

ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ КРАЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ НА ФОРМУ СПЕКТРА ЗЕЛЕННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ CdS

© Л.В.Борковская, Б.Р.Джумаев, Н.Е.Корсунская,
И.В.Маркевич, А.Ф.Сингаевский

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
252650 Киев, Украина
(Получена 16 марта 1995 г. Принята к печати 21 апреля 1995 г.)

В кристаллах CdS с различной концентрацией мелких некомпенсированных доноров N_d исследовалась связь между формой спектров зеленой люминесценции и спектров поглощения при 77 К, а также зависимость формы спектра зеленой люминесценции от интенсивности возбуждения и температуры в области 77÷4.2 К. Показано, что рост интенсивности фоновых повторений по отношению к интенсивности нуль-фононной линии при увеличении N_d обусловлен сдвигом края поглощения в область более длинных волн вследствие влияния полей ионизированных мелких доноров на край зоны проводимости.

Введение

Как известно, «краевая» зеленая люминесценция (ЗЛ) кристаллов CdS состоит из серии эквидистантных полос, представляющих собой нуль-фононную линию и ее фононные повторения, разделенные энергией продольного оптического фонона (LO-фонона), равной ~ 0.038 эВ [1]. Относительная интенсивность полос в серии описывается выражением

$$W_n = W_0 \frac{\bar{N}^n}{n!},$$

где W_0 — интенсивность нуль-фононной полосы, W_n — интенсивность полосы, возникающей в результате эмиссии фотона и n LO-фононов, \bar{N} — среднее число испускаемых LO-фононов, характеризующее степень электрон-фононного взаимодействия [2].

Параметр \bar{N} экспериментально определяется как отношение W_1/W_0 [3]. Для наиболее совершенных пластинчатых высокоомных кристаллов CdS при 77 К, когда наблюдается так называемая коротковолновая серия ЗЛ, обусловленная рекомбинацией свободного электрона на

мелком акцепторе [1], эта величина составляет 0.8 [3]. В то же время многие авторы наблюдали при 77 К спектры ЗЛ, в которых величина этого отношения, в дальнейшем обозначаемая α_1 , приближается к единице и часто даже превышает единицу [4-7]. Величина α_1 может изменяться при отжиге и легировании кристаллов [4-6], а также под действием одноосного давления и электрического поля [7], что обычно связывают с изменением электрон-фононного взаимодействия при $\alpha_1 < 1$ [7] и с наложением другой полосы люминесценции при $\alpha_1 > 1$ [5,6]. Отметим, что при легировании CdS донорами α_1 всегда возрастает, при этом по мере увеличения концентрации доноров происходит плавное изменение α_1 от 0.8 до $\alpha_1 > 1$ [4]. Вместе с тем известно, что легирование CdS донорами приводит к «затягиванию» края поглощения вплоть до длин волн, соответствующих областям ЗЛ [8]. Можно предположить поэтому, что искажение формы спектра ЗЛ связано с поглощением этого излучения в кристалле. В пользу такого предположения свидетельствуют следующие факты, полученные из анализа приведенных в литературе и измеренных нами спектров ЗЛ.

1. Увеличение α_1 всегда сопровождается увеличением $\alpha_2 = W_2/W_0$, $\alpha_3 = W_3/W_0$ и т. д., причем степень искажения по отношению к «классическому» спектру ($\alpha_1 = 0.8$) тем больше, чем больше порядковый номер фононного повторения.

2. Чем больше α_1 , тем более резко нарастает интенсивность ЗЛ с увеличением длины волны со стороны коротких волн и тем сильнее положение максимумов полос смещается в длинноволновую сторону, при этом наибольшее смещение наблюдается для нуль-фононной линии.

3. При $\alpha \geq 1$ линия свободного экситона (4870 Å) не наблюдается даже в кристаллах с высокой фоточувствительностью, где велика вероятность образования экситонов, тогда как при $\alpha_1 \approx 0.8$ она хорошо видна и в кристаллах с меньшей фоточувствительностью.

С целью проверить связь между формой края поглощения и спектра ЗЛ кристаллов CdS в настоящей работе производилось совместное исследование этих характеристик.

