

©1995 г.

ЦЕНТРЫ КРАСНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ CdS И CdS:Cu И ИХ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

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

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

(Получена 22 июня 1994 г. Принята к печати 26 июля 1994 г.)

Исследована структура спектров красной полосы люминесценции чистых и легированных медью монокристаллов CdS, облученных электронами с энергией 1.2 МэВ. Обнаружено, что полоса красной люминесценции легированных медью монокристаллов CdS состоит из двух подполос — высокоэнергетической и низкоэнергетической. Определена их форма, поляризационные характеристики, зависимость их интенсивности от дозы облучения. Эта же полоса для чистых и легированных другими примесями монокристаллов CdS является элементарной. Показано, что за высокоэнергетическую полосу ответственны комплексы типа $(V_{Cd}^- - V_S^+)$, $(Cu_{Cd}^- - V_S^+)$, а за низкоэнергетическую — комплекс $(Cu_{Cd} - Cu_i^+)$. Анализируя преобразование полос красной люминесценции, авторы объясняют процессы, происходящие в легированных Cu образцах при электронном облучении.

В спектрах свечения монокристаллов сульфида кадмия в спектральной области (700–900) нм наблюдается широкая полоса, которая получила название красной полосы (К полосы) люминесценции. По сообщениям различных авторов максимум К полосы лежит в интервале (710–880) нм и может смещаться в результате термообработки и легирования [1–4]. Установлено также, что К полоса состоит по крайней мере из двух полос — высокоэнергетической (КВ) и низкоэнергетической (КН).

Мы исследовали К полосу люминесценции нелегированных и легированных Cu монокристаллов CdS, выращенных из очищенного порошка под давлением 180 атм. Легирование Cu осуществлялось добавлением порошка Cu_2S так, чтобы концентрация примеси составляла $\approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Интенсивность К полосы свечения в CdS:Cu при 77 К была в 2–3 раза выше, чем в CdS. В качестве внешних воздействий, изменяющих концентрацию и, возможно структуру К центров, использовано облучение электронами с энергией $E = 1.2 \text{ МэВ}$ при температуре облучения $T_{\text{rad}} \approx 250 \text{ К}$.

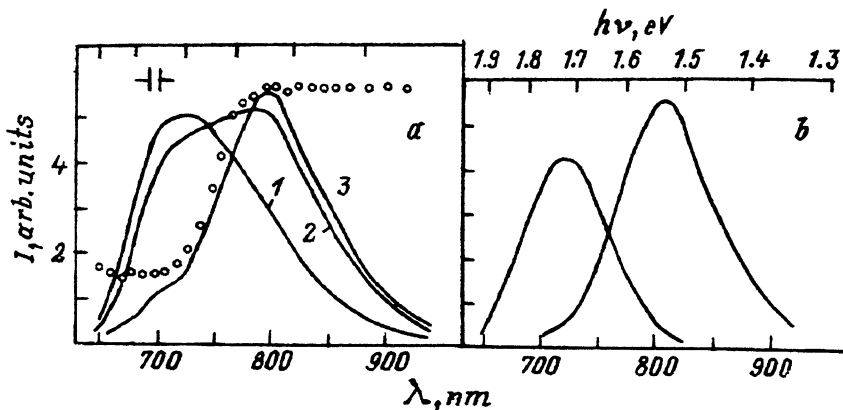


Рис. 1. *a* — спектры красной люминесценции монокристаллов CdS:Cu при 78 К при межзонном возбуждении $h\nu \leq 2.5$ эВ. Доза облучения электронами Φ , 10^{17} электрон/см²: 1 — 2, 2 — 1, 3 — 0. Точки — результат анализа кривой 2 по методу Аленцева-Фока; *b* — результат разложения кривой 2 на составляющие по методу Аленцева-Фока.

На рис. 1 видно, что происходит перестройка спектров люминесценции при увеличении дозы облучения. Эти экспериментальные результаты позволяют сделать вывод о неэлементарности К полосы свечения монокристаллов CdS:Cu. Действительно, анализ спектров, представленных на рис. 1, *a* по методу Аленцева-Фока [5] позволил выделить из кривой 2 на рис. 1, *a* две подполосы (рис. 1, *b*). Будем называть их КВ полосой, $\lambda_m = (720 \pm 2)$ нм и КН полосой, $\lambda_m = (808 \pm 2)$ нм. Оказалось также, что спектры возбуждения КВ и КН полос различны (рис. 2). Возбуждая люминесценцию монокристаллов CdS:Cu светом с $\lambda_{ex} > 600$ нм, можно получить «чистую» КН полосу (рис. 2, спектр 2). Отметим, что аналогичные результаты получены и для необлученных образцов CdS:Cu.

