

УДК 621.315.592  
© 1991

## КРАЕВАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ CdS : Li ПРИ ОПТИЧЕСКОМ И АКУСТИЧЕСКОМ СПОСОБАХ ВОЗБУЖДЕНИЯ

А. Х. Рожко, Ю. П. Гнатенко

При 5 К исследован спектральный состав краевой фотолюминесценции и акустолюминесценции (АЛ) в зависимости от амплитуды распространяющихся в кристалле ультразвуковых волн Лэмба.

Ударный эффект в кристаллах CdS : Li, т. е. выделение при механическом ударе запасенной кристаллом в результате предварительного освещения энергии в виде вспышек, отожествлен с ионизацией ультразвуком локальных центров. АЛ собственно-дефектной природы, связана с обратимой генерацией дефектов, что является следствием возвратно-поступательного движения дислокаций в поле ультразвука. Возбуждение свечения адсорбированных атомов и молекул осуществляется электронами, эмиттируемыми из кристалла при поступательном движении дислокаций.

Возбуждение свечения кристаллов может осуществляться как оптическим, так и другими способами. В частности, посредством только лишь распространяющихся в кристалле ультразвуковых волн (УЗВ), амплитуда которых выше некоторой пороговой величины, возбуждается свечение, названное по основанной на способе возбуждения аналогии акустолюминесценцией [1-3]. Каких-либо других внешних воздействий на кристалл, включая и предварительное оптическое освещение кристалла, не требуется.

В зависимости от амплитуды УЗВ может возбуждаться АЛ либо собственно-дефектной [1, 2], либо примесной природы [3]. Для кристаллов CdS : Li характерно проявление так называемого «ударного эффекта» (УЭ), т. е. выделение запасенной при предварительном нагревании или освещении энергии в виде вспышек света в момент направленного вдоль оси кристалла механического удара [4, 5].

Используя акустическое воздействие, представляется удобным разделить возможные эффекты в кристаллах CdS : Li и выяснить механизмы их возникновения, что и является целью настоящей работы. Во многих случаях внешним проявлением протекающих в кристаллах процессов являются изменения в спектрах краевой люминесценции (КЛ). Исследование таких изменений в зависимости от характера приложения и амплитуды УЗВ проведены в настоящей работе.

Для экспериментов использовались выколотые из массивных кристаллов пластинки толщиной несколько сотен микрометров. Оптическая ось имела ориентацию вдоль пластинок. Температура образцов в процессе исследований составляла  $5 \pm 0.1$  К. Блок-схема эксперимента приведена на рис. 1, а. Возбуждение фотолюминесценции (ФЛ) осуществлялось сериями световых импульсов от лазера ЛГИ-21, формируемыми в один из полупериодов опорного напряжения частотой 7 Гц. Число импульсов в серии изменялось от 1 до 10. УЗВ Лэмба возбуждались за счет собственного пьезоэффекта образцов аналогично [1] либо непрерывно, либо импульсами.

Импульсное возбуждение УЗВ осуществлялось таким образом, чтобы исключить возможность одновременного воздействия на кристалл возбуждающего ФЛ светового излучения и УЗВ. Временная диаграмма прикладываемых к кристаллу воздействий приведена на рис. 1, б. Частота УЗВ выбиралась из условий механического резонанса по толщине пластинок и была в пределах 1—3 МГц. Использовался монохроматор МДР-6. Регистрация оптического излучения велась в режиме синхронного детектирования на частоте 7 Гц. При этом между фотоумножителем (ФЭУ) и усилителем устанавливался коммутатор, препятствующий прохождению сигнала от ФЭУ в один или другой полупериод опорного напряжения частотой 7 Гц, вырабатываемого генератором Г6-26. Последнее также использовалось для формирования импульсов лазерного излучения (рис. 1).

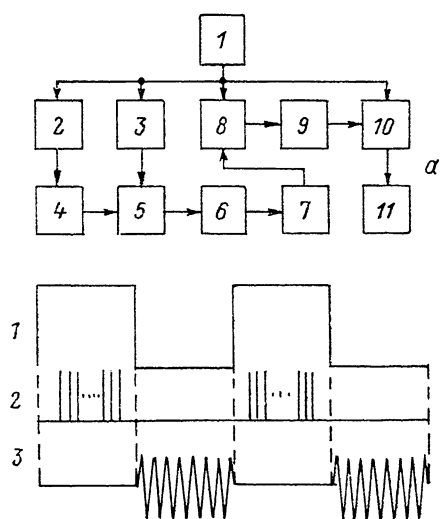


Рис. 1. Блок-схема эксперимента (а) и временная диаграмма воздействия на образец (б).

