

©1995 г.

ОТЖИГ ЦЕНТРОВ ЗЕЛЕННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

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

Волынский государственный университет им. Леси Украинки,
263009, Луцк, Украина
(Получена 23 февраля 1994 г. Принята к печати 25 марта 1994 г.)

Электронное облучение высокоомных, специально не легированных монокристаллов CdS (при 290 К) с энергией электронов $e = 1.2$ МэВ и дозой $\Phi = 2.4 \times 10^{17}$ см⁻² ведет к увеличению (в 5–7 раз) интенсивности зеленой люминесценции с максимумом излучения при $\lambda_m = 514$ нм ($T = 77$ К). При отжиге облученных образцов ($t_{\text{ann}} > 100$ °С) происходит трансформация изотропных центров зеленой люминесценции в термостабильные анизотропные центры зеленой люминесценции с максимумом излучения при $\lambda_m = 522$ нм. Вместе с трансформацией центров зеленой люминесценции при $t_{\text{ann}} > 120$ °С образуются центры новой люминесценции с $\lambda_m = 537$ нм, которая достигает максимальной интенсивности при $t_{\text{ann}} = 150$ °С и полностью отжигается при $t_{\text{ann}} = 200$ – 220 °С. Исследовалось влияние электронной радиации на центры зеленой люминесценции в низкоомных монокристаллах CdS:Cd. На основании результатов исследований предлагается модель центров зеленой люминесценции в монокристаллах CdS:Cd и в облученных электронами и отожженных образцах CdS. За центры зеленой люминесценции с $\lambda_m = 522$ – 524 нм отвечает тример, в состав которого входит пара Френкеля в подрешетке серы монокристалла CdS и межузельный атом кадмия.

Образованию центров люминесценции в монокристаллах CdS при электронном облучении посвящен целый ряд работ, например [1,2]. Но в этих работах не уделялось внимания изучению отжига радиационных дефектов, ответственных за центры люминесценции.

В настоящей работе исследовалось влияние облучения электронами на краевую зеленую люминесценцию монокристаллов CdS и CdS:Cd, а также отжиг и преобразование дефектов, ответственных за эту люминесценцию. Используемые в работе специально не легированные высокоомные монокристаллы CdS выращивались из расплава под давлением инертного газа. Для улучшения стехиометрического состава и снятия ростовых напряжений выращенные кристаллы термохимически обрабатывались в парах серы. Использовались также низкоомные монокристаллы CdS:Cd, выращенные при повышенном давлении паров кадмия.

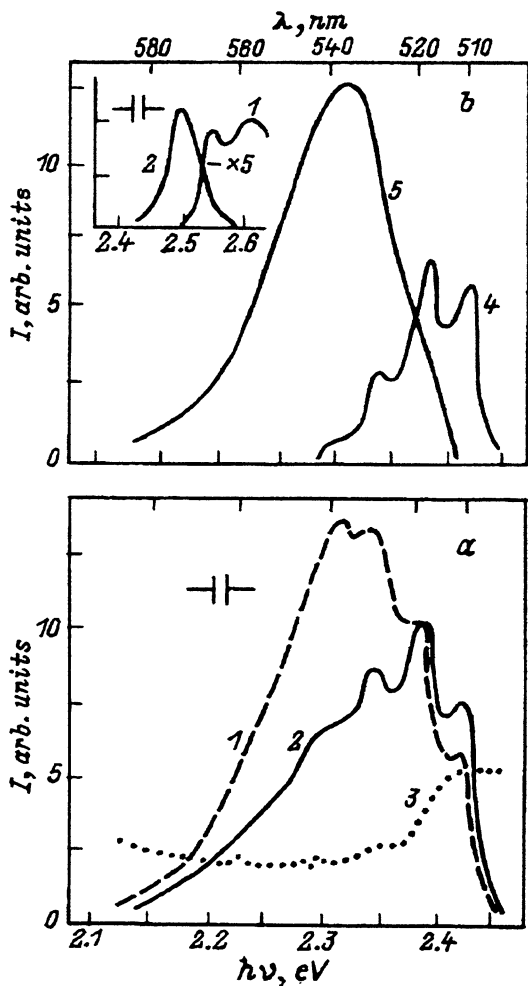


Рис. 1. а — спектры люминесценции монокристаллов CdS ($T = 77$ K), облученных электронами с $E = 1.2$ МэВ и дозой $\Phi = 2 \cdot 10^{17}$ см $^{-2}$ после отжига при 150 (1) и 175 °С (2). 3 — результат анализа спектров 1 и 2 методом Аленцева-Фока. б — результат разложения спектра 1 на составляющие полосы 4 и 5. На вставке — спектры возбуждения зеленой люминесценции до (1) и после отжига (2) образца при 220 °С.