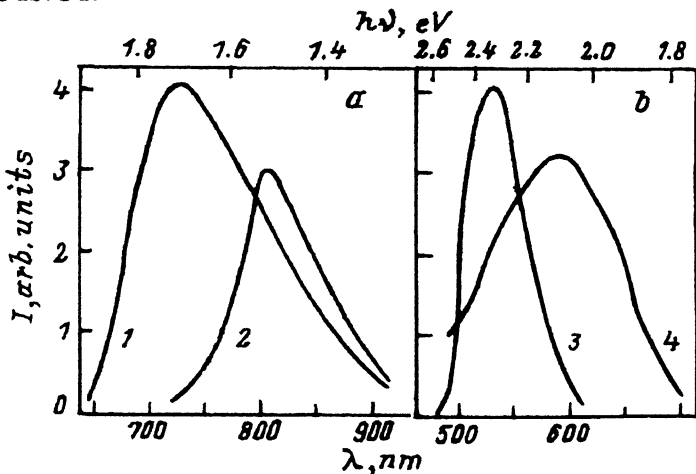


Рис. 2. Спектры красной люминесценции (1, 2) и спектры ее возбуждения (3, 4) монокристаллов CdS:Cu, облученных электронами с энергией 1.2 МэВ дозой $\Phi = 2.4 \cdot 10^{17}$ электрон/см² при $T = 78$ К. 1 — $\lambda_{ex} = 530$ нм, 2 — $\lambda_{ex} = 630$ нм, 3 — $\lambda_{lum} = 700$ нм, 4 — $\lambda_{lum} = 825$ нм.

Следовательно, мы впервые определили составляющие и форму подполос К полосы люминесценции в монокристаллах CdS:Cu как методом Аленцева-Фока, так и прямыми измерениями.

Аналогичные исследования нелегированных образцов CdS показали, что К полосы является элементарной, ее форма, полуширина и положение максимума полностью совпадают с КВ полосой монокристаллов CdS:Cu. Облучение электронами увеличивает только ее интенсивность на 30–50% при дозе $2.4 \cdot 10^{17}$ электрон/см².

Отметим и другие полученные нами результаты.

1. Полуширины полос равны (0.20 ± 0.01) эВ для КВ полосы и (0.22 ± 0.01) эВ.

2. С увеличением дозы облучения интенсивность КВ полосы растет, а КН полосы — уменьшается (до используемых нами доз $\Phi \simeq 2 \times 10^{17}$ электрон/см², рис. 1,а).

3. Контрольные исследования большой группы монокристаллов CdS (выращенных по различным технологиям — нелегированных, легированных Cu, Ag, Na, Li, Mn, подвергнутых термообработке, облученных электронами и быстрыми нейтронами реактора) показали, что КН полосой обладали все легированные медью образцы. Корреляции между КН полосой и другими примесями (кроме, возможно, Ag) мы не установили. Наличие КН полосы свечения в некоторых нелегированных образцах свидетельствует, по-видимому, о достаточно высокой концентрации неконтролируемой примеси Cu.

4. Поляризационные характеристики КН и КВ полос различаются между собой. В спектральных интервалах, где высвечиваются центры при условии их прямого (резонансного) возбуждения, обнаружена зависимость степени поляризации люминесценции P от азимута плоскости поляризации возбуждающего света, проявляющаяся в выполнении неравенства $|P(0)| \neq |P(\pi/2)|$.

Последний экспериментальный факт является однозначным доказательством пониженной симметрии КВ и КН центров относительно локальной симметрии кристалла, т.е. доказательством их оптической анизотропии [6]. Следовательно, КН и КВ центры являются близкими донорно-акцепторными парами или более сложными образованиями. Учитывая перечисленные выше экспериментальные факты и литературные данные [1–3,7], можно считать, что в монокристаллах CdS:Cu за КВ полосу свечения ответственны комплексы $(V_{Cd}^- - V_S^+)$, $(Cu_{Cd}^- - Cu_i^+)$. Мы полагаем также, что моделью КН центра является комплекс $(Cu_{Cd}^- - Cu_i^+)^0$. Впервые возможность образования такого комплекса в монокристаллах CdS рассмотрена в работе [8].