а: 1 — генератор Г6-26, 2 — генератор Г5-54, 3 — генератор Г3-41, 4 — лазер, 5 — образец, 6 — монохроматор, 7 — ФЭУ, 8 — коммутатор, 9 — усилитель, 10 — синхронный детектор, 11 — самопиец; б: 1 — опорное напряжение, 2 — лазерное воздействие, 3 — ультразвуковое воздействие.

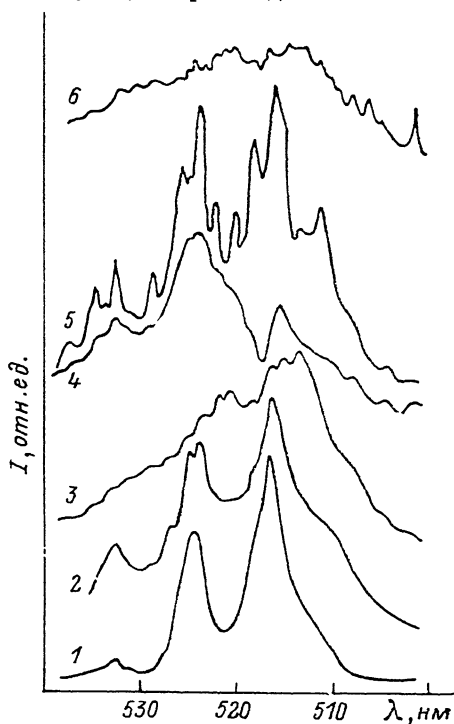


Рис. 2. Краевая фотолюминесценция при различных  $U$ .

1 —  $U=0$  (исходный спектр); 2 —  $U=0.25 U_0$ ; 3 —  $U=0.8 U_0$ ; 4 —  $U=0.8 U_0$ , ультразвук импульсный; 5 —  $U=0$  (после УЗВ воздействия с амплитудой  $U_1 < U < U_2$ ); 6 —  $U > U_2$ .

Следует заметить, что длительность свечения ( $t \sim 1$  с) краевой ФЛ исходных (до ультразвукового воздействия) кристаллов  $\text{CdS} : \text{Li}$  значительно превышает значение приведенной в [6] постоянной затухания КЛ ( $\tau \sim \sim 10^{-6}$  с) для чистых и насыщенных донорами кристаллов  $\text{CdS}$ . Увеличение длительности свечения в исследуемых кристаллах, очевидно, связано с возможными захватами и освобождениями ловушками предварительно образованных светом носителей. Кинетика затухания ФЛ при этом не является экспоненциальной и определяется вероятностями рекомбинации, захвата и освобождения носителей ловушками.

Большая величина  $t$  и наличие коммутатора позволяют осуществлять раздельную регистрацию спектров ФЛ, соответствующих двум полупериодам опорного напряжения. (Лазерное излучение возбуждало ФЛ лишь в один из них).

В результате установлено, что спектр КЛ (рис. 2, кривая 1), соответствующий обоим полупериодам опорного напряжения, представляет собой

низкоэнергетическую серию, т. е. обусловлен рекомбинацией донорно-акцепторных пар (ДАП) с различными расстояниями между донорами и акцепторами [6].

Непрерывное воздействие УЗВ, когда величина возбуждающего ультразвука напряжения  $U$  меньше  $U_1$  ( $U_1$  — пороговое напряжение возбуждения АЛ) приводит к увеличивающемуся по мере роста  $U$  ( $U < U_1$ ) относительному росту интенсивности высокоэнергетической серии ФЛ при обоих полупериодах опорного напряжения (кривые 2, 3 на рис. 2). Как известно [6], высокоэнергетическая серия КЛ CdS обусловлена рекомбинацией свободного электрона с захваченной на акцепторе дыркой. Такое перераспределение в спектре КЛ свидетельствует об ионизации ультразвуком участвующих в рекомбинации доноров [7].

