

©1994 г.

ДОЗОВАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ ЗЕЛЕННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА КАДМИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОНАМИ С $E = 1.2$ МэВ

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

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

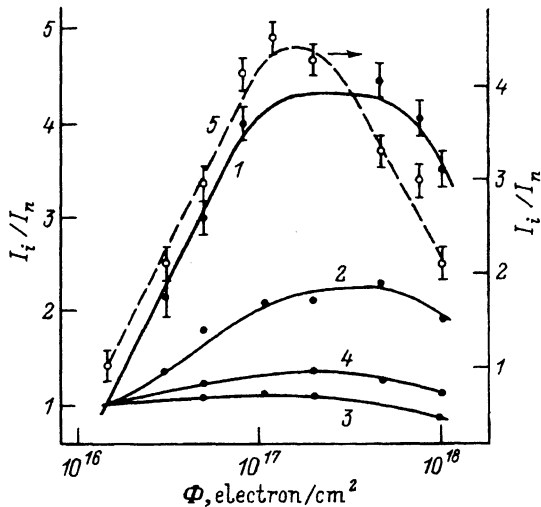
(Получена 12 января 1994 г. Принята к печати 22 февраля 1994 г.)

На основе линейности дозовой зависимости интенсивности зеленой люминесценции ($\lambda_m = 514$ нм при 77 К) на начальных этапах облучения (до дозы $\Phi < 10^{17}$ электрон/см²), наибольшей и одинаковой для нелегированных и легированных Си образцов скорости введения центров зеленой люминесценции, делается вывод об ответственности за эти центры первичных точечных дефектов в подрешетке серы монокристаллов CdS. Анализ дозовых зависимостей интенсивностей других полос люминесценции с $\lambda_m = 600$ нм, $\lambda_m = 720$ нм, $\lambda_m = 1.03$ мкм свидетельствует о сложной природе дефектов, ответственных за эти центры люминесценции. Делается вывод о неподвижности V_{Cd} и V_S при температурах облучения до 273–290 К.

При облучении вводятся быстрые центры рекомбинации, которые при больших дозах $\Phi > 10^{17}$ электрон/см² уменьшают фоточувствительность облучаемых образцов и гасят все полосы люминесценции. Делается предположение об ответственности за эти центры первичных дефектов в подрешетке кадмия монокристаллов CdS.

В монокристаллах CdS давно известны и детально исследованы основные полосы люминесценции — зеленая ($\lambda_m = 514$ нм), оранжевая ($\lambda_m \simeq 600$ –610 нм), красная ($\lambda_m \simeq 720$ –780 нм), две инфракрасные ($\lambda_{m1} = 1.03$ мкм, $\lambda_{m2} = 1.6$ –1.7 мкм), а также полосы в экситонной области спектра 485–490 нм. Однако в литературе нет единого мнения относительно дефектов, ответственных за эти полосы люминесценции. Наиболее противоречивой является информация о механизме зеленой люминесценции и природе соответствующих центров свечения. Одни авторы считают более обоснованной модель изолированного акцептора [1–3], другие — ассоциированных или распределенных донорно-акцепторных пар (ДАП) [4–7], причем роль акцептора во всех этих моделях играет междузельный атом серы (S_i) с

Рис. 1. Зависимость относительных интенсивностей зеленой с $\lambda_m = 514$ нм (1), оранжевой с $\lambda_m = 600$ нм (2), красной с $\lambda_m = 720$ нм (3), инфракрасной с $\lambda_m = 1.03$ мкм (4) люминесценции CdS и зеленой люминесценции с $\lambda_m = 514$ нм (5) монокристаллов CdS:Cu от дозы электронного облучения с энергией $E = 1.2$ МэВ, $T = 77$ К. Зона-зонное возбуждение. I_i, I_n — интенсивности люминесценции облученного и необлученного образцов соответственно.



$E = E_v + (0.14-0.17)$ эВ. Авторы [8] связывают центры зеленого свечения с вакансиями кадмия (V_{Cd}). Дополнительную информацию о природе центров зеленой люминесценции может внести исследование дозовой зависимости интенсивности люминесценции при облучении монокристаллов CdS быстрыми электронами.

