

Ю.И. Крусток, А.Э. Лью, Т.Э. Пийбе

ВЛИЯНИЕ ДОНОРНОЙ ПРИМЕСИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ К-ЦЕНТРОВ  
В СУЛЬФИДЕ КАДМИЯ

Изучение влияния примесей на различные характеристики оптически активных центров в соединениях  $A^{II}B^{VI}$  является перспективной задачей в плане технологического управления оптоэлектронными свойствами данных материалов. В настоящее время установлено, что примеси определяют не только химическую природу и концентрацию, но существенным образом влияют и на физическую структуру соответствующих центров. Особенно отчетливо это проявляется у центров краевого излучения, поскольку эти центры дают спектры с хорошо выделенной фоновой структурой [1]. Более сложно обстоит дело с широкими активаторными полосами, к которым относится и к-полоса в сульфиде кадмия. Благодаря сильной электрон-фононной связи соответствующих центров даже при низких температурах не удается наблюдать тонкой структуры спектров люминесценции. Тем не менее установлено, что примеси сильно влияют на форму этих широких полос [2]. Многие авторы отмечают также, что характеристики электрон-фононного взаимодействия активаторных центров весьма чувствительны к изменению технологических режимов приготовления материалов [3, 4], однако систематические исследования в этом направлении пока отсутствуют.

Целью настоящей работы было выявление закономерностей изменения характеристик электрон-фононного взаимодействия к-центров при изменении концентрации донорной примеси хлора в  $CdS : Ag : Cl$ .



## Методика эксперимента

В модели потенциальных кривых, которую часто используют для описания процессов рекомбинационной люминесценции, характеристики электрон-фононного взаимодействия можно получить при изучении зависимости полуширины полосы люминесценции от температуры, подчиняющейся формуле

$$W = W_0 [\coth(\hbar\omega_e / 2kT)]^{\frac{1}{2}}, \quad (I)$$

где  $W_0 = 2(2\ln 2)^{\frac{1}{2}} S^{\frac{1}{2}} \hbar\omega_e$  - значение полуширины при  $T=0$  К,  $S$  - среднее число фононов, сопровождающих излучательный электронный переход;

$\hbar\omega_e$  - энергия "эффективного" фонона возбужденного состояния.

Образцы  $CdS:Ag:Cl$  приготовили по методике, описанной в [4]. Концентрация серебра во всех материалах была  $10^{17}$  см<sup>-3</sup>, а концентрация примеси хлора варьировала в пределах  $10^{16}$ - $10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Фотолюминесценцию приготовленных образцов возбуждали линией 365 нм ртутной лампы ДРШ-250 и измеряли монохроматором СРМ-2 в интервале температур 77-450 К. Из полученных спектров выделили к-полосу с  $\lambda_{max} = 740$  нм и определили ее полуширину.

## Результаты и их обсуждение

Полученные зависимости полуширины к-полосы от температуры можно разделить на 3 группы, см. рис. 1. К первой группе относятся зависимости образцов, для которых  $N_{Cl} < N_{Ag}$ . Можно заметить, что при температурах 100 и 250 К имеют место резкие изменения в полуширине к-полосы. Такие изменения впервые описаны уже в работе [4] и они свидетельствуют о наличии нескольких различных центров, дающих излучение в красной области спектра. Об этом говорит и положение максимума излучения, который сдвинут в более коротковолновую область по сравнению с обычной к-полосой.

Ко второй группе относятся зависимости образцов, для которых  $N_{Cl} \approx N_{Ag}$ . Они во всем интервале температур подчиняются формуле (I). К третьей группе относятся образцы



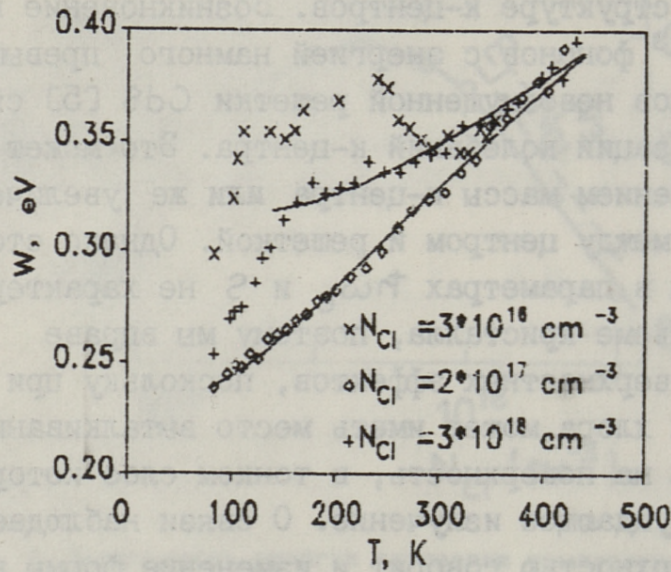


Рис. 1. Зависимость полуширины к-полосы CdS:Ag:Cl от температуры.  $N_{Ag} = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

