

## Преобразование центров красной и инфракрасной люминесценции при электронном облучении и отжиге монокристаллов CdS и CdS:Cu

© Г.Е. Давидюк, Н.С. Богданюк, А.П. Шаварова, А.А. Федонюк

Волинский государственный университет им.Л.Украинки,  
263009 Луцк, Украина

(Получена 3 июня 1996 г. Принята к печати 10 сентября 1996 г.)

Исследованы центры свечения и их преобразование при электронном облучении и отжиге в специально не легированных и легированных медью монокристаллах CdS. Атомы Cu, взаимодействуя в основном с дефектами в кадмиевой подрешетке, образуют центры  $Cu_{Cd}$ , ответственные за люминесценцию при длинах волн  $\lambda_m = 0.98 \div 1.00$  мкм. При температурах отжига, больших  $50^\circ C$ , вследствие увеличения подвижности точечных дефектов как в кадмиевой, так и в серной подрешетках CdS:Cu происходит преобразование комплексов дефектов, ответственных за полосы зеленой ( $\lambda_m = 0.514$  мкм), красной ( $\lambda_m = 0.72$  мкм) и инфракрасной ( $\lambda_m = 0.98$  мкм) люминесценции.

В состав многих промышленных кристаллофосфоров входят соединения группы  $A^{II}B^{VI}$ , легированные серебром и медью. Большинство центров свечения в этих материалах обусловлены дефектно-примесными комплексами, природа которых до конца не установлена. В решении проблемы определения механизмов образования и природы оптически активных центров в бинарных соединениях перспективными являются методы радиационной физики, которые позволяют варьировать концентрацию собственных дефектов в изучаемых объектах при сравнительно низких температурах. В работе исследовались центры свечения и их преобразование при электронном облучении и отжиге в специально не легированных и легированных медью монокристаллах сульфида кадмия, которые по многим параметрам считаются модельными соединениями в группе халькогенидных широкозонных полупроводников  $A^{II}B^{VI}$ . Во избежание заметного влияния неконтролируемых примесей на процессы дефектообразования при облучении использовались образцы со сравнительно высоким уровнем легирования (концентрация меди  $N_{Cu} \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) и большие дозы облучения ( $\Phi > 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ), так что концентрация меди и радиационных дефектов превышала фоновый уровень концентрации неконтролируемых примесей. Для упрощения анализа взаимодействия атомов меди с радиационными дефектами облучение исследуемых образцов осуществлялось электронами с энергией  $E \approx 1$  МэВ, при котором, как известно [1], доминирующими первичными радиационными повреждениями являются наиболее простые точечные дефекты — пары Френкеля, образующиеся приблизительно в равных концентрациях в обеих подрешетках CdS [2]. При облучении образцы охлаждались парами жидкого азота и их температура не поднималась выше  $10 \div 15^\circ C$ . Условия синтеза исследуемого материала и техника облучения описаны в [3–5].

На рис. 1 приведены дозовые зависимости интенсивностей ( $I$ ) известных для монокристаллов сульфида кадмия красной и инфракрасной полос люминесценции.

Электронное облучение нелегированных, выращенных из специально очищенного порошка, высокоомных (с

удельным сопротивлением  $\rho = 10^{10} \div 10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) монокристаллов CdS практически не изменяет интенсивности полос с максимумами на длинах волн  $\lambda_m = 1.03$  мкм (кривая 5) и  $\lambda_m = 0.72$  мкм (кривая 4), что свидетельствует о малой скорости введения свободных вакансий кадмия ( $V_{Cd}$ ), ответственных за полосу  $\lambda_m = 1.03$  мкм [6] и полосу  $\lambda_m = 0.72$  мкм, связанную с комплексом  $(V_{Cd}^- - V_S^+)$  [5,7,8]. При этом мы не наблюдаем заметного увеличения оптического гашения фотопроводимости (ОГФ) вследствие малого изменения концентрации "медленных" центров рекомбинации, за которые также ответственны  $V_{Cd}$ .