Облучение образцов осуществлялось на линейном ускорителе с энергией электронов $E = 1.2$ МэВ при температурах, которые не превышали 273–290 K.

В исследуемых высокоомных монокристаллах CdS как до, так и после облучения наблюдалась (при 77 K) обычная полоса зеленой люминесценции с максимумом интенсивности при $\lambda_m = 514$ нм и четкими фоновыми повторениями, подобная той, которая описана для изолирующих кристаллов в [3]. Люминесценция возбуждалась только в области зона-зонных переходов, хотя спектр возбуждения имел сложную структуру (рис. 1, б; см. вставку, кривая 1).

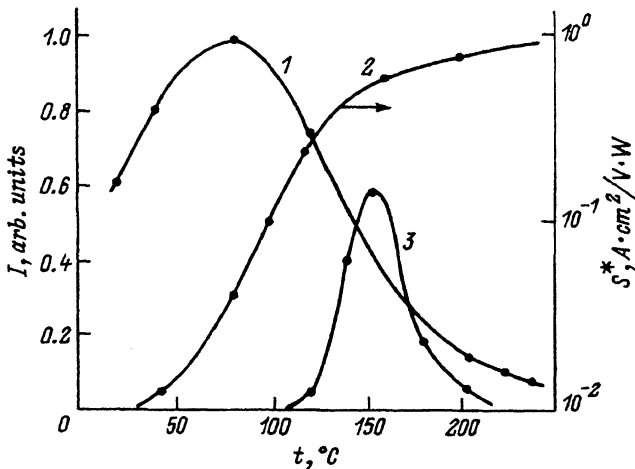


Рис. 2. Изохронный отжиг интенсивности бесфононного максимума зеленой люминесценции, которому соответствует $\lambda_m = 514$ нм (1), фоточувствительности (2), интенсивности люминесценции с $\lambda_m = 537$ нм (3) в облученных электронами с $E = 1.2$ МэВ и дозой $\Phi = 2.4 \cdot 10^{17}$ см⁻² монокристаллах CdS.

Облучение электронами, не изменяя формы спектров люминесценции и спектров возбуждения, вело к увеличению интенсивности зеленой люминесценции в 5–7 раз при дозе облучения $\Phi = 2 \cdot 10^{17}$ см⁻². Эти результаты свидетельствуют об образовании при облучении центров зеленой люминесценции, тождественных тем, которые существуют в необлученных образцах. Такими центрами могут быть точечные дефекты или распределенные ДА пары. Большинство авторов [3–7] считают ответственными за центры зеленой люминесценции так называемые «зеленые» акцепторы или ДА пары. Роль акцепторов в этих дефектах играют межузельные атомы серы (S_i) с $E = E_v + (0.14 \div 0.17)$ эВ, а роль донора могут играть различные примеси с мелкими энергетическими уровнями.

На рис. 2 представлены результаты изохронного отжига интенсивности бесфононного максимума зеленой люминесценции, которому соответствует $\lambda_m = 514$ нм (1), фоточувствительности (2) и интенсивности люминесценции с $\lambda_m = 537$ нм (3) в облученных электронами $E = 1.2$ МэВ, $\Phi = 2.4 \cdot 10^{17}$ см⁻² монокристаллах CdS. Время отжига при каждой температуре составляло 15 мин. Интенсивности люминесценций и фоточувствительность отожженных образцов измерялись при $T = 77$ К. Как видно из рис. 2 (кривая 1), при температурах отжига до $t_{\text{ann}} = 80^\circ\text{C}$ происходит увеличение интенсивности зеленой люминесценции без изменения формы спектров излучения и возбуждения. Это можно объяснить отжигом быстрых безызлучательных центров рекомбинации, которые также образуются при электронном облучении. Такой вывод подтверждается тем, что при отжиге облученных образцов увеличивается их фоточувствительность (рис. 2, кривая 2) и интенсивности всех других полос люминесценции, которые наблюдались в исследуемых кристаллах. Уменьшение интенсивности зеленой люминесценции при температурах отжига, более $80\text{--}100^\circ\text{C}$, объясняется уменьшением концентрации центров этой люминесценции (поскольку