Импульсное ультразвуковое воздействие, когда УЗВ той же амплитуды ( $U < U_1$ ) прикладывались лишь в полупериоды опорного напряжения,

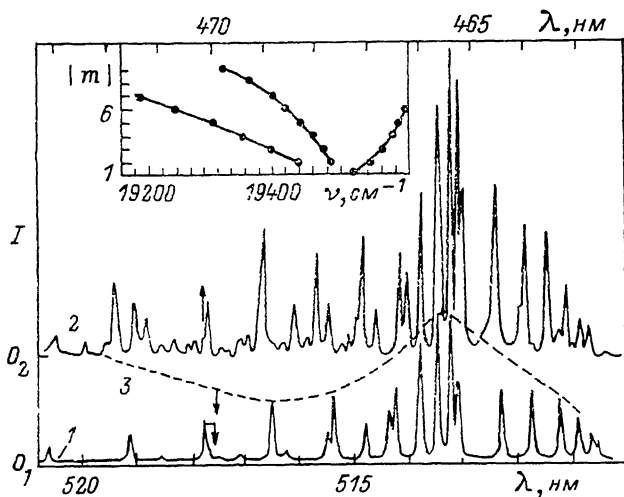


Рис. 3. Фрагменты спектров акустолуминесценции при различных  $U$ .

1, 2 —  $U > U_2$ ; 3 —  $U_1 < U < U_2$ . На вставке — диаграмма Фортра для кривой 1. Точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет с вращательными постоянными  $B' = 16.28$  и  $13.77$   $\text{см}^{-1}$ .

чередующиеся с сериями светового возбуждения ФЛ, приводит к синхронному с генерацией УЗВ дополнительному всплеску интенсивности КЛ на фоне фотовозбужденной. Спектр КЛ, соответствующий полупериоду ультразвукового воздействия, представлен кривой 4 (рис. 2). Величина  $t$  при этом сохраняется. Интенсивность всплеска КЛ коррелирует с числом импульсов в серии лазерного возбуждения ФЛ, и при отсутствии последнего всплески не наблюдается.

Таким образом, приходим к заключению, что в спектре КЛ исследуемых кристаллов CdS : Li проявляются по меньшей мере два типа центров. Одни из них, «ловушечные», ответственны за длительность свечения, не влияют на спектральный состав КЛ, при этом УЗВ с амплитудой  $U < U_1$  не оказывают на них существенного влияния; другие ответственны за всплески КЛ, обусловленной освобождением из кристалла запасаемой при предварительном фотооблучении энергии. Заметим, что при непрерывном ультразвуковом воздействии такого запасаения энергии не происходит.

Стимулированные ультразвуком всплески КЛ являются акустическим аналогом УЭ (АУЭ). В пользу этого свидетельствует и относительный рост излучения в области  $\lambda \geq 522$  нм (кривая 4, рис. 2), что характерно для спектра излучения УЭ [5].

Поскольку энергии УЗВ, осуществляющей АУЭ, достаточно лишь для ионизации локальных центров, можно полагать, что УЭ в кристаллах CdS : Li связан с ионизацией локальных центров акустической волной, возникающей при механическом ударе. Чередование во времени световой

накачки и УЗВ делает возможным реализацию УЭ в квазинепрерывном режиме.

При амплитудах УЗВ, соответствующих диапазону  $U_1 < U < U_2$  ( $U_2$  — минимальная величина возбуждающего УЗВ напряжения, при котором обнаруживается свечение атомов и молекул [8]), интенсивность вспышек АУЭ уменьшается. Кроме того,  $t$  уменьшается до  $\leq 10^{-2}$  с (ФЛ в полупериоды, противофазные лазерному возбуждению, практически отсутствует). Кроме того, в спектре ФЛ, регистрируемой непосредственно после снятия ультразвукового воздействия, наблюдается дополнительная структура, которая сохраняется на протяжении некоторого времени (кривая 5, рис. 2). Положение максимумов практически совпадает со структурой спектра ФЛ [8], обусловленной рекомбинацией ДАП определенных радиусов. Такой переход от практически бесструктурного спектра ФЛ (кривая 1) к структурному (кривая 5) свидетельствует о стимулированном ультразвуковым перераспределении вероятности образования ДАП с различными расстояниями между донорами и акцепторами. Другими словами, ультразвуковое воздействие осуществляет избирательный развал ДАП с одними расстояниями между центрами в пользу образования ДАП с другими. Для восстановления исходного спектра ФЛ и  $t$  (обратный переход от кривой 5 к кривой 1), а также АУЭ достаточно выдержать ненагруженный ультразвуком кристалл в темноте порядка 30 мин или же повысить его температуру на несколько десятков градусов.