Облучение монокристаллов CdS:Cu ведет к совершенно иным результатам (рис. 1, кривые 1–3). С увеличением дозы облучения происходит увеличение интенсивности полосы люминесценции  $\lambda_m = 0.98$  мкм (рис. 1, кривая 1), сопровождаемое увеличением ОГФ

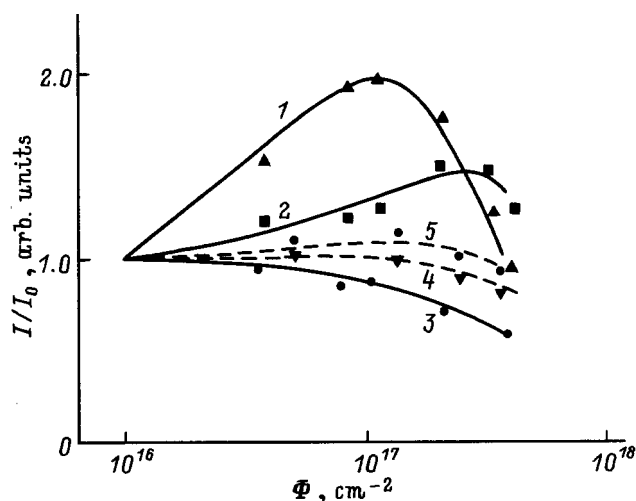
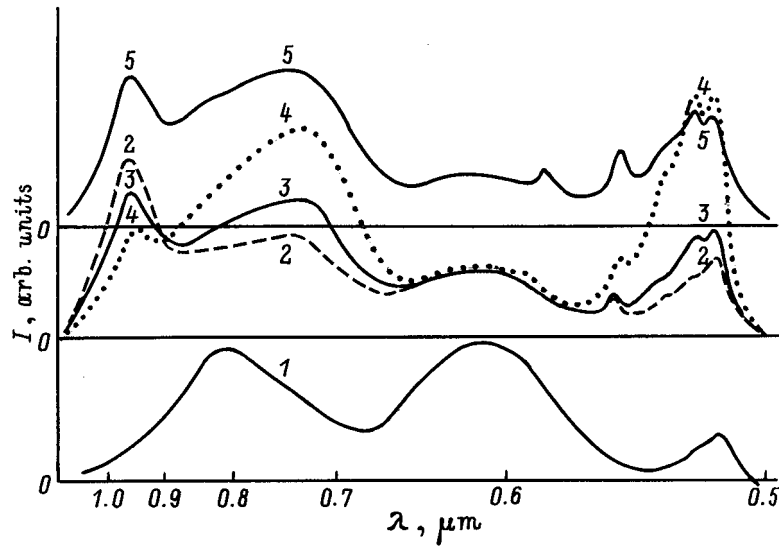


Рис. 1. Зависимость относительных интенсивностей  $I/I_0$  полос люминесценции CdS:Cu (1–3) и CdS (4,5) от дозы облучения электронами с энергией  $E = 1.2$  МэВ.  $\lambda_m$ , мкм: 1 — 0.98, 2, 4 — 0.72, 3 — 0.808, 5 — 1.03.  $I, I_0$  — интенсивности люминесценции облученного и необлученного образцов соответственно.



**Рис. 2.** Спектры люминесценции монокристаллов CdS:Cu: 1 — необлученный; 2 — облученный электронами с  $E = 1.2$  МэВ и  $\Phi = 2 \cdot 10^{17}$  см $^{-2}$ ; (3–5) — после облучения и отжига при температурах  $T_a = 60$  (3), 100 (4) и 150 (5) °С. Длительность отжига облученных образцов при каждой температуре составляла  $\tau = 10$  мин. Температура измерения  $T = 77$  К.

