

УДК 537.311.33

©1993

УДАРНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ЦЕНТРОВ СВЕЧЕНИЯ ПРИ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ ОЖЕ-РЕКОМБИНАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ В КРИСТАЛЛАХ БРОМИСТОГО КАДМИЯ

В.Д.Бондар, А.Б.Лыскович И.В.Маркеевич, М.К.Шейнхман

Установлено, что в кристаллах бромистого кадмия наряду с люминесценцией при 560 нм, возбуждаемой в области собственного поглощения, наблюдается излучение при 490 нм, которое возбуждается в прикраевой полосе 273 нм посредством передачи энергии к центрам свечения и в области 335–370 нм резонансно. На основании исследования фотопроводимости в области 273 и 335–370 нм и ее температурного гашения совместно с фотолюминесценцией при 490 нм установлено, что при облучении в полосе 273 нм происходит Оже-возбуждение центров свечения при 490 нм. Возбуждение в полосе 273 нм соответствует возбуждению электрона с акцептора 0.44 эВ с передачей энергии возбуждения электрону на центре свечения и выбросом электрона в зону проводимости, что обуславливает возникновение фототока. Синхронное термическое гашение фотопроводимости и люминесценции при $T > 190$ К с одинаковой энергией активации гашения, равной 0.40–0.44 эВ, связано с гашением Оже-возбуждения вследствие термической активации акцептора.

Кристаллы слоистой структуры гомологического ряда CdX_2 , где $X=Cl, Br, I$, характеризуются рядом особенностей, одной из которых является наличие полосы поглощения, возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) и фотопроводимости (ФП) в длинноволновой области спектра, отстоящей от края поглощения на энергетическое расстояние 0.2–0.5 эВ. Эти полосы расположены при 384 нм в CdI_2 , 273 нм в $CdBr_2 - I$ и 246 нм в $CdCl_2$. Их свойства изучались рядом авторов [1–8].

В работе [1] предложена модель, согласно которой в кристаллах галлоидных соединений кадмия эти полосы имеют одинаковую природу и обусловлены особенностями слоистой структуры кристаллов CdX_2 . Полоса при 384 нм в CdI_2 изучалась в работах [2,3], где отмечалось, что она связана с линейными дефектами кристалла. В дальнейших исследованиях [4] установлено, что механизм рекомбинации в полосе 384 нм в CdI_2 обусловлен безызлучательными переходами в донорно-акцепторных парах, сопровождающимися ударным Оже-возбуждением центров свечения (ЦС) при 640 нм. Полоса 246 нм в $CdCl_2$ проявляется в поглощении активированных кристаллов независимо от вида вводимой примеси. На основании этого можно считать, что она, как и полоса при 384 нм в CdI_2 , обусловлена дефектами структуры кристаллов. В кристаллах $CdBr_2 - I$ была обнаружена [6–8] интенсивная полоса поглощения и возбуждения фотолюминесценции за длинноволновым краем собственного поглощения при 273 нм и установлено, что люминесценция этих кристаллов независимо от области возбуждения наблюдается при 490 нм. Эта полоса воз-

буждения и соответствующее ей излучение в CdBr_2 интерпретируются авторами [7,8] как возбуждение и аннигиляция экситонов, локализованных около примесных ионов иода.

Необходимо заметить, что в этих работах наблюдается и рассматривается в форме элементарной лишь одна полоса люминесценции: в кристаллах CdBr_2 — полоса 560 нм, а в кристаллах $\text{CdBr}_2 - \text{I}$ полоса 490 нм. Нами изучен механизм рекомбинации в кристаллах CdBr_2 и установлено, что при возбуждении в прикраевой полосе 273 нм в этих кристаллах подобно тому, как и в CdI_2 [4], реализуется механизм ударного возбуждения центров свечения с $\lambda_{\text{изл}} = 490$ нм при безызлучательной Оже-рекомбинации носителей на локальных центрах, обуславливающих полосу 273 нм. Теоретическое обоснование такого ударного возбуждения центров при безызлучательной Оже-рекомбинации, связанных на различных центрах носителей, описано в работах [9,10] и экспериментально подтверждено в [4,11–13].