при этих температурах продолжается отжиг быстрых центров рекомбинации и увеличение фоточувствительности отжигаемых образцов) (рис. 2, кривые 1 и 2). При $t_{\text{ann}} \approx 120^\circ\text{C}$ начинается сложное преобразование спектра зеленой люминесценции, которое заканчивается при $t_{\text{ann}} \approx 200^\circ\text{C}$. На рис. 1, а представлены спектры люминесценции после отжига при $t_{\text{ann}} = 150^\circ\text{C}$ (1) и $t_{\text{ann}} = 175^\circ\text{C}$ (2). Для анализа этих спектров использован метод Аленцева-Фока [8]. Кривая 3 (рис. 1, а) представляет результат анализа спектров (1) и (2), выполненного по этому методу. Наличие горизонтальных участков на кривой 3 свидетельствует о том, что спектр люминесценции состоит из двух различных перекрывающихся полос. Выполненное по методу Аленцева-Фока разделение спектра 1 (рис. 1, а) на составляющие дало возможность выделить эти полосы люминесценции (рис. 1, в, кривые 4 и 5). Первая полоса подобна той зеленой люминесценции, которая наблюдалась в высокоомных необлученных и облученных образцах (описана в начале работы) с тем самым положением бесфонного максимума ($\lambda_m = 514$ нм), но в этой полосе (в дальнейшем именуемой длинноволновой) максимум излучения практически находится в месте первого фоновного повторения $\lambda_m = 522 - 523$ нм ($h\nu_m = 2.375$ эВ) (рис. 1, в, кривая 4). Вторая полоса представляет собой кривую с максимумом излучения при $\lambda_m = 537$ нм ($h\nu_m = 2.31$ эВ) (рис. 1, в, кривая 5). Эта полоса появляется при $t_{\text{ann}} \gtrsim 120^\circ\text{C}$, достигает максимального значения при $t_{\text{ann}} \approx 150^\circ\text{C}$, а при дальнейшем увеличении температуры отжига уменьшается и исчезает при $t_{\text{ann}} = 200-220^\circ\text{C}$ (рис. 2, кривая 3). Таким образом, отжиг центров зеленой люминесценции, если вычсть полосу с $\lambda_m = 537$ нм, происходит по следующей схеме (рис. 2, кривая 1). С увеличением температуры отжига ($t_{\text{ann}} \gtrsim 80-100^\circ\text{C}$) уменьшается интенсивность зеленой люминесценции и происходит ее трансформация в длинноволновую зеленую люминесценцию, интенсивность которой выходит на насыщение при $t_{\text{ann}} = 220-240^\circ\text{C}$. При этом также трансформируются и спектры возбуждения люминесценции, которые представлены на вставке рис. 1, кривые 1 и 2. После отжига при $t_{\text{ann}} = 220-240^\circ\text{C}$, когда существует только одна длинноволновая зеленая люминесценция, максимум возбуждения лежит в примесной области $\lambda_{\text{ex}} = 494$ нм ($h\nu_{\text{ex}} = 2.51$ эВ) (рис. 1, вставка, кривая 2).

Полосы люминесценции, подобные тем, которые появлялись в наших облученных кристаллах при отжиге, наблюдались только в легированных литием монокристаллах CdS [9,10]. Их связывали с атомами Li, которые могут играть роль как доноров, так и акцепторов и легко образуют ассоциаты с другими дефектами. Анализ используемых в работе монокристаллов CdS на ионном масспектрометре не обнаружил следов Li. Поэтому можно считать, что длинноволновая зеленая люминесценция и полоса с $\lambda_m = 537$ нм связаны с комплексами, образованными при отжиге из собственных точечных дефектов, введенных электронной радиацией. При $t_{\text{ann}} > 100^\circ\text{C}$ подвижными точечными дефектами, которые могут вступать в квазихимические реакции и образовывать комплексы между собой и другими дефектами решетки, являются Cd_i , S_i [11] и, возможно, V_{Cd} , энергия миграции которой согласно [12], равна 0.8 эВ. Вакансия серы (V_{S}), по оценкам авторов [11,13], диффундирует по решетке при $t > 250-300^\circ\text{C}$ с энергией активации