В работе использовались специально не легированные и легированные медью монокристаллы CdS. Нелегированные кристаллы были синтезированы под давлением инертного газа из очищенного порошка. Для изучения стехиометрического состава и снятия ростовых напряжений после выращивания монокристаллы термохимически обрабатывались в парах серы. Легирование осуществлялось добавлением определенного количества порошка Cu_2S в загрузку CdS в таком количестве, чтобы концентрация меди в монокристаллах CdS:Cu составляла $N_{Cu} \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Облучение образцов осуществлялось на линейном ускорителе с энергией электронов $E = 1.2$ МэВ при температурах не выше 290 К.

В исследуемых кристаллах CdS при $T = 77$ К наблюдалась зеленая люминесценция с $\lambda_m = 514$ нм, которая возбуждалась только зона-зонным светом ($h\nu > 2.56$ эВ). Спектры зеленой люминесценции и ее возбуждение, а также их поляризационные характеристики в монокристаллах CdS и CdS:Cu как до, так и после облучения оказались одинаковыми. Это свидетельствует о тождественности центров зеленой люминесценции в облученных образцах соответствующим центрам в необлученных кристаллах. Параллельно с исследованием дозовых зависимостей интенсивности и спектров зеленого свечения исследовались аналогичные характеристики оранжевой, красной и первой инфракрасной полос люминесценции, а также дозовые зависимости фототока.

На рис. 1 представлены зависимости относительных интенсивностей зеленой с $\lambda_m = 514$ нм (1), оранжевой с $\lambda_m = 600$ нм (2), красной с $\lambda_m = 720$ нм (3), инфракрасной с $\lambda_m = 1.03$ мкм (4) полос свечения монокристаллов CdS и зеленой люминесценции с $\lambda_m = 514$ нм (5) мо-

нокристаллов CdS:Cu от дозы электронного облучения с $E = 1.2$ МэВ. Из анализа рис. 1 можно сделать следующие выводы:

1) наибольшую скорость введения при электронном облучении имеют центры зеленой люминесценции;

2) при небольших дозах облучения ($\Phi < 10^{17}$ электрон/см²) дозовая зависимость концентрации центров зеленой люминесценции в монокристаллах CdS и CdS:Cu носит линейный характер;

3) одинаковый наклон кривых 1 и 5 свидетельствует об одинаковой скорости введения центров зеленой люминесценции в монокристаллах CdS и CdS:Cu.

Кроме того, отметим, что в исследуемых нами монокристаллах CdS и CdS:Cu до облучения при небольших дозах облучения интенсивность зеленой люминесценции была небольшой по сравнению с интенсивностью других линий люминесценции. Это свидетельствует о незначительной доли рекомбинационного потока через соответствующие центры. Поэтому можно считать, что при небольших уровнях возбуждения, которые имеют место в наших исследованиях, концентрация электронов на центрах зеленой люминесценции практически равна концентрации самих центров и интенсивность зеленой люминесценции пропорциональна концентрации центров люминесценции [9].

В работе [10] было показано, что при одних и тех же дозах и условиях электронного облучения скорость введения дефектов в подрешетке кадмия в монокристаллах CdS:Cu намного больше, чем в CdS. Поэтому равенство скоростей образования центров зеленой люминесценции в специально не легированных и легированных Cu образцах свидетельствует об ответственности за эти центры дефектов в подрешетке серы. Большая скорость введения центров, линейность дозовой зависимости концентрации этих центров при электронном облучении и их изотропность могут быть объяснены, если считать, что за центры зеленой люминесценции ответственны первичные точечные дефекты, образованные электронной радиацией. Роль таких дефектов в подрешетке серы играют межузельные атомы серы (S_i) или распределенные ДАП ($V_S - S_i$).

Поскольку вакансии серы (V_S) образуют мелкие донорные уровни [$E = E_c - (0.03 \div 0.05)$ эВ] [5], которые ионизированы при 77 К, за полосу зеленой люминесценции с $\lambda_m = 514$ нм в наших образцах ответственна рекомбинация свободного электрона с дыркой на отдельных акцепторах S_i или на этих акцепторах, входящих в состав ДАП.

