

УДК 535.373.2

© 1992

## СПЕКТРАЛЬНО-ВРЕМЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ФЛУКТУАЦИОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КРИСТАЛЛАХ CdS

С. Р. Григорьев, Б. В. Новиков

Исследованы при  $T=4.2$  К спектрально-временные характеристики полосы фотолюминесценции, наведенной обработкой поверхности кристаллов CdS щелочным электролитом. Показано, что указанная полоса связана с туннельной излучательной рекомбинацией электронов и дырок, локализованных флуктуациями потенциала в приповерхностной области кристалла.

Кристаллы группы  $A_2B_6$  (среди них особенно CdS) являются модельными объектами при исследовании свободных и связанных экситонов. Для этих соединений была установлена важная роль поверхностной локализации экситонов в оптических явлениях [1]. До последнего времени оставалась неясной проблема локализации свободных носителей в приповерхностной области. В работах [2, 3] нами высказаны соображения о проявлении процессов поверхностной локализации носителей в спектрах низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ) кристаллов CdS. Речь идет о  $LS_1$ -полосе в спектре ФЛ (490—502 нм), возникающей при интенсивной обработке поверхности (травление и контакт с электролитом, нанесение диэлектрических слоев, бомбардировка ионами и др.) кристаллов и обладающей характерными свойствами ( $I$ ,  $T$ ,  $\tau$ -зависимости). Подобная гипотеза высказывалась как возможная наряду с другими в работе [4]. В работе [5] исследованная полоса отнесена к ДАП, расположенным в приповерхностной области.

В данной работе исследованы спектральные характеристики послесвечения в широком интервале времен, а также зависимость формы спада от интенсивности возбуждения и длины волны и температурная зависимость послесвечения. Проведенные исследования позволяют утверждать, что ФЛ в  $LS_1$ -полосе связана с туннельной излучательной рекомбинацией электронов и дырок, локализованных флуктуациями потенциала в приповерхностной области кристалла. Результаты сопоставлены с данными для аналогичного излучения в  $\alpha$ -Si—H, а также для излучения в *пир* структурах. Высказаны соображения об участии локализованных состояний в явлении фотопроводимости (ФП).

### 1. Методика эксперимента

В экспериментах использовались кристаллы CdS, выращенные из газовой фазы. В спектре ФЛ необработанных кристаллов при 4.2 К наблюдались с различной интенсивностью линии излучения свободных, связанных ( $I_1$ ,  $I_2$ ) экситонов, полоса «краевого излучения».

ФЛ исследовалась на спектрометре ДФС-24 (0.45 нм/мм). Образцы помещались непосредственно в жидкий гелий или находились в его парах при тем-

пературных измерениях. ФЛ возбуждалась светом ртутной лампы СВДШ через светофильтр или через спектрометр ДФС-12 с использованием лампы ДКСШ. Спектрально-временные характеристики исследовались на установке, где возбуждение осуществлялось азотным лазером ЛГИ-21 ( $\tau \approx 6$  нс, 347 нм, 100 Гц) через набор калиброванных светофильтров, а регистрация послесвечения осуществлялась логическим анализатором с тактовой частотой 30 МГц — 3 кГц в режиме счета фотонов на спектрометре ДФС-24. Установка позволяла регистрировать кривые послесвечения и спектры с временной задержкой 0—5 мс и шириной строба 30 нс—300 мкс. Кривые релаксации получались в результате накопления одnofотонных импульсов ФЭУ от 15—64 тысяч лазерных вспышек на каждой длине волны.

## 2. Экспериментальные результаты

Исследованы образцы CdS, обработанные растворами щелочей, в которых максимум  $LS_1$ -полосы при непрерывном возбуждении находился на 493 нм. Исследовалось послесвечение в области длин волн 485—515 нм и времен 30 нс—3 мс при возбуждении коротким световым импульсом длительностью 6 нс.