1. Методика и результаты эксперимента

Для измерений использовались специально не легированные объемные кристаллы CdS, выращенные методом сублимации [8]. Образцы размерами $10 \times 3 \times 1$ мм³ выкальвывались из разных слитков, удельное сопротивление ρ которых при 300 К лежало в пределах $10^1 \div 10^{10}$ Ом·см. Люминесценция возбуждалась линией 0.365 мкм ртутной лампы ДРШ-500, а в случае, когда требовалась большая интенсивность возбуждения — N₂-лазером. Для измерения спектров поглощения использовалась лампа накаливания. Измерения производились в интервале температур $77 \div 4.2$ К. Было исследовано несколько десятков образцов.

Как и в [4,5], в исследуемых кристаллах α_1 , как правило, тем больше, чем меньше ρ (рис. 1, кривые 1-3). Следует отметить, однако, что встречались высокоомные кристаллы ($\rho > 10^{10}$ Ом·см) с сильно искаженной ЗЛ (рис. 1, кривая 4). Увеличение интенсивности возбуждения L всегда приводит к «исправлению» спектра ЗЛ, при этом α_1 оказывается тем меньше, чем больше L (рис. 2).

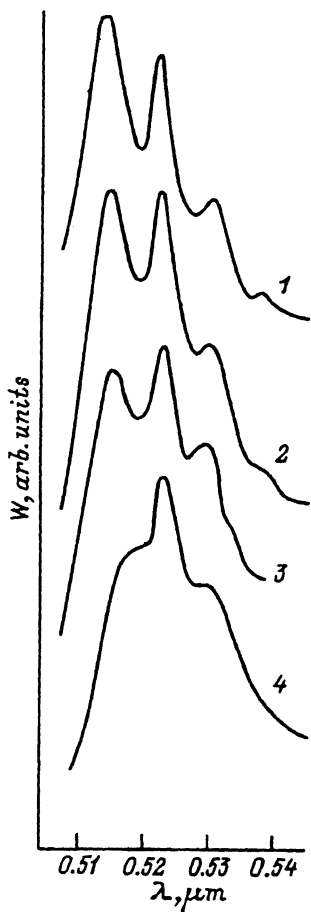


Рис. 1. Спектры ЗЛ образцов 1-4 с удельным сопротивлением $\rho_1 = 10^9$, $\rho_2 = 10^2$, $\rho_3 = 10^1$, $\rho_4 > 10^{10}$ Ом·см. Возбуждение — линией 0.365 мкм ртутной лампы. Номера кривых соответствуют номерам образцов. $T = 77$ К.

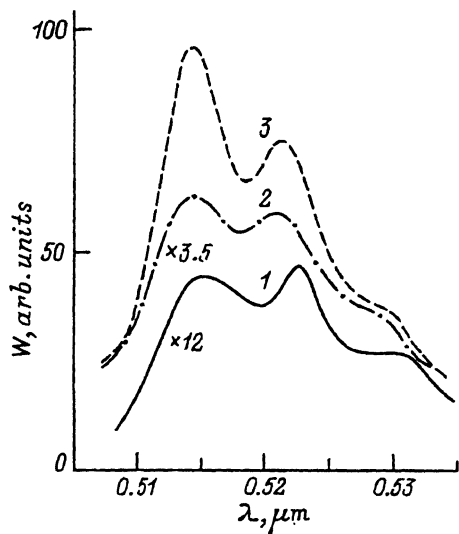


Рис. 2. Спектры ЗЛ образца 5, измеренные при возбуждении линией 0.365 мкм ртутной лампы (1), а также излучением N_2 -лазера с ослабляющим фильтром (2) и без фильтра (3). $T = 77$ К.

Кривые поглощения образцов 1-4, спектры ЗЛ которых изображены на рис. 1, приведены на рис. 3. Для удобства сопоставления кривых для разных образцов по оси ординат откладывалась величина $(I_0 - I)/I_0$, где I_0 — интенсивность света, проходящего через кристалл в области прозрачности. Как видно из рисунка, в области $0.51 \div 0.55$ мкм, где наблюдается ЗЛ, имеется заметное поглощение, величина которого тем больше, чем больше α_1 . Такая корреляция имела место для всех исследованных кристаллов.