Линейность дозовой зависимости концентрации центров зеленой люминесценции в монокристаллах CdS и CdS:Cu при небольших дозах облучения может быть объяснена на основании кинетики образования и рекомбинации первичных точечных дефектов.

Изменение концентрации $S_i(N_S)$ при облучении может быть представлено уравнением

$$\frac{dN_S}{dT} = L - \sum_j \gamma_{S_j} N_j N_S, \quad (1)$$

где L — темп генерации S_i , т.е. количество атомов, образованных радиацией в единице объема за единицу времени; N_j — концентрация

некоторых j -х стоков для S_i ; γ_{S_j} — вероятность квазихимических реакций между атомами S_i и j -м стоком. Темп генерации L пропорционален интенсивности электронной радиации I (количеству электронов, которые падают на единицу площади поверхности облучаемого образца за единицу времени):

$$L = kI, \quad (2)$$

где k — некоторый коэффициент пропорциональности.

Наиболее вероятными стоками для S_i являются V_S , которые образуются при облучении в одинаковом количестве одновременно с S_i . На начальной стадии облучения ($\Phi < 10^{17}$ электрон/см²) вследствие малости концентраций S_i и V_S можно пренебречь вторым членом формулы (1), при этом, учитывая (2), получим

$$\frac{dN_S}{dT} = kI. \quad (3)$$

Откуда следует

$$N_S = k\Phi, \quad (4)$$

где $\Phi = It$ — доза облучения. Формула (4) хорошо подтверждается экспериментально для центров зеленой люминесценции в наших монокристаллах CdS и CdS:Cu при дозах облучения до $\Phi = 10^{17}$ электрон/см² (рис. 1, кривые 1 и 5).

Нужно отметить, что в случае большой концентрации стоков для S_i в исходных образцах, например нестехиометричных V_S или атомов различных примесей, активно взаимодействующих с S_i , дозовая зависимость концентрации центров зеленой люминесценции будет носить нелинейный характер, что наблюдалось нами в низкоомных монокристаллах CdS, выращенных под повышенным давлением паров атомов кадмия.

С увеличением дозы облучения вследствие накопления S и V_S все большую роль начинает играть второй член уравнения (1), определяющий рекомбинацию пар Френкеля в подрешетке серы. При этом дозовая зависимость интенсивности зеленой люминесценции перестает быть линейной, что наблюдается при $\Phi > 10^{17}$ электрон/см² (рис. 1, кривые 1 и 5). Уменьшение интенсивности зеленой люминесценции при $\Phi > (2 \div 4) \cdot 10^{17}$ электрон/см² можно объяснить увеличением роли быстрым, так называемых безызлучательных S -центров рекомбинации, которые также вводятся при электронном облучении. При больших дозах облучения увеличение концентрации S -центров рекомбинации ведет к перераспределению значительной части рекомбинационного потока через эти центры, вследствие чего уменьшается фоточувствительность (рис. 2) и интенсивность всех полос люминесценции облучаемых образцов (рис. 1). Как следует из рис. 1 (кривые 1 и 5), уменьшение интенсивности зеленой люминесценции в монокристаллах CdS:Cu наступает при меньших дозах и более значительно, чем в специально не легированных образцах. Это может свидетельствовать о большей скорости введения S -центров в монокристаллах CdS:Cu по сравнению с образцами CdS. Дозовые зависимости интенсивностей всех других полос люминесценции в монокристаллах CdS нелинейные и носят слож-

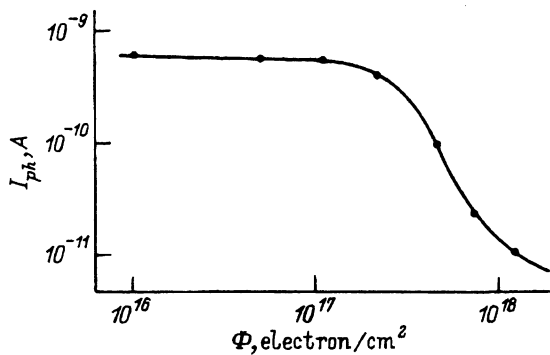


Рис. 2. Зависимость фототока монокристаллов CdS при 77 К от дозы электронного облучения с энергией $E = 1.2$ МэВ.

