

ТОНКАЯ СТРУКТУРА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СВЯЗАННЫХ ЭКСИТОНОВ В СИЛЬНОЛЕГИРОВАННОМ СУЛЬФИДЕ КАДМИЯ

А.Н. Георгобиани, А.Н. Грузинцев, А.В. Заяц

Обнаружены экситоны, связанные на комплексах близкорасположенных дефектов с различным расстоянием между дефектами, в сильнолегированных ($10^{18} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$) щелочными металлами кристаллах CdS.

В работах по исследованию сильнолегированных кристаллов ZnO и ZnS [1, 2] обнаружена сложная система линий слабой интенсивности, расположенная со стороны длинноволнового крыла линии экситона, связанного на изолированном акцепторе. Такой спектр объяснялся при помощи модели экситонов, связанных на парах акцепторных дефектов, расстояние между которыми близко к борновскому радиусу экситона (20–30 Å). В кристаллах вюрцитного типа подобные структуры не наблюдались, как считается, из-за сложной структуры решетки, обеспечивающей более широкий интервал распределения пар дефектов по расстояниям между ними [2].

В большинстве случаев подвижные дефекты стремятся ассоциироваться на ближайших расстояниях в кристаллической решетке, образуя комплексы [3]. Такие комплексы $[\text{Li}_{\text{Cd}} \text{Li}_i]$, $[\text{Li}_{\text{Cd}} \text{Cd}_i]$ (или аналогичные с Na) обуславливают краевое свечение CdS:Li (или CdS:Na) [4]. Данная работа посвящена исследованию экситонов, связанных на таких комплексах дефектов.

Кристаллы CdS выращивались по методу Маркова – Давыдова и легировались Li или Na в процессе роста. Концентрация примеси в кристаллах составляла $10^{18} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Спектры люминесценции регистрировались с использованием спектрометра ДФС-4 при возбуждении лазером на красителе родамин 6Д ($\lambda = 480 \text{ нм}$) при температурах 4,2 – 100 К.

При понижении температуры образца до 4,2 К в спектральной области излучения связанных экситонов проявляется структура (рис. 1), состоящая из большого числа узких пиков с шириной, характерной для линий связанных экситонов ($\sim kT/3$). Это происходит как в области экситонов, связанных на нейтральных акцепторах, так и в области экситонов, связанных на нейтральных донорах. Изменение концентрации примеси приводит к перераспределению интенсивностей пиков без изменения спектрального положения. Особенно это заметно для донорных экситонов, для которых при изменении концентрации лития от наименьшей до максимальной происходит смена доминирующей системы пиков в соответствии со сменой преобладающего донора в кристалле: Cd_i на Li_i [4]. Изменение типа примеси (литий на натрий) вызывает сдвиг всей системы узких линий, но неравномерно для каждой линии даже в пределах однотипных акцепторных или донорных экситонов.

Линия люминесценции акцепторного экситона 2,5372 эВ, имеющая максимальную интенсивность, сдвинута в коротковолновую сторону относительно линии экситона, связанного на Li_{Cd} (2,5337 эВ) и имеющего характерное длинноволновое крыло, обусловленное ТА-фононом. Между этими двумя линиями в спектре располагаются еще ряд линий, интенсивность которых уменьшается по мере увеличения длины волны люминесценции. Коротковолновый край акцепторных экситонов резко обрывается. Между линиями, соответствующими акцепторным и донорным экситонам, наблюдается серия линий, аналогичных наблюдавшимся в [5] и приписанных излучению экситонов, связанных на ассоциатах $\text{V}_{\text{Cd}}\text{-D}_i$. Структура линий в области излучения экситонов, связанных на донорах, имеет значительно более сложный характер, связанный, по-видимому, с большим разнообразием донорных дефектов, близких по концентрации, и возможностью образования в CdS экситонов, связанных как на нейтральных, так и на ионизированных донорах. Аналогичные сложные спектры обнаруживаются и в отражении [6].