(в областях  $0.95 \div 1$  и  $1.4 \div 1.6$  мкм) и сопротивление облучаемого образца (почти на 5 порядков после облучения дозой  $\Phi \approx 2 \cdot 10^{17}$  см $^{-2}$ ). Это подтверждает сделанное нами предположение [9] о взаимодействии при облучении межузельных подвижных атомов меди ( $Cu_i$ ), являющихся донорами, с радиационно введенными  $V_{Cd}$ , при котором образуются акцепторные центры  $Cu_{Cd}$  (медь в катионном узле решетки CdS), являющиеся ответственными за полосу люминесценции  $\lambda_m = 0.98$  мкм и ОГФ. Такой механизм взаимодействия атомов Cu с радиационными дефектами в кадмиевой подрешетке объясняет большую скорость введения центров  $Cu_{Cd}$  в монокристаллах CdS:Cu по сравнению с чистыми образцами, в которых свободные  $V_{Cd}$  интенсивно аннигилируют с межузельными атомами кадмия ( $Cd_i$ ). Следует отметить, что в спектре возбуждения люминесценции электронно-облученного образца CdS:Cu ( $\Phi \approx 2 \cdot 10^{17}$  см $^{-2}$ ) происходит увеличение (в 2 раза) интенсивности примесной полосы на  $0.498$  мкм ( $T = 77$  К) по сравнению с полосой  $0.68 \div 0.70$  мкм, наблюдаемой до облучения. Это свидетельствует об образовании комплексов мелких доноров (по-видимому,  $Cd_i$ ) с  $Cu_{Cd}$ -центрами, т.е. донорно-акцепторных пар, ответственных за полосу люминесценции  $\lambda_m = 0.98$  мкм. Образование подобных комплексов при фотохимических реакциях в монокристаллах CdS:Cu наблюдалось в работе [10].

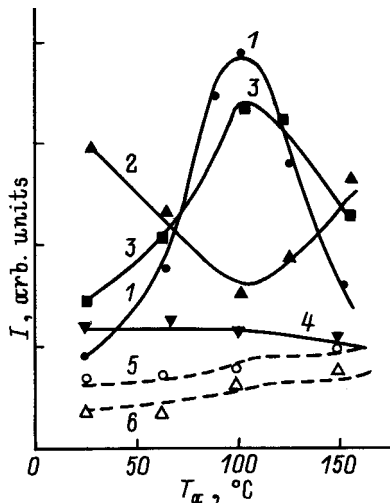
Преобразование центров красной люминесценции при электронном облучении легированных Cu монокристаллов CdS (рис. 1, кривые 2 и 3) описано в работе [5] и хорошо согласуется с рассмотренным выше механизмом взаимодействия атомов Cu с собственными дефектами решетки в этих соединениях.

Уменьшение интенсивности всех полос люминесценции и фоточувствительности облучаемого образца при

больших дозах электронов, по-видимому, обусловлено несколькими причинами. При электронном облучении вместе с излучательными вводятся также безызлучательные "быстрые" центры рекомбинации, которые, накапливаясь, перераспределяют на себя значительную долю рекомбинационного потока неравновесных носителей [3]. Роль таких центров могут, например, играть преципитаты межузельных атомов, образование которых при больших интенсивностях электронного облучения непосредственно наблюдалось с помощью электронного микроскопа [11]. Кроме того, с увеличением концентрации радиационных дефектов увеличивается экранирующее действие одних дефектов полями других, что соответственно ведет к изменению сечений захвата носителей центрами рекомбинации и, возможно, к увеличению роли безызлучательных переходов или оже-процессов, понижающих квантовый выход и фоточувствительность сильно облученных образцов. Концентрационное гашение люминесценции во многих кристаллофосфорах — хорошо известный в литературе факт [12].

Как было показано в ряде работ (см., например, [13]),  $V_{Cd}$  и  $V_S$  в CdS неподвижны при комнатной температуре, хотя во время облучения вследствие сильного возбуждения решетки они могут обладать заметной подвижностью. Этим, по-видимому, объясняется образование в CdS:Cu при электронном облучении комплексов  $Cu_{Cd}^- V_S^+$ , ответственных за люминесценцию при  $\lambda_m = 0.72$  мкм [5] (рис. 1, кривая 2).