ный характер, что свидетельствует о сложной природе комплексов, ответственных за эти полосы.

Малое изменение интенсивности красной люминесценции с $\lambda_m = 720$ нм при увеличении дозы облучения (рис. 1, кривая 3), по-видимому, объясняется тем, что за центр красной люминесценции, как предполагают многие авторы, ответственны ДАП, состоящие из V_{Cd} и V_S . Действительно, поскольку при температурах облучения в наших экспериментах ($\sim 273-290$ К) V_S и V_{Cd} неподвижны [11], образование комплекса, ответственного за красную люминесценцию, маловероятно. Небольшое увеличение и нелинейность дозовой зависимости интенсивности оранжевой люминесценции ($\lambda_m = 600$ нм) (рис. 1, кривая 2) объясняется сложностью комплекса, ответственного за эту люминесценцию, который образуется как вторичный дефект при облучении. Поскольку при наших условиях электронного облучения вакансии неподвижны, подвижными точечными дефектами, введенными радиацией, которые могут вступать в квазихимические реакции с другими дефектами, являются межузельные атомы. В литературе центры оранжевой люминесценции связывают с комплексами, в состав которых входят Cd_i .

Как известно [9], r -центры медленной рекомбинации, которые ответственны за полосу люминесценции с $\lambda_m = 1.03$ мкм, связаны с V_{Cd} . Интенсивность настоящей полосы люминесценции практически не меняется с облучением специально не легированных монокристаллов CdS (рис. 1, кривая 4). Такой результат можно объяснить, если предположить, что V_{Cd} и Cd_i , которые вводятся при облучении в одинаковых концентрациях, активно рекомбинируют или образуют ДАП. В работе [12] было показано, что донорно-акцепторные пары в подрешетке кадмия уменьшают фоточувствительность монокристаллов CdS, возможно с ними связаны быстрые центры рекомбинации, которые образуются при электронном облучении исследуемых нами образцов.

Таким образом, исследования дозовой зависимости интенсивности различных полос люминесценции монокристаллов сульфида кадмия показывает, что за центры зеленой люминесценции ответственны первичные дефекты в подрешетке серы, тогда как за другие полосы люминесценции ответственны комплексы дефектов. При облучении вводятся быстрые центры рекомбинации, возможно связанные с первичными дефектами в подрешетке кадмия, которые при больших дозах облучения

уменьшают фоточувствительность кристаллов CdS и гасят люминесценцию.

Список литературы

- [1] В.А. Купр, Р.Н. Kelley. J. Appl. Phys., **31**, 1957 (1960).
- [2] Н.М. Кролевец, Н.Е. Корсунская, Т.А. Торчинская, Н.С. Халимова. ФТТ, **13**, 1824 (1979).
- [3] В.В. Дякин, Н.Е. Корсунская, И.В. Маркевич, Т.В. Торчинская, М.К. Шейнкман. ФТП, **11**, 576 (1977).
- [4] М.К. Шейнкман, А.В. Любченко, Е.А. Сальков, В.Ф. Гринь. ФТП, **9**, 1507 (1975).
- [5] И.Б. Ермолович, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. ФТП, **2**, 1639 (1968).
- [6] Р.Е. Холстед. *Физика и химия соединений A^{II}B^{VI}* (М., 1970) с. 319.
- [7] O. Goede, E. Gutsche. Phys. St. Sol., **17**, 911 (1966).
- [8] А.Н. Георгобиани, А.Н. Грузницев, И.М. Тигиняну. Изв. АН СССР. Сер. физ., **49**, 1899 (1985).
- [9] В.Е. Лакшарев, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. *Неравновесные процессы в фотопроводниках* (Киев, 1981).
- [10] А.П. Галушка, Г.Е. Давидюк, В.Т. Мак, В.И. Куц, Н.С. Богданюк. Изв. вузов. Физика, № 10. **128** (1977).
- [11] G.D. Watkins. *Technical information series. General elektrick Research and development center. Schenectaly* (N.Y. September, 1970) p. 151.
- [12] Н.Б. Корсунская, И.В. Маркевич, М.К. Шейнкман. *Радиационные дефекты в полупроводниках* (Минск, 1972) с. 184.

Редактор В.В. Чалдышев
