучательной рекомбинации является  $(Ag'_{Cd}Ag_i)_2$  при  $N_{Ag} > N_{Cl}$  и  $V_{Cd}''(Cl'_s)_2$  при  $N_{Cl} > N_{Ag}$ .

Как следует из таблицы 2, легирующие примеси Cl и Ag растворяются в сульфиде кадмия в основном в виде сложных нейтральных дефектов  $V_{Cd}''(Cl'_s)_2$  и  $(Ag'_{Cd}Ag_i)_2$ , что согласуется с данными, полученными другими методами [10-12]. Аналогичные результаты получены и для CdS:Cu [1]. Из табл. 2 видно, что S-центрами безызлучательной рекомбинации являются преобладающие примесные дефекты, что согласуется с данными работы [1].

Т а б л и ц а   2  
 Параметры  $\alpha$  и  $\beta$  для дефектов CdS : Ag : Cl

		$N_{Cl} > N_{Ag}$		$N_{Ag} > N_{Cl}$	
№ варианта		683		1218	
УМБ Ag		$N_{Ag} \approx 2 [Ag'_{Cd} Ag'_i]$		$N_{Ag} \approx 4 [(Ag'_{Cd} Ag'_i)_2]$	
УМБ Cl		$N_{Cl} \approx 2 [V''_{Cd} (Cl'_s)_2]$		$N_{Cl} \approx 2 [(Ag'_{Cd} Cl'_s)_2]$	
УЭН		$[Ag'_{Cd}] \approx [Cl'_s]$		$[Ag_{Cd}] \approx [Ag'_i]$	
№	Дефект	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$
I	$V''_s$	-0,5	0,5	0	0
2	$V''_{Cd}$	0,5	-0,5	0	0
3	$V'_s$	-0,25	0,25	0	0
4	$V'_{Cd}$	0,25	-0,25	0	0
5	n	0,25	-0,25	0	0
6	$S'_{Cd}$	-0,25	0,25	0	0
7	$Cl'_s$	0,25	0,25	0,5	-0,25
8	$V''_{Cd} Cl'_s$	0,75	-0,25	0,5	-0,25
9	$V''_{Cd} (Cl'_s)_2$	I	0	I	-0,5
10	$Ag'_{Cd}$	0,25	0,25	0	0,25
11	$Ag'_i$	-0,25	0,75	0	0,25
12	$Ag'_{Cd} Ag'_i$	0	I	0	0,5
13	$Ag'_{Cd} Cl'_s$	0,5	0,5	0,5	0
14	$(Ag'_{Cd} Cl'_s)_2$	I	I	I	0
15	$(Ag'_{Cd})_2$	0,5	0,5	0	0,5
16	$(Ag_{Cd} S'_{Cd})'$	0,25	0,25	0	0,25
17	$Ag'_{Cd} V'_s$	0	0,5	0	0,25
18	$(Ag'_{Cd} Ag'_i)_2$	0	2	0	I

В качестве з-центра проведенный анализ выявил дефект  $V''_{Cd}$ . Нужно помнить, что после захвата неравновесной дырки эти дефекты превращаются в основном в  $V'_{Cd}$ . Расстояние уровня  $V'_{Cd}$  от потолка валентной зоны ( $\sim 0,2$  эВ [13]) позволяет связать этот дефект с з-центром. Однако такие же параметры  $\alpha$  и  $\beta$  имеет также дефект  $S''_i$ , поэтому з-центром может быть и  $S'_i$ . Кроме того, в проведенном анализе не учитывали дефекты, созданные неконтролируемыми примесями Li и Na, которые по данным работ [13, 15] дают акцептор-

ные уровни глубиной 0,16–0,17 эВ и могут тем самым также служить з-центрами. Таким образом, окончательная природа з-центра в сульфиде кадмия пока остается открытой.

Полученные нами результаты показывают, что о-центр не содержит примесных атомов хлора и дает излучение в оранжевой области спектра. Интересно отметить, что в CdS:Cu:Cl чисто "медный" центр имеет природу  $(Cu'_{Cd})_2$  и дает излучение в красной области спектра [1]. Центр  $(Cu'_{Cd})_2$  по Гурвичу [14] образуется в поле напряжений дислокаций перед выделением меди в виде отдельной фазы  $Cu_2S$ . Отсутствие аналогичного центра в CdS:Ag:Cl можно объяснить различием в процессах выделения серебра и меди в сульфиде кадмия, однако это может быть связано и с другими причинами, для определения которых требуются дальнейшие исследования в этом направлении. Полученный нами дефект  $Ag'_{Cd}Cl'_S$  в качестве к-центра аналогичен г-центру в CdS:Cu:Cl с положением максимума соответствующей полосы излучения  $h\nu_{max} \approx 1,2$  эВ [1]. Таким образом, "серебряные" центры по сравнению с "медными" дают в сульфиде кадмия более коротковолновые полосы излучения, что подтверждает более глубокое энергетическое положение акцепторных уровней серебра в запрещенной зоне CdS.