Еще одним свидетельством в пользу того, что искажение формы спектра ЗЛ обусловлено поглощением излучения в кристалле, является зависимость α_1 от длины пути d , пройденного излучением в образце (рис. 4). В этом эксперименте возбуждающий свет фокусировался на призматическую грань кристалла ближе к одному из торцов. Вследствие волноводного эффекта ЗЛ наблюдается не только на не-

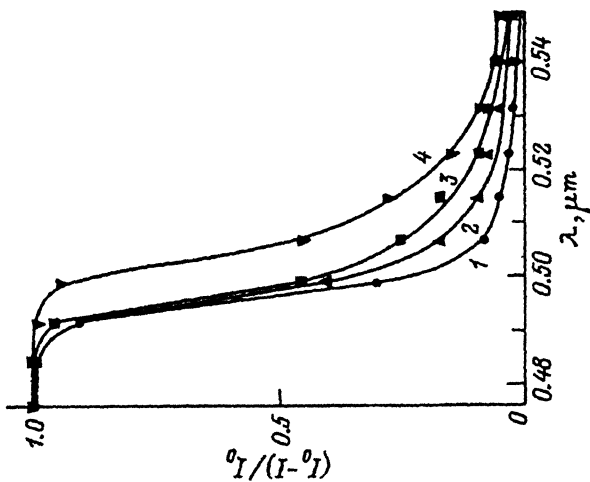


Рис. 3. Спектры поглощения образцов 1-4, приведенные к одинаковому числу квантов падающего света. Номера кривых соответствуют номерам образцов. Толщина образцов $d = 1$ мм.

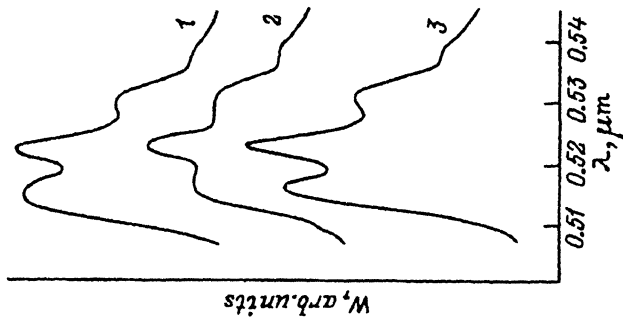


Рис. 4. Спектры ЗЛ, излучаемые непосредственно возбуждаемой областью (1), а также левым (2) и правым (3) торцами образца 5. $T = 77$ К.

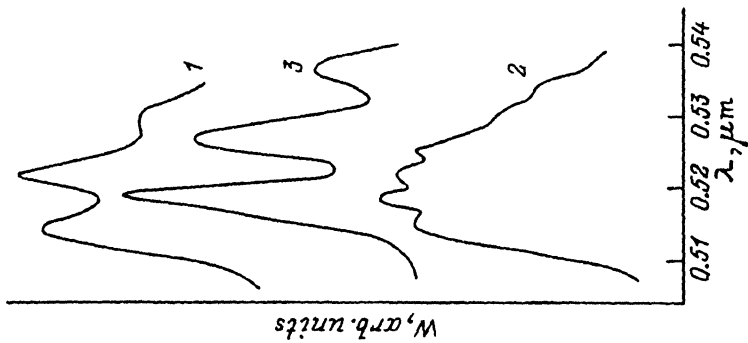


Рис. 5. Спектры ЗЛ образца 6 при температурах T, K : 1 — 77, 2 — 30, 3 — 4.2.

посредственно возбуждаемом участке, но и на торцах образца. Оказалось, что в спектрах ЗЛ от торцов α_1 больше, чем в спектре ЗЛ от непосредственно возбуждаемого участка, при этом искажение тем сильнее, чем дальше возбуждаемый участок отстоит от торца. Следует отметить, что даже для кристаллов, имеющих форму спектра ЗЛ, близкую к «классической», наблюдается заметное увеличение α_1 при $d \approx 7 \div 8$ мм.