1. Экспериментальная методика

Экспериментальные исследования проведены на кристаллах, выращенных методом Стокбаргера в вакууме. Сырье для выращивания подвергалось глубокой очистке, включающей в себя перекристаллизацию водного раствора, фильтрацию расплава и 45-кратную зонную плавку [14]. Методом спектрального анализа примеси в выращенных кристаллах не обнаружены. Кроме того, специально проведенный химический анализ на содержание примесей иода, который является существенным для бромида кадмия ввиду значительного влияния на оптико-люминесцентные свойства [6–8], показал его отсутствие в пределах чувствительности метода (10^{-17} мол. %). Подтверждением высокой степени чистоты и совершенства исследуемых кристаллов является наличие в них при 4.2 К собственной люминесценции в области 380 нм [15] при рентгеновском возбуждении, которая не проявляется в недостаточно чистых кристаллах. Спектры возбуждения фотопроводимости и люминесценции исследовались при одинаковом количестве падающих квантов света с энергетическим разрешением не хуже 0.02 эВ. Температурно-зависимые исследования ФП и ФЛ проводились при учете температурного сдвига соответствующих полос возбуждения, края поглощения и влияния пиков термостимулированного тока и термолюминесценции.

2. Результаты экспериментов

Спектры фотопроводимости (рис. 1, кривая 1) и фотовозбуждения ФЛ (кривые 2,3) кристаллов CdBr_2 характеризуются двумя активными областями: область собственного поглощения $\lambda_{\text{изл}} \leq 260$ нм и область прикраевого поглощения и возбуждения при 273 нм. Интенсивность возбуждения ФЛ в полосе 273 нм зависит от ориентации кристаллов CdBr_2 : при возбуждении перпендикулярно оси кристалла (кривая 3) ее интенсивность примерно в 7 раз больше по сравнению с возбуждением вдоль оси кристалла (кривая 2) и является соизмеримой с интенсивностью возбуждения ФЛ в области собственного поглощения.

Такая зависимость от ориентации позволяет считать, что данная полоса обусловлена анизотропными дефектами структуры. Областям воз-

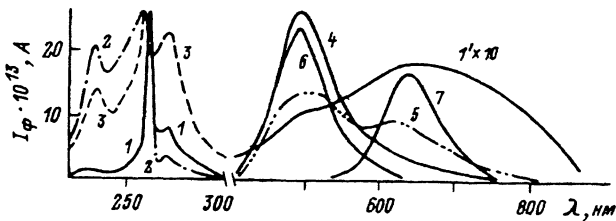


Рис. 1. Спектры возбуждения фотопроводимости (1), примесного фототока (1') и фотолюминесценции с $\lambda_{изл} = 490$ нм (2,3) кристалла $CdBr_2$ при возбуждении скола (1,2) и среза кристалла (3), спектр люминесценции при возбуждении в полосе 273 нм при 80 (4) и 240 К (5) и при возбуждении в области 337.1, 365 нм (6), спектральный состав пиков ТСЛ при температурах выше 180 К (7).

буждения при 260 и 273 нм соответствуют два различных спектра люминесценции. В области собственного поглощения возбуждается ФЛ при 560 нм и полушириной 0.5 эВ, которая при температуре выше 90 К гасится с энергией активации гашения 0.06 эВ и связывается либо с излучением релаксированных экситонов [8], либо с излучательной рекомбинацией в донорно-акцепторных парах [16]. При возбуждении кристалла $CdBr_2$ в полосе 273 нм наблюдается ФЛ с максимумом в области 490 нм (рис. 1, кривая 4) и положение ее максимума практически не зависит от изменения температуры. Эта же полоса ФЛ наблюдается в спектральном составе пиков термолюминесценции при температуре 80–180 К. При повышении температуры наряду с полосой ФЛ при 490 нм при температуре выше 180 К проявляется полоса 640 нм (рис. 1, кривая 5), которая также наблюдается в спектральном составе пиков термостимулированной люминесценции при $T > 180$ К (рис. 1, кривая 7). Важно отметить, что люминесценция при 490 нм в $CdBr_2$ может возбуждаться светом из области «прозрачности» кристалла (рис. 1, кривая 6). Для этой цели нами использовалось возбуждение излучением азотного лазера ($\lambda = 337.1$ нм) и линией 365 нм ртутной лампы ДРШ-250. Используемое возбуждение не может перекрываться с полосой 273 нм, поэтому оно не является возбуждением последних центров и, по-видимому, обусловлено резонансным возбуждением центров свечения при 490 нм. В примесной области спектра кристалла $CdBr_2$ возбуждается примесная фотопроводимость (рис. 1, кривая 1') и ее возбуждение соответствует области излучательной рекомбинации центров свечения 490 и 640 нм.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что в кристаллах $CdBr_2$ наблюдаются три полосы излучательной рекомбинации: полоса 560 нм при собственном возбуждении и полосы 490 и 640 нм при возбуждении в полосе 273 нм. Проявление последних полос в спектральном составе термолюминесценции и в примесной фотопроводимости позволяет считать, что они обусловлены локальными уровнями в запрещенной зоне кристалла.