Как отмечено выше, природа S-центра зависит от концентрации легирующих примесей. Такую же закономерность можно было наблюдать и в работах [1, 2]. Очевидно, это связано с перераспределением рекомбинационного потока между S-центрами вследствие их перезарядки, поскольку основные уровни этих центров находятся близко к середине запрещенной зоны и хорошо "чувствуют" изменение положения уровня Ферми при изменении концентрации примесей.

#### Л и т е р а т у р а

1. K u k k P.L., E r m A.J. The structure of radiative and nonradiative recombination centres in activated CdS phosphors // Phys. Stat. Sol.(a). - 1981. - Vol. 67. - P. 395-406.

2. K u k k P.L., P a l m r e Ö.V., M e l l i k o v E.J. The structure of recombination centres in activated ZnSe phosphors // Phys. Stat. Sol.(a). - 1982. - Vol. 70. - P. 35-42.

3. К у к к П.Л., К р у с т о к Ю.И., Э р м А.Я., М я д а с с о н Я.Э., М о и н М.Д. Структура точечных дефектов в примесном сульфиде цинка // ЖНХ. - 1984. - Т. 29. - С. 46-50.

4. V a n G o o l W. Fluorescence and photoconduction of silver-activated cadmium sulphide // Philips Res. Repts. - 1958. - Vol. 13. - P. 289-298.

5. К у к к П.Л. Комплексный метод определения схемы и энергии активации образования дефектов в полупроводниках типа  $A^{IV}B^{VI}$  // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. - 1980. - Т. 16. - С. 1509-1515.

6. К р е г е р Ф. Химия несовершенных кристаллов. - М.: Мир, 1969. - 654 с.

7. К р у с т о к Ю.И. Центры рекомбинации в сульфидах цинка и кадмия // Дис. на соиск. уч. степени канд. физ.-мат. наук. - Таллин, 1986. - 172 с.

8. P a r o u s e k D., P l i v a J. Mathematical resolution of overlapping spectrum lines by the method of damped least squares // Collection Czech. Chem. Commun. - 1965. - Vol. 30, N 9. - P. 3007-3015.

9. B r o u w e r G.A. General asymptotic solution at reaction equations common in solid-state chemistry // Philips Res. Rep. - 1954. - Vol. 9. - P. 366-376.

10. А л т о с а а р М.Э., К у к к П.Л., Х и й е Я.В. Растворимость хлора в CdS и структура точечных дефектов  $CdS:Cl$  // ЖНХ. - 1983. - Т. 28. - С. 69-75.

11. W o o d b u r y H.H. Diffusion and solubility of Ag in CdS // J. Appl. Phys. - 1963. - Vol. 36. - P. 2287-2293.

12. К у к к P.L., A a r n a H.A. Solubility of Ag in CdS single crystals // Phys. Stat. Sol.(a). - 1982. - Vol. 69. - P. 389-399.

13. H e n r y C.H., N a s s a u K., S h i e v e r J.W. Optical studies of shallow acceptors in CdS and CdSe // Phys. Rev. B. - 1971. - Vol. 4. - P. 2453-2463.

14. Г у р в и ч А.М., И л ь и н а М.В. Интеркристаллические реакции и центры свечения в сульфиде цинка и кадмия // Проблемы физики соединений А<sup>П</sup>В<sup>У</sup>И. - Вильнюс, 1972. - С. 325-329.

15. Y o s h i z a w a M. Edge emission of CdS:Li single crystals // Jap. J. Appl. Phys. - 1971. - Vol. 10. - P. 1225-1233.

J. Krustok, J. Mädaßon, M. Altosaar,  
A. Tomson, P. Kukk

Recombination Centres in Cadmium Sulphide  
Doped with Silver and Chlorine

Abstract

Photoluminescent spectra in CdS : Ag : Cl are measured in dependence on concentration of both silver and chlorine impurity. The behaviour of integral intensity of green, orange and red bands on concentration of impurities is found to be power-type. The chemical nature of corresponding radiative and nonradiative recombination centres, determined on the basis of Brouwer diagrams, computed for the system under study and the experimentally found dependences, is presented.

J. Krustok, J. Mädaßon, M. Altosaar,  
A. Tomson, P. Kukk

Rekombinatsioonitsentrid hõbeda ja klooriga  
legeeritud kaadmiumsulfiidis

Kokkuvõte

Töös on mõõdetud hõbeda ja klooriga legeeritud (piirides  $10^{16}$ - $10^{20}$  cm<sup>-3</sup>) kaadmiumsulfiidi luminesentsspektreid. Mõõtmistulemuste andmetel on saadud oranži, punase ja roheline riba integraalse intensiivsuse sõltuvus mõlema lisandi kontsentratsioonist.

Ekspimentaalsõltuvuste interpretatsioonil on kasutatud kvaasikeemilist meetodit, mille tulemusena on kindlaks määratud vastavate kiirguslike ja mittekiirguslike rekombinatsioonitsentrite keemiline olemus.