Скорости введения центров зеленой люминесценции ( $\lambda_m = 0.514$  мкм), за которые ответственны межузельные атомы серы ( $S_i$ ), в нелегированных и легированных образцах практически одинаковы [3]. Сравнение результатов изохронного отжига этих центров в CdS:Cu (рис. 2,3) с результатами отжига в нелегированных



**Рис. 3.** Зависимость интенсивностей ( $I$ ) полос люминесценции монокристаллов CdS:Cu (1–4) и CdS (5, 6), облученных электронами ( $E = 1.2$  МэВ,  $\Phi = 2 \cdot 10^{17}$  см $^{-2}$ ) от температуры изохронного отжига. Длительность отжига  $\tau = 10$  мин. Температура измерения  $T = 77$  К.  $\lambda_m$ , мкм: 1 — 0.51; 2 — 0.98; 3, 5 — 0.72; 4 — 0.605, 6 — 1.03.

кристаллах (рис. 2 в работе [4]) свидетельствует об одинаковой схеме их протекания. Все эти факты, по-видимому, объясняются, если считать, что атомы Cu в основном взаимодействуют с собственными дефектами в кадмиевой подрешетке монокристаллов CdS. По-другому протекает отжиг центров красной и инфракрасной люминесценции в нелегированных и легированных образцах. Изохронный отжиг облученных нелегированных кристаллов до температуры  $T_a = 150$  °C практически не изменяет интенсивности полос люминесценции  $\lambda_m = 1.03$  и 0.72 мкм (рис. 3, кривые 5 и 6). Аналогичный отжиг облученных CdS:Cu ведет к значительному изменению интенсивностей инфракрасной ( $\lambda_m = 0.98$  мкм) и красной ( $\lambda_m = 0.72$  мкм) полос люминесценции (рис. 2, 3). До температур  $T_a = 80 \div 100$  °C происходит увеличение интенсивности полосы зеленой люминесценции, сопровождаемое синхронным увеличением интенсивности полосы  $\lambda_m = 0.72$  мкм и уменьшением интенсивности полосы  $\lambda_m = 0.98$  мкм (рис. 2, кривые 1–4 и рис. 3, кривые 1–3).

Увеличение интенсивности зеленой полосы люминесценции можно объяснить распадом ассоциированных (связанных) пар Френкеля в серной подрешетке, которые вместе с разделенными парами образуются при электронном облучении монокристаллов CdS и CdS:Cu. Связанные пары Френкеля вследствие взаимного экранирования полей  $V_S^+$  и  $S_i^-$ , по-видимому, не проявляются в излучении, а скорее играют роль "быстрых" безызлучательных центров рекомбинации, о чем свидетельствует увеличение фоточувствительности при отжиге облученных образцов. Наши выводы подтверждаются результатами по исследованию люминесценции монокристал-

лов CdS, легированных редкоземельными ионами  $Yb^{3+}$  и  $Tm^{3+}$  [13]. Появление новых линий и изменение относительных интенсивностей линий, известных для CdS, при  $T_a = 47 \div 107$  °C, интерпретируется как следствие миграции дефектов, возникающих при смещении атомов серы, и связывания их с редкоземельными ионами.

При  $T_a > 40$  °C вследствие распада связанных пар Френкеля в серной подрешетке возникают свободные  $S_i$  и  $V_S$ . Дефекты  $S_i$  ответственны за увеличение интенсивности зеленой полосы люминесценции;  $V_S$  и  $Cu_{Cd}$ , взаимодействуя между собой по типу ( $Cu_{Cd}^- V_S^+ \rightarrow Cu_{Cd}^- V_S^+$ ), образуют центры, ответственные за полосу люминесценции  $\lambda_m = 0.72$  мкм, интенсивность которой увеличивается при отжиге до  $\sim 100$  °C. Уменьшение концентрации  $Cu_{Cd}$  ведет к уменьшению интенсивности излучения  $\lambda_m = 0.98$  мкм (рис. 2, кривые 2–4 и рис. 3, кривые 1–3).