Известно [1,7], что изолированные центры V_{Cd}^- и Cu_{Cd}^- создают в запрещенной зоне практически одинаковые уровни с энергией $E_v + (1.1 \div 1.2)$ эВ. Комплексы $(V_{Cd}^- - V_S^+)$ или $(Cu_{Cd}^- - V_S^+)$ являются центрами свечения с $h\nu_{m1} = 1.72$ эВ. В комплекс $(Cu_{Cd}^- - Cu_i^+)$ входит Cu_i (межузельный атом меди) с энергией $E_c - 0.27$ эВ, причем максимум спектра КН полосы находится при $h\nu_{m2} = 1.53$ эВ. Разность $h\nu_{m1} - h\nu_{m2} = 0.19$ эВ меньше разницы уровней залегания V_S^+ и Cu_i^+ на 0.08 эВ, что легко объяснимо и связано с большим кулоновским смещением уровня глубокого акцептора полем донора и, со-

ответственно, с меньшим расстоянием между компонентами близкой донорно-акцептной пары, ответственной за КН полосу.

Следовательно, ситуация с преобразованием К полосы при облучении монокристаллов CdS:Cu электронами представляется следующей.

1. В исходных образцах одновременно в КВ центрами присутствуют с большей концентрацией КН центры.

2. Облучение ведет к образованию точечных дефектов V_{Cd} и V_S и, возможно, к распаду исходных донорно-акцепторных пар [9].

3. Часть введенных радиацией вакансий V_{Cd} и V_S образуют комплексы ($V_{Cd}^- - V_S^+$), а часть V_{Cd} взаимодействуют с подвижными Cu_i [10], образуя центры Cu_{Cd} , при этом уменьшается концентрация Cu_i в решетке.

4. Ассоциация Cu_{Cd} и V_S ведет к образованию КВ центров ($Cu_{Cd}^- - V_S$). Уменьшение концентрации Cu_i в решетке затрудняет образование КН комплексов ($Cu_{Cd}^- - Cu_i^+$), что ведет к уменьшению интенсивности КН полосы с увеличением дозы облучения и одновременному увеличению интенсивности КВ люминесценции.

Мы предприняли попытку определить ориентацию в решетке центров свечения методом поляризационных диаграмм, поскольку, как было показано выше, они являются оптически анизотропными. Однако мы получили отрицательное значение параметра S_1^2 , определяющего в теории поляризационной люминесценции гексагональных кристаллов [6] ориентацию оптического диполя. По-видимому, однопольное приближение [6] для КВ и КН центров неприменимо.

Таким образом, в работе исследована перестройка спектров красной люминесценции монокристаллов CdS:Cu и показано, что К полоса состоит из двух подполос. К полоса нелегированных монокристаллов CdS является элементарной.

Список литературы

- [1] И.Б. Ермолович, Г.И. Матвиевская, Г.С. Пекарь, М.К. Шейкман. УФЖ, **18**, 733 (1973).
- [2] А.В. Бобыль, М.К. Шейкман. УФЖ, **23**, 945 (1978).
- [3] J.E. Ralph. Phys. St. Sol. (a), **53**, 611 (1979).
- [4] G.N. Elsby, J.M. Meese. IEEE Trans. Nucl. Sci., **5-21**, 14 (1974).
- [5] В.М. Фок. Тр. ФИАН, **59**, 3 (1972).
- [6] А.С. Остапенко, А.М. Танатор, М.К. Шейкман. Опт. и спектр., **48**, 778 (1980).
- [7] Е.В. Лашкарев, А.В. Любченко, М.К. Шейкман. *Неравновесные процессы в фотопроводниках* (Киев, 1981).
- [8] М.А. Гурвич. Успехи химии, **35**, 1495 (1966).
- [9] М.В. Цмоць, Г.Е. Давидюк, Н.С. Богданюк, В.В. Божко, И.М. Шубак, Л.П. Дякун. Изв. вузов СССР. Физика, **5,5** (1988).
- [10] A.P. Galushka, G.E. Davodyuk, N.S. Bogdanyuk. Phys. St. Sol. (a), **69**, 71 (1982).

Редактор Т.А. Полянская

Centers of the «red» luminescence in CdS and CdS:Cu single crystals and their transformation under electron irradiation

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

Volyn State University, 263009, Lutsk, the Ukraine

In the present work the structure of the «red» luminescent band spectra of pure and copper doped CdS single crystals irradiated with 1.2 MeV-electrons has been studied. A «red» luminescent band of a Cu-doped CdS single crystal is found to consist of a high energetic subband and a low energetic one. Their shapes, polarization characteristics, and the irradiation dose dependence of their intensities have been determined. The «red» band of the pure or of other impurity doped CdS single crystals is simple. The $(V_{Cd}^- - V_S^+)$ and $(Cu_{Cd}^- - V_S^+)$ -complexes are found to be responsible for the high energetic band and $(Cu_{Cd}^- - Cu_i^+)$ -complexes for the low energetic one. The processes occurring in Cu-doped CdS samples under the electron irradiation are explained by analyzing the «red» luminescent band transformation.