При охлаждении до 4.2 К коротковолновая (КВ) серия ЗЛ гаснет и разгорается длинноволновая (ДВ) серия, как это обычно имеет место в CdS [1]. При этом во всех исследуемых кристаллах форма ДВ серии при 4.2 К была близка к классической (рис. 5, кривая 3). При повышении температуры в образцах с искаженной КВ серией форма ДВ серии вначале оставалась неизменной, но затем, в области $30 \div 40$ К, когда появляется КВ серия, искажалась (рис. 5, кривая 2).

2. Обсуждение результатов

Приведенные выше результаты подтверждают высказанное в начале статьи предположение о том, что рост интенсивности фоновых повторений по отношению к интенсивности нуль-фононной полосы в спектрах ЗЛ кристаллов CdS при увеличении концентрации доноров обусловлен затягиванием края поглощения в длинноволновую сторону. При этом происходит частичное поглощение излучения в кристалле тем более сильное, чем больше энергия излучаемого кванта. Затягивание края поглощения обусловлено, по-видимому, влиянием электрических полей ионизированных мелких доноров на край зоны проводимости. Действительно, когда мелкие доноры заполняются электронами при интенсивном возбуждении или охлаждении кристалла до 4.2 К, форма спектра ЗЛ «исправляется». Искажение снова появляется, как только при повышении температуры доноры начинают опустошаться (о чем свидетельствует появление КВ серии). В том же случае, когда концентрация доноров настолько велика, что полупроводник становится вырожденным (т. е. мелкие доноры остаются ионизированными при самой низкой температуре), форма ЗЛ оказывается искаженной и при 4.2 К, как это имело место в [4].

Выше, однако, было показано, что значительное затягивание края поглощения, сопровождаемое искажением спектра ЗЛ, может наблюдаться и в очень высокоомных кристаллах, при этом понижение температуры или увеличение интенсивности возбуждающего света здесь также приводит к исправлению формы спектра ЗЛ. Оказалось, что проводимость высокоомных кристаллов с искаженной ЗЛ зависит от частоты f приложенного напряжения, а именно возрастает с увеличением f , достигая затем насыщения. Это свидетельствует о том, что такие кристаллы неоднородны по сопротивлению, т. е. содержат низкоомные включения, которые и обуславливают затягивание края поглощения. Таким образом, по искажению спектра ЗЛ высокоомного кристалла CdS можно судить о его неоднородности.

Работа выполнялась при поддержке Фонда Сороса.

- [1] *Физика и химия соединений A_2B_6* , под ред. С.А. Медведева (М., Мир, 1970).
 [2] J.J. Hopfield. *J. Phys. Chem. Sol.*, **10**, 110 (1959).
 [3] R.E. Halsted, M. Aven, H.D. Coghill. *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 177 (1965).
 [4] C.Z. Van Doorn. *J. Phys. Chem. Sol.*, **29**, 599 (1968).
 [5] Н.Н. Герасименко, А.В. Двуреченский, Л.Н. Сафронов. *ФТП*, **4**, 478 (1970).
 [6] Н.Е. Корсунская, Н.М. Кролевец, И.В. Маркевич, Т.В. Торчинская. *ФТП*, **10**, 293 (1976).
 [7] В.Ф. Гринь, Д.С. Лепсверидзе, Е.А. Сальков, Г.А. Шепельский. *Письма ЖЭТФ*, **21**, 415 (1975).
 [8] М.П. Лисица, М.Я. Валах, С.Ф. Терехова. *ФТТ*, **8**, 305 (1966).

Редактор Л.В. Шаронова

The influence of optical absorption edge on the green luminescence spectrum of CdS crystals

L.V. Borkovskaya, B.R. Dzhumaev, N.E. Korsunskaya, I.V. Markevich, A.F. Singaevsky

Institute of Semiconductor Physics, Ukrainian Academy of Sciences,
252650 Kiev, the Ukraine

The relationship between green luminescence and optical absorption spectra, as well as the dependence of the green luminescence spectrum shape on excitation intensity and temperature in $77 \div 4.2$ K range have been investigated in CdS crystals with various shallow donor densities. It has been shown that the increase in phonon satellite intensities with respect to that of the zero phonon band stems from the shift of the optical absorption edge towards long wavelengths due to the influence of ionized shallow donors on the conductance-band edge.