При температурах, больших 100 °C, вследствие увеличения подвижности  $S_i$  и ухода их на различные стоки, которыми могут быть  $V_S$ , скопления дефектов, дислокации и, по-видимому,  $Cu_{Cd}^- V_S^+$ -центры, происходит уменьшение интенсивности зеленой люминесценции (рис. 2 и 3). "Аннигиляция" атомов серы с вакансиями на центрах красной люминесценции  $Cu_{Cd}^- V_S^+ + S_i^- \rightarrow Cu_{Cd}$  ведет к уменьшению интенсивности излучения с  $\lambda_m = 0.72$  мкм и к увеличению интенсивности люминесценции с  $\lambda_m = 0.98$  мкм (рис. 2, кривая 5 и рис. 3, кривые 1–3).

Таким образом, при электронном облучении монокристаллов CdS:Cu атомы Cu в основном взаимодействуют с дефектами в кадмиевой подрешетке, образуя центры  $Cu_{Cd}$ , ответственные за люминесценцию  $\lambda_m = 0.98 \div 1.00$  мкм. При температурах, больших 50 °C, вследствие увеличения подвижности точечных дефектов как в кадмиевой, так и в серной подрешетках CdS:Cu происходит преобразование комплексов дефектов, ответственных за полосы зеленой ( $\lambda_m = 0.514$  мкм), красной ( $\lambda_m = 0.72$  мкм) и инфракрасной ( $\lambda_m = 0.98$  мкм) люминесценции.

## Список литературы

- [1] В.В. Емцев, Т.В. Машовец. *Примеси и точечные дефекты в полупроводниках* (М., Радио и связь, 1981).
- [2] R.O. Chester. *J. Appl. Phys.*, **38**, 1745 (1967).
- [3] Г.Е. Давидюк, Н.С. Богданюк, А.П. Шаварова. *ФТП*, **28**, 2056 (1994).
- [4] Н.С. Богданюк, Г.Е. Давидюк, А.П. Шаварова. *ФТП*, **29**, 201 (1995).
- [5] Н.С. Богданюк, Г.Е. Давидюк, А.П. Шаварова. *ФТП*, **29**, 357 (1995).
- [6] В.А. Kulp. *Phys. Rev.*, **125**, 1865 (1965).
- [7] И.Б. Ермолович, Г.И. Матвиевская, Г.С. Пекарь, М.К. Шейнкман. *Укр. физ. журн.*, **18**, 733 (1973).
- [8] J.E. Ralph. *Phys. St. Sol. (a)*, **53**, 611 (1979).
- [9] А.П. Галушка, Г.Е. Давидюк, В.Т. Мак, В.И. Куц, Н.С. Богданюк. *ФТП*, **9**, 2174 (1975).
- [10] С.С. Остапенко, М.К. Шейнкман, Ю.Н. Эмиров. *ФТП*, **15**, 1747 (1981).

- [11] T. Yoshiie, H. Jwanaga, N. Shibata, M. Ichihara, K. Suzuki, S. Takekchi. *Def. Rad. Effects. Semicond.* [Proc. 11 Int. Conf. (Bristol-London, 1981) p. 443].
- [12] А.М. Гурвич. *Введение в физическую химию кристаллофосфоров* (М., Высш. шк., 1982).
- [13] Дж. Уоткинс. В сб.: *Точечные дефекты в твердых телах* (М., Мир, 1979) с. 221.

*Редактор Л.В. Шаронова*

**Transformation of centers of red and infrared luminescence under electron irradiation and annealing of CdS and CdS : Cu single crystals**

G.E. Davidyuk, N.S. Bogdanyuk, A.P. Shavarova,  
A.A. Fedonyuk

L. Ukrainka Volyn State University,  
263009 Lutsk, the Ukraine