Температурные зависимости ФЛ и ФП кристаллов $CdBr_2$, возбуждаемых в полосе 273 нм, представлены на рис. 2. Отсюда видно, что при $T > 190$ К фотопроводимость (кривая 2) и фотолюминесценция при 490 нм (кривые 1,3) синхронно гасятся с энергией 0.44 и 0.4 эВ соответственно. При резонансном возбуждении энергия активации гашения ФЛ при 490 нм значительно выше.

3. Обсуждение результатов

Для установления механизма рекомбинации в полосе 273 нм рассмотрим наиболее существенные модели. Авторами [7,8] механизм поглощения в полосе 273 нм и излучения при 490 нм интерпретируется соответственно как возбуждение и аннигиляция экситонов, локализованных на примеси иода. При такой интерпретации возникновение фотопроводимости при возбуждении в полосе 273 нм можно объяснить лишь термическим распадом (диссоциацией) экситонов на свободные электроны и дырки. Одновременное существование ФП и ФЛ в области 490 нм при возбуждении в полосе 273 нм при 80 К позволяет считать, что уже при этой температуре происходит процесс термической диссоциации экситонов. Однако тогда при $T > 80$ К должно происходить гашение ФЛ в области 490 нм, что не наблюдается экспериментально вплоть до температур $T > 190$ К (рис. 2, кривая 1). Если гашение ФЛ, наблюдаемое при $T > 190$ К, обусловлено термической диссоциацией экситонов, то при этом должно происходить возрастание фотопроводимости, а не гашение, наблюдаемое в действительности (рис. 2, кривая 2).

Таким образом, полученные нами экспериментальные данные указывают на то, что процессы, обуславливающие возбуждение ФП и ФЛ в полосе 273 нм, нельзя объяснить при помощи электронных переходов в одном центре. Действительно, из того факта, что полоса ФЛ при 490 нм возбуждается в другой спектральной области (330–370 нм) без участия полосы 273 нм следует, что полосы 273 и 490 нм принадлежат различным центрам. Это значит, что существует процесс передачи энергии возбуждения от центра, ответственного за поглощение в полосе 273 нм, к центрам свечения, обуславливающим ФЛ в области 490 нм. Наличие ФП в полосе 273 нм свидетельствует, что при такой передаче энергии возникают свободные электроны в зоне проводимости. Наиболее вероятным механизмом передачи энергии может быть Оже-взаимодействие центра (А), ответственного за полосу поглощения при 273 нм, с центром свечения (ПС-1) (рис. 2, вставка). Здесь переход 2 зона проводимости—акцептор соответствует возбуждению в полосе 273 нм с передачей посредством Оже-процесса энергии электрону на центре свечения и выбросом горя-

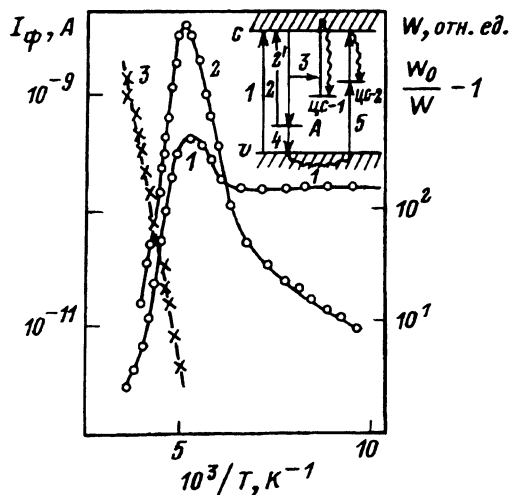


Рис. 2. Температурные зависимости фотолюминесценции W_{λ} с $\lambda_{\text{макс}} = 490$ нм (1), фотопроводимости I_{ϕ} (2) и зависимости ФЛ в координатах $\lg(W/W_0 - 1) = f(1/T)$ (3) кристалла CdBr_2 при возбуждении в полосе 273 нм. На вставке — схема электронных переходов. А — центр безызлучательной Оже-рекомбинации; ПС-1 — центр свечения с $\lambda_{\text{изл}} = 490$ нм; ПС-2 — центр свечения с $\lambda_{\text{изл}} = 640$ нм; 1 — зона-зонное возбуждение; 2 — возбуждение акцептора (А), соответствующего прикраевой полосе 273 нм; 3 — Оже-возбуждение ПС-1; 4 — термическое гашение возбуждающих переходов 2 и 3; 5 — перелocalизация дырок на ПС-2.