диффузии, равной ~ 1.3 эВ. В электронно-облученных монокристаллах ZnSe методом ЭПР [11] было показано, что вакансии цинка, которая становится подвижной при $t \gtrsim 100^\circ\text{C}$, образует в этой температурной области комплексы с различными донорами, которые отжигаются при $t > 200^\circ\text{C}$. Возможно, центры люминесценции с $\lambda_m = 537$ нм, которые образуются в облученном CdS при $t_{\text{ann}} \gtrsim 120^\circ\text{C}$ (рис. 2, кривая 3) и отжигаются при $t_{\text{ann}} > 150^\circ\text{C}$, так же, как и в ZnSe, связаны с комплексами, состоящими из вакансий катиона и неконтролируемых донорных примесей или дефектов. Образование и отжиг этих комплексов не влияет на характер отжига и трансформацию центров зеленой люминесценции (рис. 2, кривые 1 и 3), что может свидетельствовать о различной природе точечных дефектов, ответственных за центры зеленой люминесценции и комплексы, дающие полосу люминесценции с $\lambda_m = 537$ нм.

Анализ излучения центров длинноволновой зеленой люминесценции методом поляризационных диаграмм по методике [14] показал, что эти центры в отличие от изотропных центров зеленой люминесценции оптически анизотропны.

Поскольку при $t_{\text{ann}} > 1000^\circ\text{C}$ согласно сделанному ранее предположению, V_{Cd} ответственны за люминесценцию с $\lambda_m = 537$ нм, а S_i ответственны за центры зеленой люминесценции, единственными подвижными точечными дефектами, которые могут приводить к преобразованию центров зеленой люминесценции в центры длинноволновой зеленой люминесценции, являются межузельные атомы кадмия (Cd_i). Поэтому мы предполагаем, что за длинноволновую зеленую люминесценцию ответственны комплексы, образующиеся при взаимодействии обычных центров зеленой люминесценции с Cd_i .

В таком случае следует надеяться на появление центров, подобных длинноволновым центрам в низкоомных монокристаллах CdS, с повышенной концентрацией Cd_i . На рис. 3 показан типичный спектр (при 77 К) низкоомных, специально не легированных монокристаллов CdS:Cd, выращенных при повышенном давлении паров кадмия. Как известно [15], в таких образцах образуется высокая концентрация Cd_i , о чем свидетельствует наличие в наших кристаллах CdS:Cd при $T = 4.2$ К наиболее интенсивной экситонной линии люминесценции $I_2(\lambda_m = 4896)$ Å, связанной с этими атомами. Электронное облучение монокристаллов CdS:Cd с $E = 1.2$ МэВ и дозой $\Phi = 2 \cdot 10^{17}$ см⁻² показало, что интенсивность зеленой люминесценции после облучения увеличивается на 30–50 % без изменения формы спектров излучения и возбуждения люминесценции. Это свидетельствует о том, что введенные облучением центры люминесценции не отличаются от центров, существующих в необлученных образцах. Спектры зеленой люминесценции в необлученных и облученных монокристаллах CdS:Cd подобны спектрам длинноволновой зеленой люминесценции, которые возникают при отжиге облученных высокоомных образцов CdS. В обоих спектрах одинаково положение коротковолнового бесфонного максимума ($\lambda_m = 514$ нм), тождественны спектры возбуждения люминесценции и практически одинаково положение максимумов, соответствующих наибольшей интенсивности люминесценции ($\lambda_m = 522$ – 523 нм для длинноволновой и $\lambda_m = 523$ – 524 нм для CdS:Cd). Существуют и определенные различия в спектрах зеленого излучения этих кристаллов. Для длин-