с  $N_{Cl} \gg N_{Ag}$ . У этих образцов наблюдается резкое увеличение полуширины при  $T = 80-150 \text{ К}$ . Начиная с температур  $T=150 \text{ К}$  зависимости этой группы образцов также подчиняются формуле (I). Найденные экспериментальные параметры электрон-фононного взаимодействия сосредоточены в таблице I.

Т а б л и ц а I

Параметры электрон-фононного взаимодействия для к-центра в CdS:Ag:Cl.

$N_{Cl}, \text{ см}^{-3}$	$W_0, \text{ эВ}$	$\hbar\omega_e, \text{ эВ}$	S
$10^{17}$	0,238	0,0286	12,5
$2 \cdot 10^{17}$	0,236	0,0293	11,7
$4 \cdot 10^{17}$	0,239	0,0299	11,5
$10^{18}$	0,247	0,0319	10,8
$3 \cdot 10^{18}$	0,316	0,0597	5,1
$10^{19}$	0,385	0,0944	3,0

Как видно из таблицы I, увеличение концентрации примеси хлора приводит к увеличению энергии эффективного фонона  $\hbar\omega_e$  и к уменьшению среднего числа испускаемых фононов S. Особенно резкие изменения начинаются с концент-



рации  $N_{Cl} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , что указывает на резкие изменения в физической структуре к-центров. Возникновение при  $N_{Cl} \gg 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  фононов с энергией намного превышающей энергию фононов невозмущенной решетки CdS [5] свидетельствует о локализации колебаний к-центра. Это может быть связано с уменьшением массы к-центра или же увеличением константы связи между центром и решеткой. Однако столь большие изменения в параметрах  $\hbar\omega_e$  и  $S$  не характерны для дефектов в объеме кристалла, поэтому мы вправе ожидать проявления поверхностных эффектов, поскольку при больших концентрациях хлора может иметь место выталкивание дефектов из объема на поверхность, в тонком слое которой поглощается и возбуждающее излучение. О связи наблюдаемых эффектов с поверхностью говорит и изменение формы к-полосы при изменении длины волны возбуждающего света. Особенно это проявляется для образцов с  $N_{Cl} \gg N_{Ag}$ . Так при возбуждении этих образцов светом с  $h\nu < E_g$  полуширина к-полосы уменьшается, причем изменение полуширины обусловлено изменением длинноволнового крыла полосы. Таким образом можно утверждать, что чем ближе к поверхности находятся к-центры, тем больше несимметричность к-полосы. Согласно теории [6] несимметричность полосы люминесценции увеличивается при уменьшении числа испускаемых фононов  $S$  или же при увеличении энергии фононов  $\hbar\omega_e$ . Следовательно, наблюдаемые нами изменения этих параметров при  $N_{Cl} \gg N_{Ag}$  скорее всего можно приписать именно изменениям в дефектной структуре вблизи поверхности. Как видно из рисунка 1, эти поверхностные дефекты при  $N_{Cl} \gg N_{Ag}$  начинают полностью влиять на электрон-фононную связь только после температуры  $T = 150 \text{ К}$ . Можно предположить, что это связано с термической ионизацией соответствующих дефектов. Очевидно, что эти ионизированные дефекты создают определенный кулоновский потенциал, который должен влиять и на положение уровней к-центров в запрещенной зоне CdS. Для проверки данного положения мы провели исследование температурного тушения люминесценции. Была определена энергия активации температурного тушения к-полосы  $E_T$  в зависимости от концентрации примеси хлора, см. рис. 2. Как видно, при  $N_{Cl} \gg N_{Ag}$ .