На рис. 1 представлены спектры послесвечения в интервале 490—515 нм при временах задержки от 30 нс до 3 мкс. С увеличением времени задержки максимум  $LS_1$ -

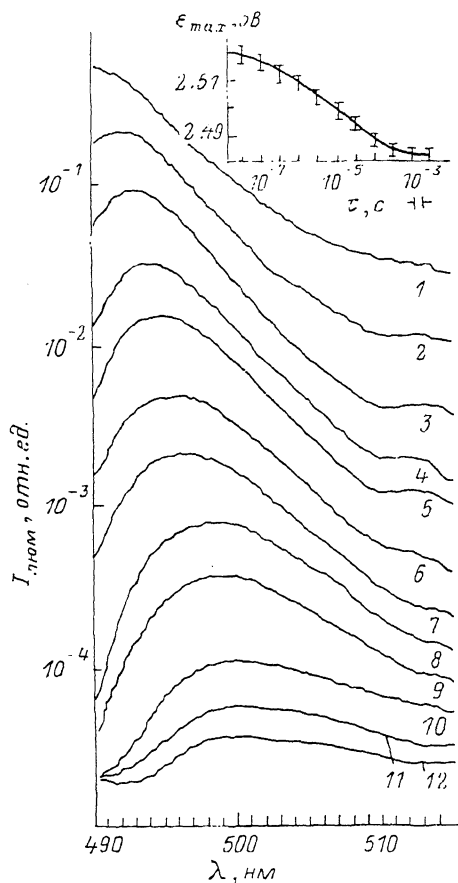


Рис. 1. Спектры люминесценции обработанного кристалла CdS при 4.2 К и различных временах задержки.

1 — 0, 2 — 30, 3 — 100, 4 — 300 нс, 5 — 1, 6 — 3, 7 — 10, 8 — 30, 9 — 100, 10 — 300 мкс, 11 — 1, 12 — 3 мс. На вставке — зависимость положения максимума  $LS_1$ -полосы от времени задержки.

полосы смещается в длинноволновую сторону от 493 до 500 нм. На вставке к рис. 1 видно, что это смещение, почти линейное в интервале  $3 \cdot 10^{-8}$ — $3 \cdot 10^{-4}$  с, прекращается для времен задержки  $3 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-3}$  с. На спектральной кривой для времен, больших 3 мс, кроме основного максимума, наблюдается слабый дополнительный, смещенный от него примерно на величину оптического фона. Отметим также появление на исследованных кривых максимума излучения зона-акцептор (513 нм) при временах задержки 0.1—1 мкс.

Исследование временного спада показало, что он характеризуется неэкспоненциальным ходом, в котором можно выделить быструю ( $\tau_1 < 30$  нс) и медленную ( $\tau > 30$  нс) компоненты. Их соотношение зависит как от интенсивности возбуждения, так и от анализируемого участка спектра. На рис. 2 представлены кривые послесвечения при различной интенсивности возбуждающего света в районе максимума  $LS_1$ -полосы ( $\lambda = 495$  нм). Отчетливо видно преоблада-

ние «быстрой» компоненты с увеличением интенсивности возбуждения. На вставке к рис. 2 показано спектральное изменение времени жизни быстрой компоненты, полученное аппроксимацией начального участка экспонентой при интенсивности возбуждения, соответствующей линейному участку на рис. 3. О спектральном ходе «медленной» компоненты можно сделать заключение из рис. 1. На рис. 3 представлены зависимости интенсивности послесвечения от интенсивности возбуждения при различных временах задержки (построены из данных рис. 2). Хорошо видна нелинейность зависимости интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждающего света, причем насыщение