Спектр АЛ (рис. 3, кривая 3), регистрируемой независимо от предыстории кристалла при тех же амплитудах УЗВ ( $U_1 < U < U_2$ ), отличен от спектров ФЛ. Следовательно, за АЛ ответственны другие, генерируемые ультразвуком, центры. На возможность такой генерации путем отрыва от точек закрепления и возвратно-поступательного движения дислокаций сообщалось ранее [2, 3, 9]. Таким образом, в этом диапазоне энергий УЗВ имеют место обратимые процессы генерации и развала центров излучательной рекомбинации. Такие процессы могут рассматриваться как некий аналог фотохимических реакций, протекание которых в CdS : Li весьма эффективно при более высоких температурах [10]. Заметим, что АУЭ и АЛ не могут быть отождествлены, поскольку они реализуются при различных амплитудах УЗВ.

При  $U > U_2$  спектр АЛ состоит из линий, обусловленных свечением адсорбированных атомов и молекул [8]. Два участка такого спектра (за которые ответственна одна и та же молекула) приведены на рис. 3 (кривые 1, 2). Соответствующая кривой 1 диаграмма Фортра приведена на вставке. Кроме того, в спектре ФЛ (кривая 6, рис. 2) как при непрерывном воздействии УЗВ (акустофотолюминесценция), так и после его выключения наблюдаются дополнительные линии  $\lambda = 5065$  и  $5085 \text{ \AA}$ . В отличие от изменений в спектрах КЛ при  $U < U_2$  интенсивность этих линий остается практически неизменной на протяжении длительного времени (по меньшей мере несколько месяцев). Эти линии, согласно [11-13], связаны с излучательными центрами, генерируемыми в кристалле CdS при поступательном движении дислокаций.

Таким образом, при амплитудах УЗВ, соответствующих  $U > U_2$ , имеет место стимулированное УЗВ поступательное движение дислокаций.

Кроме того, специальные исследования показали, что при  $U > U_2$  имеет место (подобно [14, 15]) эмиссия электронов из кристаллов в окружающее пространство. Очевидно, «визуализацией» этого процесса адсорбированными центрами и является АЛ при  $U > U_2$ . В пользу этого по аналогии с [14], в частности, свидетельствует и наличие в спектре АЛ линии при  $\lambda = 5016 \text{ \AA}$ , проявление которой в спектре связано с окружающими кристалл ионами гелия.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Островский И. В., Рожко А. Х., Лысенко В. Н. // Письма в ЖТФ. 1979. Т. 5. № 15. С. 910—913.

- [2] Островский И. В. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 34. № 8. С. 467—471.
- [3] Островский И. В., Рожко А. Х. // Опт. и спектр. 1985. Т. 58. № 2. С. 395—399.
- [4] Холстед Р. Е. Физика и химия соединений  $A^{IV}B^{VI}$ . М., 1970. С. 296—333.
- [5] Park Y. S., Litton C. W. // Electronics. 1968. V. 14. N 2. P. 104—108.
- [6] Герасименко Н. И., Двуреченский А. В., Сафронов Л. И. // ФТП. 1970. Т. 4. № 3. С. 478—483.
- [7] Островский И. В., Рожко А. Х., Лысенко В. Н. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 5. С. 1548—1550.
- [8] Фиалковская О. В., Хируненко Л. И., Соловьев А. В. // УФЖ. 1972. Т. 17. № 8. С. 1378—1381.
- [9] Рожко А. Х. // УФЖ. 1988. Т. 33. № 7. С. 1105—1110.
- [10] Шейкман М. К., Корсунская Н. Е. Физика соединений  $A^{IV}B^{VI}$ . М., 1986. С. 109—145.
- [11] Бредихин С. И., Шмурак С. З. // ЖЭТФ. 1977. Т. 73. № 4 (10). С. 1460—1469.
- [12] Осипян Ю. А., Негрий В. Д., Бульенков Н. А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1987. Т. 51. № 9. С. 1458—1464.
- [13] Негрий В. Д., Осипьян Ю. А. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 2. С. 344—348.
- [14] Рожко А. Х. // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10. № 18. С. 1122—1126.
- [15] Островский И. В., Коротченков О. А., Половина А. И., Лысых В. А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 4. С. 1269—1271.

Институт физики АН УССР  
Киев

Поступило в Редакцию  
23 августа 1990 г.  
В окончательной редакции  
24 октября 1990 г.