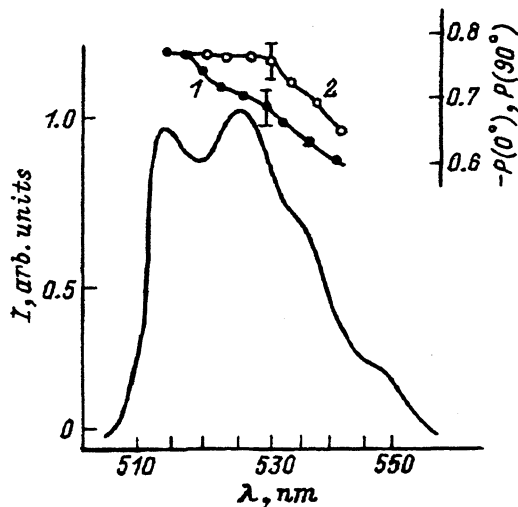


Рис. 3. Спектр люминесценции ($T = 77$ К) низкоомных монокристаллов CdS:Cd при возбуждении светом с $\lambda_{\text{ex}} = 498$ нм и спектральные зависимости максимумов поляризационной диаграммы: 1 — $P(0^\circ)$, 2 — $P(90^\circ)$.

новолновой люминесценции характерны четко выраженные максимумы фонных повторений (рис. 1, *b*, кривая 4). В монокристаллах CdS:Cd в области фонных повторений наблюдается размытый несимметричный длинноволновой «хвост» зеленой люминесценции, более размыт максимум люминесценции (рис. 3). Возможно, это связано с концентрационными эффектами. Концентрация Cd в легированных образцах намного больше концентрации этих дефектов, образованных электронным облучением в монокристаллах CdS.

На рис. 3 (см. вставку) показаны спектральные зависимости максимумов поляризационных диаграмм для спектров излучения зеленой люминесценции монокристаллов CdS:Cd. Как следует из рисунка, в спектральной области примесного поглощения $|P(0^\circ)| \neq |P(90^\circ)|$. Подобный результат был получен и для спектров возбуждения люминесценции. Это свидетельствует о том, что центры зеленой люминесценции монокристалла CdS:Cd так же, как и центры длинноволновой люминесценции в облученных и отожженных образцах CdS, анизотропны. На основании приведенных выше результатов мы считаем, что природа центров зеленой люминесценции в монокристаллах CdS:Cd и центров длинноволновой зеленой люминесценции в облученных монокристаллах CdS одна и та же. Поскольку интенсивности полос зеленой люминесценции с $\lambda_m = 514$ нм и $\lambda_m \approx 523$ нм одинаково меняются при облучении и температурном гашении, нам не удалось с помощью метода Алленцева-Фока разделить спектр длинноволновой зеленой люминесценции на составляющие. Это означает, что за длинноволновую зеленую люминесценцию ответственен один комплекс, а не различные центры, как это имело место для подобных спектров в CdS:Li [9].

Максимум спектра возбуждения длинноволновой зеленой люминесценции лежит в примесной области. Факт существования примесных максимумов возбуждения зеленой люминесценции в монокристаллах CdS в литературе известен. Большинство авторов считают, что центром зеленой люминесценции в таких случаях является комплекс более сложный, чем ДА пары. Такими комплексами могут быть ДА пара и еще один донор D_1 или ДА пара и акцептор A_1 , которые близко раз-

мешены около одной из компонент пары [7,16]. Как уже упоминалось, моделью оптически изотропного центра зеленой люминесценции в монокристаллах CdS являются распределенные ДА пары с акцептором S_i . Донором в таких парах в нелегированных образцах могут быть V_S [$E_c - (0.03 \div 0.05) \text{ эВ}$]. Присоединение к центрам зеленой люминесценции Cd_i преобразует их в центры длинноволновой люминесценции, в которых роль D_1 играют межузельные атомы кадмия. Такое присоединение понижает симметрию центра, и он становится анизотропным. Исследование поляризационных диаграмм центров длинноволновой люминесценции не позволило свести эти центры к наиболее простой модели одного диполя. По-видимому, эти центры в смысле симметрии более сложные. По этой причине мы не смогли определить ориентацию центров длинноволновой люминесценции в решетке CdS. Предложенная модель центров длинноволновой зеленой люминесценции дает возможность объяснить процесс образования этих центров при облучении монокристаллов CdS:Cd и при отжиге облученных образцов CdS. Предложенная схема такого процесса может быть следующей.