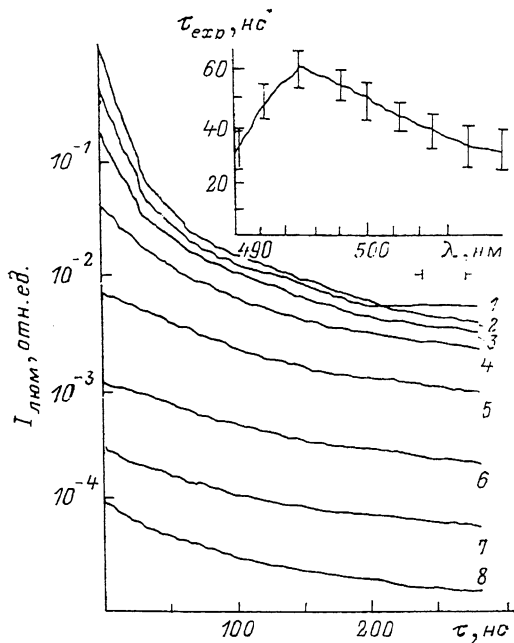


Рис. 2. Кривые послесвечения обработанного кристалла CdS в районе максимума  $LS_1$ -полосы (495 нм) при 4.2 К и различных интенсивностях возбуждающего света.

1 — 0.25, 2 — 0.7, 3 — 1.8, 4 — 4.6, 5 — 12, 6 — 30, 7 — 80, 8 — 210 Вт/см<sup>2</sup>. На вставке — зависимость времени жизни люминесценции/экспоненциальная аппроксимация начального участка) от длины волны в области  $LS_1$ -полосы.

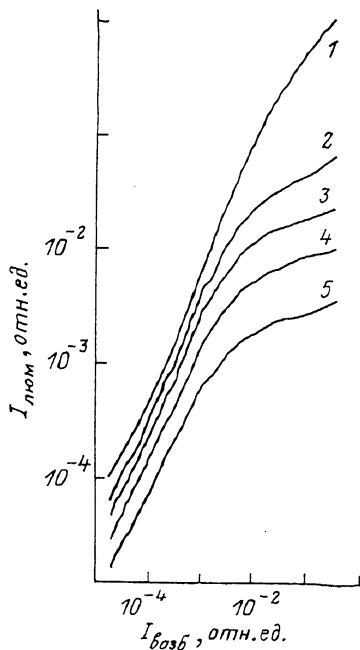


Рис. 3. Зависимости интенсивности люминесценции обработанного кристалла CdS в районе максимума  $LS_1$ -полосы (495 нм) при 4.2 К от интенсивности возбуждающего света при различных временах задержки.

1 — 0, 2 — 30, 3 — 60, 4 — 120, 5 — 240 нс.

состояний с большими временами жизни наступает при меньшей интенсивности возбуждения. Также важно отметить, что для состояний с временами жизни меньше 30 нс насыщение не достигается.

Использование высокочувствительной аппаратуры и системы с накоплением сигнала позволило провести более тщательное спектральное исследование при длинах волн короче 490 нм и больших временах задержки. На рис. 4, а даны спектральные кривые в этой области с задержкой по времени 0—270 нс. Несколько неожиданным оказалось появление относительно широкого максимума при 487.0 нм ( $I_2$ ) и довольно протяженного коротковолнового хвоста. Кривые временного спада в спектральных окрестностях  $I_2$  также характеризуются быстрой и медленной компонентами. Медленная компонента в спектральном интервале 486.5—488.5 нм растет, достигая максимума при 150—300 нс (рис. 4, б). Подчеркнем, что эта особенность наблюдается только в указанной спектральной

области, отсутствует в более длинноволновой части спектра и связана с автокорреляционными зависимостями системы формирования сигнала. При 50 К, когда гаснет  $LS_1$ -полоса, можно наблюдать также фоновое повторение свободного экситона.