чего носителя в зону проводимости (переход Z), что обуславливает появление фототока. Обратный переход электрона на центр свечения (переход Z') обуславливает ФЛ в области 490 нм. Из приведенной схемы следует, что при повышении температуры интенсивность ФЛ в области 490 нм не будет изменяться вплоть до температуры термической активации акцептора и во всем этом температурном интервале будет наблюдаться фотопроводимость. Термическое освобождение дырок с акцептора в валентную зону приводит к гашению как люминесценции, так и фототока с примерно одинаковой энергией активации гашения 0.40–0.44 эВ. Следовательно, механизм гашения ФЛ при 490 нм происходит вследствие гашения возбуждения. Термическое освобождение дырок с акцептора в валентную зону, которое происходит при этом, сопровождается их захватом из валентной зоны на центры ЦС-2, вследствие чего разгорается люминесценция при 640 нм (рис. 1, кривая 5). Из схемы электронных переходов (рис. 2, вставка) следует, что сумма энергии, соответствующей переходу в полосу 273 нм (зона проводимости—акцептор), равной 4.57 эВ, и энергии гашения ФЛ и ФП, соответствующей переходу акцептор–валентная зона, равной 0.44 эВ, должна дать величину ширины запрещенной зоны CdVg_2 . Полученное при этом значение $E_g = 5.01$ эВ совпадает со значением ширины запрещенной зоны, определенной в работе [17] $E_g = 5.03$ эВ, что также согласуется с предложенной моделью.

Список литературы

- [1] Лыскович А.Б. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1979. Т. 43. № 6. С. 1106–1111.
- [2] Лыскович А.Б., Болеста И.М., Глосковская Н.К. // УФЖ. 1975. Т. 20. № 6. С. 912–915.
- [3] Лыскович А.Б., Болеста И.М., Глосковская Н.К. // УФЖ. 1976. Т. 21. № 9. С. 1442–1445.
- [4] Бондар В.Д., Кушнир О.Б., Лыскович А.Б., Маркевич И.В., Шейнкман М.К. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 11. С. 3479–3481.
- [5] Mastumoto H., Nakamura Y. // Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 1972. V. 50. N 1. P. 8–19.
- [6] Лыскович А.Б., Жеребецкий С.К., Чорний З.П., Пенцак Г.М. // УФЖ. 1970. Т. 15. № 4. С. 606–612.
- [7] Довгий Я.О., Билый Я.М., Козак А.М. // Письма в ЖЭТФ. 1976. Т. 24. № 7. С. 414–417.
- [8] Nakagawa H., Hayshik K., Matsumoto H. // Met. Fac. Eng. Fukui Univ. 1978. V. 26. N 1. P. 29–47.
- [9] Толпыго Е.И., Толпыго К.Б., Шейнкман М.К. // ФТТ. 1965. Т. 7. № 6. С. 1790–1794.
- [10] Толпыго Е.И., Толпыго К.Б., Шейнкман М.К. // ФТП. 1974. Т. 8. № 3. С. 503–513.
- [11] Дякин В.В., Сальков Е.А., Хвостов В.А., Шейнкман М.К. // ФТП. 1976. Т. 10. № 12. С. 2288–2292.
- [12] Корсунская Н.Е., Маркевич И.В., Торчинская Т.В., Шейнкман М.К. // ФТП. 1977. Т. 11. № 12. С. 2346–2350.
- [13] Корсунская Н.Е., Маркевич И.В., Торчинская Т.В., Шейнкман М.К. // Радиотехника и электроника (Москва). 1979. Т. 24. № 4. С. 829–833.
- [14] Лыскович А.Б., Бондарь В.Д., Гаевский В.Г., Савчак Е.А. // Матер. I Всес. конф. «Состояние и перспективы развития методов получения искусственных монокристаллов». Харьков, 1979. С. 76.
- [15] Панасюк М.Р. // Физическая электроника. Респ. межвед. науч.-техн. сборник. Львов: Вища школа, 1983. В. 26. С. 79–82.
- [16] Лыскович А.Б., Шейнкман М.К., Бондарь В.Д., Кушнир О.Б. // Матер. XXVII Всес. совещ. по люминесценции. Рига, 1980. С. 94.
- [17] Билый Я.-И.М. // Автореф. канд. дис. Львов, 1980.

Львовский государственный
университет им.И.Франко

Поступило в Редакцию
9 февраля 1993 г.