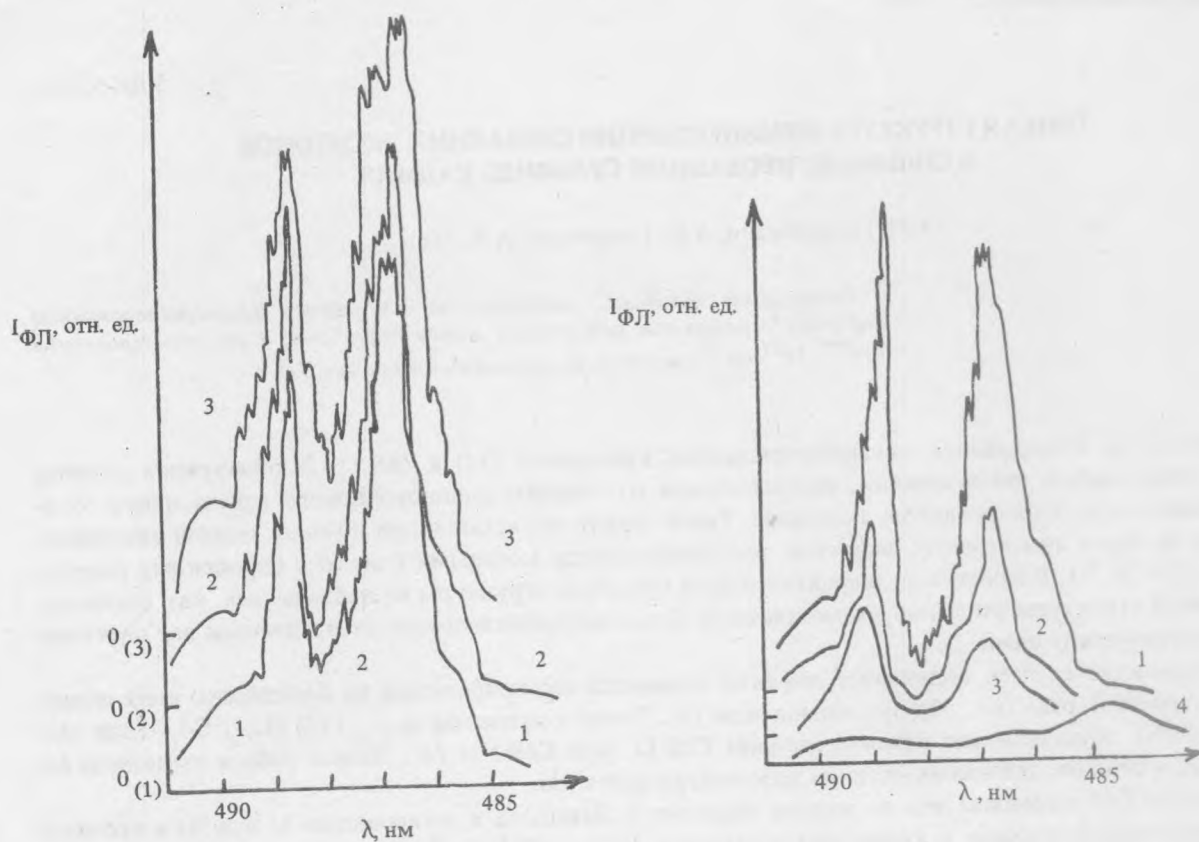


Рис. 1. Спектры экситонной люминесценции легированных кристаллов CdS:Li при $T = 4,2$ К, $[Li] = 2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (1), $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (2), $[Na] = 1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (3).

Рис. 2. Фотолуминесценция кристаллов CdS:Li ($2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) при температурах: 4,2 К (1); 6 К (2); 10 К (3); 30 К (4).

Повышение температуры приводит к сглаживанию спектров люминесценции (рис. 2), так что при температуре 10 К спектр состоит из двух уширенных линий с положениями максимумов, соответствующими экситонам, связанным на Li_{Cd} и Li_i (или Cd_i), а при легировании Na — на натриевых дефектах. Дальнейшее увеличение температуры до 30 К приводит, как и следует ожидать для связанных экситонов, к их полному затуханию.

Наблюдаемые оптические переходы в экситонной области не могут быть объяснены ни возбужденными состояниями экситонов, связанных на одиночных примесях [5], ни экситонами, связанными на распределенных ассоциатах или донорно-акцепторных парах [2].