В нашей работе [3] указывалось на сильный температурный сдвиг  $LS_1$ -полосы. На рис. 5 сопоставлены температурный сдвиг для свободного и связан-

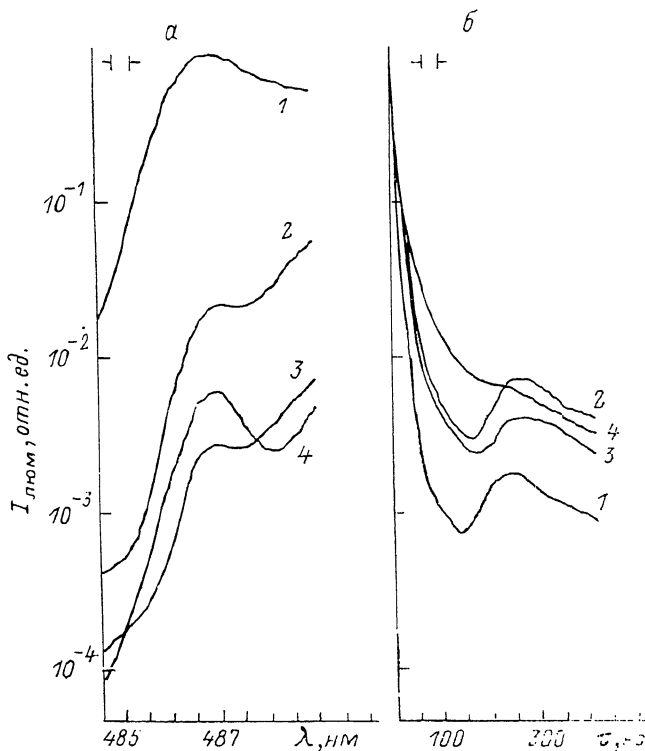


Рис. 4.

а — спектры люминесценции обработанного кристалла CdS при 4.2 К и различных временах задержки: 1 — 0, 2 — 30, 3 — 100, 4 — 270 нс; б — кривые послесвечения для различных длин волн: 1 — 486, 2 — 487, 3 — 488, 4 — 489 нм.

ного экситонов и для  $LS_1$ -полосы в интервале 15—40 К. Определенный по этим данным коэффициент температурного сдвига для этой полосы ( $6 \cdot 10^{-4}$  эВ/град) существенно выше, чем для связанного экситона  $I_2$  ( $9 \cdot 10^{-5}$  эВ/град).

### 3. Обсуждение результатов

Мы считаем, что излучение в  $LS_1$ -полосе связано с туннельной рекомбинацией пространственно разделенных носителей (электронов и дырок), локализованных флуктуациями потенциала в приповерхностной области кристалла. Речь идет в первую очередь о не прямых в реальном пространстве переходах между локализованными электронами и дырками. Хаотически распределенные по поверхности флуктуации могут возникать при замораживании на поверхности кристалла электролита и локализации на ней ионов разного знака. Это обстоятельство ведет к флуктуациям поверхностного электрического поля и локализации свободных носителей на границе раздела. Следует также иметь в виду, что при использованных обработках кристалла (травление, ионная бомбардировка, покрытие  $\text{SiO}_2$ ) возможно неравномерное донорное легирование

поверхности вакансиями серы или избыточным кадмием. Предложенная схема может объяснить, с нашей точки зрения, основные свойства  $LS_1$ -полосы. Максимум  $LS_1$ -полосы обнаруживает длинноволновое смещение в широком диапазоне времен задержки (от  $3 \cdot 10^{-8}$  до  $3 \cdot 10^{-3}$  с). Форма полосы при этом меняется не очень существенно — она при всех временах задержки имеет асимметричную форму с протяженным длинноволновым хвостом. На этом хвосте для максимальных времен задержки можно наблюдать размытый максимум, обусловленный взаимодействием с оптическим фононом. Отсюда можно заключить, что фононы вносят вклад в формирование длинноволновой части  $LS_1$ -полосы и ее «бесфононная» ширина значительно отличается от ширины всего контура. При рассмотрении спектрального сдвига с учетом сказанного выше следует учитывать, что каждой точке в спектре полосы соответствует определенная глубина уровней локализации, увеличивающаяся в длинноволновую сторону. Как известно [6], время жизни при парной туннельной рекомбинации экспоненциально зависит от  $R/R_0$ , где  $R$  — расстояние между рекомбинирующими носителями,  $R_0$  — радиус наибольшей волновой функции. Так как радиус локализованного состояния уменьшается, когда энергия связи увеличивается, наиболее низкую энергию перехода будут иметь пары с относительно большими временами жизни. Определенный вклад сюда могут вносить и процессы термализа-