При электронном облучении монокристаллов сульфида кадмия образуются первичные радиационные дефекты, представляющие собой пары Френкеля как в подрешетке серы, так и в подрешетке кадмия. В монокристаллах CdS:Cd с большой концентрацией Cd_i происходит взаимодействие центров зеленой люминесценции (пар Френкеля в подрешетке серы, введенных облучением) с Cd_i (подвижными при температурах облучения $\sim 290 \text{ К}$) и трансформация их в центры длинноволновой люминесценции. При облучении высокоомных, специально не легированных монокристаллов CdS образующиеся центры зеленой люминесценции не трансформируются в центры длинноволновой люминесценции ввиду малой концентрации Cd_i . При отжиге таких образцов ($t_{\text{анн}} \gtrsim 80-100 \text{ }^\circ\text{C}$) увеличивается подвижность S_i и происходит рекомбинация V_S и S_i , что ведет к уменьшению интенсивности зеленой люминесценции (рис. 2, кривая 1). В этой же области температур появляются Cd_i (вследствие распада пар Френкеля в подрешетке кадмия или иных комплексов, образованных радиацией), которые захватываются частью центров зеленой люминесценции, не успевших рекомбинировать, и преобразуют их в термостабильные центры длинноволновой люминесценции. О термостабильности этих центров свидетельствует выход на насыщение интенсивности длинноволновой зеленой люминесценции при $t_{\text{анн}} \gtrsim 220-240 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 2, кривая 1), а также неизменность интенсивности зеленой люминесценции при отжиге (до $t_{\text{анн}} \approx 150 \text{ }^\circ\text{C}$) монокристаллов CdS:Cd.

Таким образом, при облучении, а также при отжиге облученных монокристаллов сульфида кадмия образуются различные центры зеленой люминесценции: изотропные центры зеленой люминесценции и анизотропные центры длинноволновой зеленой люминесценции, отличающиеся как спектрами излучения, так и спектрами возбуждения люминесценции. Центры длинноволновой люминесценции образуются посредством захвата центрами зеленой люминесценции межузельных атомов кадмия.

Список литературы

- [1] А.П. Галущка, Г.Е. Давидюк, В.И. Куц, Н.С. Богданюк. ФТП, **12**, 1029 (1978).
- [2] A.P. Galushka, G.E. Davidyk, N.S. Bogdanuk. Phys. Stat. Sol. (a), **69**, 71 (1982).
- [3] Р.Е. Холстед. В кн.: *Физика и химия соединений A^{II}B^{VI}* (М., 1970) с. 319.
- [4] В.А. Kulp, R.H. Kelley. J. Appl. Phys., **31**, 1057 (1960).
- [5] М.К. Шейнкман, А.В. Любченко, Е.А. Сальков, В.Ф. Гринь. ФТП, **9**, 1507 (1975).
- [6] И.Б. Ермолович, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. ФТП, **2**, 1639 (1968).
- [7] Н.М. Кролевец, Н.Е. Корсунская, Т.В. Торчинская, Н.С. Халимова. ФТП, **13**, 1824 (1979).
- [8] М.В. Фок. Тр. ФИАН, **59**, 3 (1972).
- [9] В.Б. Лашкарев, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. *Неравновесные процессы в фотопроводниках* (Киев, 1981).
- [10] Н.Е. Корсунская, Н.М. Кролевец, И.В. Маркевич и др. ФТП, **10**, 293 (1976).
- [11] Дж. Уоткинс. В кн.: *Точечные дефекты в твердых телах* (М., 1979) с. 221.
- [12] А.М. Шмилевич, Л.Е. Стыс, Г.П. Чемерсюк, В.В. Сердюк. ФТП, **18**, 855 (1981).
- [13] D.C. Look. J. Appl. Phys., **45**, 492 (1974).
- [14] С.С. Остапенко, М.К. Танатар, М.К. Шейнкман. Опт. и спектр., **48**, 778 (1980).
- [15] И.В. Крюкова, В.А. Теплицкий, Е.П. Шульга, Б.Р. Джумаев, Н.Е. Корсунская. ФТП, **26**, 1054 (1992).
- [16] В.В. Дякин, Е.А. Сальков, В.А. Хвостов, М.К. Шейнкман. ФТП, **10**, 2288 (1976).

Редактор В.В. Чалдышев

Annealing of the green «luminescence» centers in cadmium sulphide

N.S. Bogdanuk, G.E. Daviduk, A.P. Shavarova

Volyn State University, 263009 Lutsk, the Ukraine