Li_{Cd} и Na_{Cd} — наиболее мелкие из известных акцепторов в CdS, так что экситоны, связанные на них, имеют наименьшую энергию связи. Но при образовании комплексов близкорасположенных дефектов, вызывающих краевое свечение CdS:Li (или Na) [4], происходит понижение энергетического уровня Li_{Cd} (или Na_{Cd}) (строго говоря, это уже уровень комплекса), и следовательно, сдвиг линии люминесценции связанного экситона в коротковолновую область. Такой комплекс представляет собой в невозбужденном состоянии нейтральное образование акцептороподобного типа (так как второй уровень комплекса вытолкнут в зону проводимости при близких расстояниях между дефектами). Расстояние между дефектами $\sim 2 \text{ \AA}$ значительно меньше радиуса экситона в CdS, равного 28 \AA . Так что экситон может взаимодействовать с таким комплексом как с "квaziточечным" акцептором.

Таким образом, комплекс из наиболее близко расположенных дефектов будет иметь уровень, наименее удаленный от валентной зоны. Связанный на нем экситон будет давать линию люминесценции, сдвинутую относительно линии изолированного акцептора, входящего в состав комплекса, на максимальную энергию в коротковолновую сторону.

Ассоциаты с дефектами, расположенными в следующих координационных сферах, будут иметь уровни, расположенные глубже в запрещенной зоне, и, следовательно, по правилу Кейнса [7] энергия связи экситонов на них должна быть больше, т.е. линии люминесценции таких экситонов должны быть расположены между линиями экситонов, связанных на изолированных дефектах и на комплексах. Благодаря тому, что при малых расстояниях между дефектами соседние координационные сферы расположены значительно дальше друг от друга, чем при расстояниях $\sim 30 \text{ \AA}$, становится возможным наблюдение линий экситонов, связанных на различных парах, и в кристаллах со структурой вюрцита. Используя модель ассоциатов близкорасположенных дефектов [3], можно рассчитать энергетические положения уровней таких комплексов и сравнить с энергиями связи соответствующих экситонов. Для упрощения набора комплексов будем исследовать кристаллы с максимальными концентрациями Li или Na, где значительно преобладают комплексы $[\text{Li}_{\text{Cd}} \text{Li}_i]$ и $[\text{Na}_{\text{Cd}} \text{Na}_i]$. Оказывается, что наблюдаемые линии акцепторных экситонов могут быть приписаны аннигиляции экситонов, связанных на ассоциатах с расстояниями между дефектами от наименьшего до расстояния $\sim 6 \text{ \AA}$, при котором более мелкий уровень опускается в запрещенную зону. Экситонов, связанных на комплексах с большими расстояниями, не обнаружено. Следует отметить, что когда ассоциат имеет два уровня в запрещенной зоне (при расстояниях больших 6 \AA), он уже не является акцепторноподобным. Для экситонов, связанных на комплексах, выполняется правило Кейнса: отношение энергии связи экситона к глубине уровня комплекса постоянно и составляет $0,14 \pm 0,02$. Это отношение отличается от аналогичного как для акцепторных (0,1), так и для донорных (0,2) экситонов в CdS.

Что касается структуры спектра в области донорных экситонов, то она гораздо сложнее для расшифровки. Можно предположить, что в нее дают вклад экситоны, связанные на комплексах с расстояниями больше 6 \AA (двухуровневые комплексы) или на донорно-акцепторных (донорно-донорных) парах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Molva E., Mauné N. Phys. Stat. Sol. (b), **102**, 475 (1980).
2. Никитенко В. А., Стонхин С. Г. Опт. и спектр., **54**, 193 (1983).
3. Георгобiani А. Н., Грузинцев А. Н., Заяц А. В. ФТП, **22**, 2146 (1988).
4. Georgobiani A. N. et al. Proc. IY Int. Conf. on II-VI compounds, Berlin (West), 1989, p. 14.
5. Gutowski J., Hoffmann A. Phys. Rev. B, **37**, 4076 (1988).
6. Георгобiani А. Н., Грузинцев А. Н., Заяц А. В. Всес. сов. "Экситоны в полупроводниках-88", Вильнюс, 1988, с. 39.
7. Физика и химия соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Под ред. С. А. Медведева. М., Мир, 1970.

Поступила в редакцию 26 апреля 1990 г.