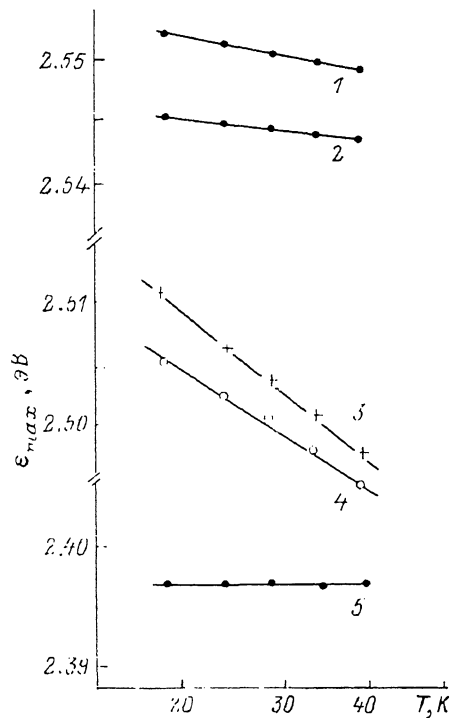


Рис. 5. Температурный сдвиг для свободного и связанного экситонов и для  $LS_1$ -полосы в интервале 15—40 К.

1 —  $A_{n=1}$ , 2 —  $I_2$ , 3 —  $LS_1$ -полоса  $E \perp C_6$ , 4 —  $LS_1$ -полоса  $E \parallel C_6$ , 5 — полоса ДАП.

ции. Хотя для свободных носителей они происходят в CdS за времена  $10^{-10}$ — $10^{-12}$  с, следует учитывать, что термализация носителей ниже края подвижности может происходить за счет туннелирования, что значительно замедлит этот процесс и может восприниматься как смещение спектра при задержке по времени. Заметим, что изменение излучательных времен в широком временном диапазоне (5 порядков величины) характерно для носителей, локализованных в хвосте плотности состояний [6]. Аномальное по сравнению со свободными и связанными экситонами температурное смещение  $LS_1$ -полосы мы приписываем термически активированной диффузии электронно-дырочных пар. Ясно, что с повышением температуры в первую очередь будут термически активироваться мелкие состояния, а в ФЛ будут проявляться более глубокие. Разделение пар из-за активированной диффузии и их безызлучательная рекомбинация приводят также к гашению ФЛ при температурах выше 40—50 К. Предложенная модель естественным образом объясняет отмеченное многими авторами коротковолновое смещение  $LS_1$ -полосы с увеличением интенсивности возбуждения. Мы считаем, что при этом происходит экранирование поверхностных флуктуационных полей и рост стационарной концентрации пространственно разделенных электронов и дырок, заполнение носителями более высоких состояний. Экранирование приводит к тому, что полоса с максимумом вырожда-