$$E_T \sim N_{Cl}^{-\frac{1}{3}}. \quad (2)$$



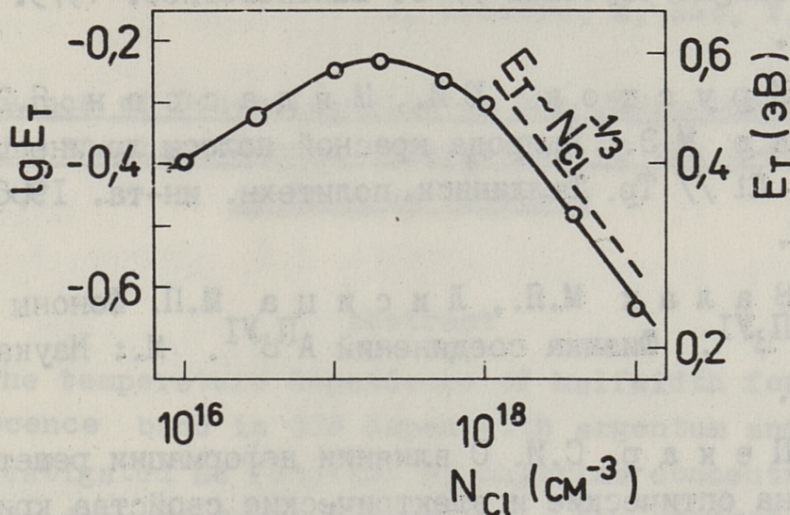


Рис. 2. Зависимость энергии активации температурного тушения к-полосы  $\text{CdS:Ag:Cl}$  от концентрации хлора.

Следовательно, увеличение концентрации примеси хлора приведет к понижению уровня к-центров, что указывает на наличие положительно заряженных дефектов вблизи к-центров. Аналогичные эффекты экранирования положительно заряженными дефектами мы наблюдали и при краевом излучении сульфида кадмия [7] .

Таким образом установлено, что исследование параметров электрон-фононного взаимодействия в зависимости от химических условий приготовления материалов может дать ценную информацию о процессах формирования оптически активных центров в полупроводниках .

#### Л и т е р а т у р а

1. К р у с т о к Ю.И., П и й б е Т.Э. Концентрационное уширение полос краевого излучения сульфида кадмия // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1988. № 659. С. 22-28.

2. 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. Таллинн. 1986. 172 с.

3. Е р м о л о в и ч I.B., М а т в и е в с к а я G.I., S h e i n k m a n M.K. Electron-phonon interactions at radiative carrier capture on deep centers in cadmium



sulfide single crystals // J. Luminescence. 1975. Vol. 10. P. 58-68.

4. К р у с т о к Ю.И., М я д а с с о н Я.Э., А л - т о с а а р М.Э. Природа красной полосы люминесценции в  $CdS:Ag:Cl$  // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. 1966. № 620. С. 23-29.

5. В а л а х М.Я., Л и с и ц а М.П. Фононы в соединениях  $A^{II}B^{VI}$ . Физика соединений  $A^{II}B^{VI}$ . М.: Наука, 1966. С. II-34.

6. П е к а р С.И. О влиянии деформации решеток электронами на оптические и электрические свойства кристаллов // УФН, 1953. Т. 50, № 2. С. 197-252.

7. К р у с т о к J., К у к к Р. The effect of preparation conditions on the shape of green edge emission band in  $CdS$  // Mat. Sci. 1989. Vol. 15, № 3.



J. Krustok, A. Lõo, T. Piibe

Influence of Donor Impurity on the Characteristics  
of the Electron-Phonon Interaction of the k-Centres  
in Cadmium Sulphide

Abstract

The temperature dependence of halfwidth for the red luminescence band in CdS doped with argentum and chlorine was investigated as function of chlorine concentration. Using the data of these measurements the parameters of electron-phonon interaction were determined. It has been shown that in case of  $N_{Cl} > N_{Ag}$  the increase of chlorine concentration leads to the increase of energy of effective phonon and to the decrease of average number of radiated phonons. The effects observed are considered with the changes of defect structure on the crystal surface and especially with the coming out of donor defects on the surface.

J. Krustok, A. Lõo, T. Piibe

Doonorlisandi mõju k-tsentrite elektron-foonon-  
vastasmõju karakteristikutele kaadmiumsulfiidis

Kokkuvõte

Artikli autorid on uurinud hõbeda ja klooriga legeeritud kaadmiumsulfiidi fotoluminestsentsi k-riba poollaiuse sõltuvust temperatuurist erinevate kloori kontsentratsioonide korral. Saadud mõõtmistulemuste põhjal on määratud elektron-foonon-vastasmõju parameetrid. On näidatud, et kloori kontsentratsiooni suurendamine viib efektiivse foononi energia suurenemisele ja kiiratavate foononite keskmise arvu vähenemisele, kui  $N_{Cl} > N_{Ag}$ . Vaadeldud efekte seostatakse defektstruktuuri muutustega kristalli pinnal ja eriti doonordefektide väljumisega kristalli sisemusest pinnale.