ется в длинноволновый хвост ЭПК  $I_2$ . Как указывалось выше, временной спад ФЛ в  $LS_1$ -полосе характеризуется неэкспоненциальным ходом, в котором можно выделить быструю и медленную компоненты. Мы считаем, что быстрая компонента, вероятно, имеет разную природу вблизи линии  $I_2$  и в более длинноволновой области  $LS_1$ -полосы. Излучение в линии  $I_2$  характеризуется коротким временем жизни ( $\approx 10^{-9}$  с). В то же время известно, что линия  $I_2$  в сильных электрических полях заряженных центров приобретает длинноволновый хвост вследствие эффекта Штарка [7]. Поэтому быстрая компонента вблизи линии  $I_2$  отражает рекомбинационные процессы в ЭПК в различных электрических полях. Быстрая компонента при  $\lambda > 489$  нм в значительной степени принадлежит собственно  $LS_1$ -полосе. Она слабо зависит от длины волны. Ее относительный вклад растет с ростом интенсивности возбуждения и при повышении температуры. Мы связываем ее с процессами безызлучательного распада. Как отмечалось выше, неожиданным экспериментальным фактом явилось наблюдение при больших временах задержки особенности в спектре ФЛ при 487 нм. Мы связываем это излучение с процессами заполнения состояний ЭПК  $I_2$  локализованными носителями. Это подтверждается и ходом временного спада ФЛ в этой области. После резкого спада с малой постоянной времени ( $< 30$  нс) наблюдается спад с большей постоянной времени. В нашем случае это может означать, что ФЛ комплекса  $I_2$  «подпитывается» [8] долгоживущими носителями из флуктуационных ям.<sup>1</sup> Эффективное подпитывание  $I_2$  в спектральном интервале 486—488.5 нм, возможно, связано с тем, что в этой спектральной области может находиться граница подвижности для локализованных в хвосте носителей.

Исследованная нами поверхностная флуктуационная ФЛ локализованных носителей обнаруживает свойства, характерные для объемной ФЛ, связанной с флуктуационными процессами и локализацией носителей [6]. К основным свойствам следует отнести наличие большого набора времен затухания, характерное поведение спектров при изменении интенсивности возбуждения и времени задержки. Указанная ФЛ характеризуется также аномальным длинноволновым сдвигом при повышении температуры. Отметим, что близкая к изученной нами по своим свойствам полоса наблюдалась в сильнолегированных кристаллах CdS. Она расположена в той же спектральной области, что и  $LS_1$ -полоса, обнаруживает аномально сильный длинноволновый сдвиг с повышением температуры и, так же как  $LS_1$ -полоса, слабо поляризована. Авторы связывают излучение с рекомбинацией свободных носителей, один из которых (дырка) локализован на потенциальных ямах, вызванных флуктуациями концентрации заряженных примесей в поверхностном слое кристалла.

Рассмотренная нами ситуация в обработанных кристаллах CdS принципиально близка к таковой в так называемых *piri* системах, где также наблюдается непрямая в реальном пространстве (туннельная) ФЛ, показывающая сильную спектральную зависимость от интенсивности возбуждения [9, 10]. Существенное отличие в случае CdS, покрытого электролитом, состоит в нерегулярной модуляции зонной структуры и в «пятнистом» поверхностном флуктуационном потенциале.

Мы полагаем, что обнаруженная в кристаллах германия и арсенида галлия, покрытых электролитом, так называемая  $S$ -полоса [11] близка по свойствам к исследованной нами  $LS_1$ -полосе (спектральное положение, коротковолновый сдвиг при увеличении интенсивности возбуждения, температурная зависимость). Авторы [11] связывают излучение в  $S$ -полосе с рекомбинацией пространственно разделенных носителей, находящихся в двумерных поверхностных ямах.

<sup>1</sup> Относительно большая полуширина линии  $I_2$  связана, вероятно, с ионизацией ЭПК горячими носителями при лазерном возбуждении.

Наша модель в отличие от модели [11] предполагает наличие в приповерхностной области потенциальных ям различной глубины.

В работах Травникова [5] предложена модель поверхностных ДАП для объяснения природы  $LS_1$ -полосы. На наш взгляд, эта модель встречает ряд трудностей. К ним следует отнести универсальный характер создания этой полосы (контакт с кислотой, щелочью,  $SiO_2$ ) [2, 3], нетипичный для ДАП очень широкий набор времен затухания, нехарактерная для мелких центров зависимость от поляризации света [2, 3], аномально высокий температурный сдвиг полосы. Важным моментом предлагаемой в [5] модели является существенное изменение энергии связи доноров и акцепторов при приближении их к поверхности. Нам представляется, что этот эффект должен наблюдаться и для линий «типичных» доноров и акцепторов  $CdS$ , входящих в состав ЭПК  $I_1$  и  $I_2$ . Так, изменение около поверхности энергии связи в 4 раза должно приводить к протяженному коротковолновому хвосту линий ЭПК, чего, однако, не наблюдается.

Носители, локализованные в потенциальных ямах, могут тем не менее принимать участие в ФП в результате теплового выброса за границу подвижности и внутризонных туннельных переходов между центрами локализации. Процессы ФП, связанные с прыжковым движением электронов при энергетической релаксации, и связь их с излучательной рекомбинацией носителей, локализованных состояниями хвостов зон, рассматривались последнее время теоретически в работах [12]. Мы наблюдали дополнительный максимум ФП, совпадающий с коротковолновой частью  $LS_1$ -полосы ФЛ, после соответствующей обработки поверхности кристаллов  $CdS$  [13]. Ранее подобный дополнительный максимум наблюдался и в необработанных образцах. Его величина и спектральное положение обнаруживают сильную зависимость от предварительной засветки, температуры и электрического поля [14]. Мы предполагаем, что дополнительный максимум есть проявление ФП, связанной с носителями, локализованными состояниями хвостов зон.

#### Список литературы

- [1] Киселев В. А., Новиков Б. В., Чередниченко А. Е. Экситонная спектроскопия приповерхностной области полупроводников. Л.: Изд-во ЛГУ, 1987. С. 160.
- [2] Григорьев Р. В., Калмыкова И. П., Коттхаус И., Новиков Б. В., Сикорский К. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 1. С. 270—272.
- [3] Григорьев Р. В., Григорьев С. Р., Калмыкова И. П., Новиков Б. В. // Опт. и спектр. 1990. Т. 68. № 4. С. 889—892.
- [4] Бабенцов В. Н., Кролевец Н. М., Сальков Е. А., Хвостов В. А. // УФЖ. 1982. Т. 27. С. 1724—1725.
- [5] Травников В. В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 1. С. 173—186.
- [6] Tsang C., Street R. A. // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. N 6. P. 3027—3040.
- [7] Kukimoto H., Shionoya S., Toyotomi S. // J. Phys. Soc. Jap. 1970. V. 28. N 1.
- [8] Антонов-Романовский В. В. Кинетика фотолуминесценции кристаллофосфоров. М.: Наука, 1966.
- [9] Лейсверидзе Д. С., Моин М. Д., Сальков У. А., Хвостов В. А., Шепельский Г. А. // ФТП. 1975. Т. 9. С. 1983.
- [10] Jung H., Kunzel H., Dohler G. H., Ploog K. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. N 12. P. 6965—6973.
- [11] Аснин В. М., Рогачев А. А., Степанов В. И., Чурилов А. Б. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. № 6. С. 284—287; Аснин В. М., Рогачев А. А., Силов А. Ю., Степанов В. И. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 14. № 23. С. 2183—2187.
- [12] Барановский С. Д., Ивченко Е. Л., Шкловский Б. И. // ЖЭТФ. 1987. Т. 92. № 6. С. 2234—2244; Абдукадыров А. Г., Барановский С. Д., Ивченко Е. Л. // ФТП. 1990. Т. 24. № 1. С. 136—143.
- [13] Григорьев Р. В., Григорьев С. Р., Калмыкова И. П., Новиков Б. В. // Всес. совещ. «Экситоны в полупроводниках-88». Вильнюс, 1988. С. 27—28.
- [14] Новиков Б. В., Убушиев Е. А., Чередниченко А. Е. // ФТП. 1985. Т. 19. № 4. С. 753.