

УДК 535.343.2

© 1992

СПЕКТРЫ СВЯЗАННЫХ ЭКСИТОНОВ И РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ КРИСТАЛЛОВ CdS И CdSe

А. С. Батырев, Б. В. Новиков, А. Е. Чередниченко

При $T = 4.2$ К исследованы оптические спектры связанных экситонно-примесных комплексов (ЭПК) в кристаллах CdS и CdSe, подвергнутых электронной бомбардировке (ЭБ) электронами энергии 3.5 кэВ и отжигу при комнатной температуре. Обнаружен эффект повышенной устойчивости к воздействию ЭБ кристаллов, содержащих в спектрах ЭПК линию I_1 экситона, связанного на нейтральном акцепторе. Он объясняется подавлением в таких кристаллах вакансионного механизма диффузии междоузельных компонент пар Френкеля и, как следствие, преобладанием в них отжига допороговых дефектов в процессах их преобразования под влиянием ЭБ и термического отжига. Обсуждается природа особенностей, наведенных отжигом в спектрах ЭПК кристаллов, не обладающих линией I_1 . Предполагается, что эти особенности обусловлены процессами, вызванными термостимулированной миграцией радиационных дефектов. Спектры ЭПК в кристаллах Cd и CdSe можно использовать в качестве инструмента для исследования процессов образования и миграции радиационных дефектов в этих соединениях. Они могут быть использованы также в качестве неразрушающего бесконтактного метода оценки их радиационной стойкости.

Оптические спектры связанных экситонов в соединениях A_2B_6 проявляют высокую чувствительность к радиационным воздействиям и могут быть использованы в качестве инструмента для исследования радиационных нарушений [$1-7$]. В работах [$8, 9$] показано, что спектры ЭПК в кристаллах CdS и CdSe можно использовать также для исследования их радиационной стойкости. Настоящая работа посвящена дальнейшему развитию исследований [$8, 9$].

1. Экспериментальные результаты

Исследовались экситонные спектры фотолуминесценции (ФЛ), отражения и пропускания света монокристаллических пластинок CdS и CdSe при $T = 4.2$ К в зависимости от дозы ЭБ электронами 3.5 кэВ и последующего отжига при комнатной температуре. Исследования проводились с помощью специального криостата, позволявшего облучать образцы электронами при $T = 4.2$ К и *in situ* измерять оптические спектры. ФЛ возбуждалась светом, выделяемым светофильтрами УФС-1 и СЗС-8 из спектра излучения ртутной лампы сверхвысокого давления ДРШ-250. Спектральное разрешение во всех опытах было не хуже 0.8 \AA в случае CdSe и 0.4 \AA в случае CdS.

Кристаллы CdSe. По виду исходных спектров ФЛ исследованные образцы CdSe можно разделить на две группы аналогично [5].

В исходном спектре ФЛ образца группы I наблюдается доминирующая в спектре узкая линия I_2 ($\lambda = 6804.2 \text{ \AA}$; экситон, связанный на нейтральном доноре [10]), широкая интенсивная линия поверхностного происхождения I_s в области $\lambda = 6798 + 6800 \text{ \AA}$ [5], а также дублетная линия излучения свободного экситона (поляритона) A_{n-1} с основным максимумом при $\lambda \approx 6792 \text{ \AA}$ (см. рис. 1 работы [5]).

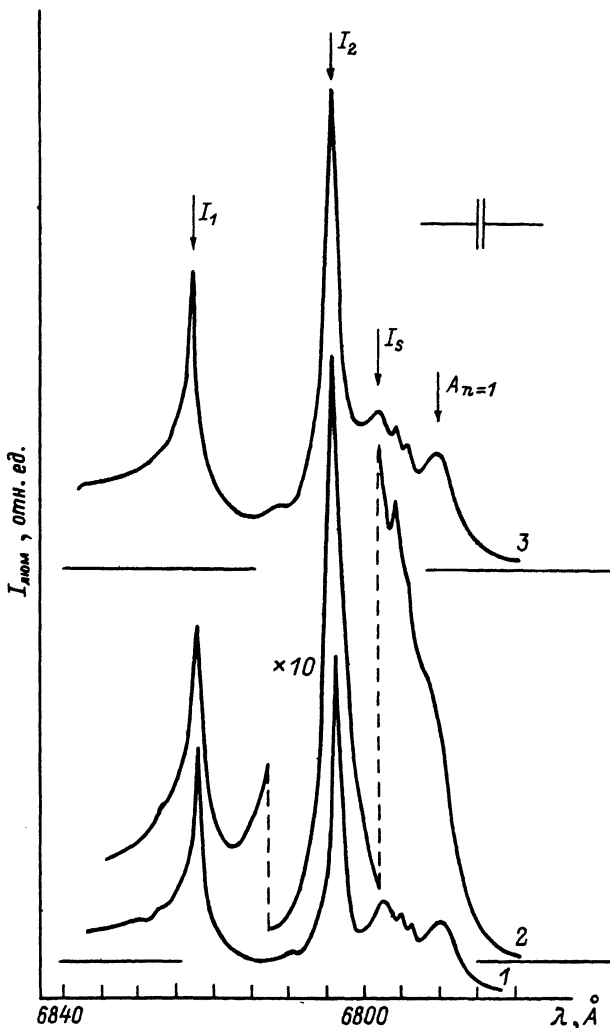


Рис. 1. Спектры ФЛ образца CdSe группы II при $T = 4.2$ К, $E \perp C$.

1 — исходный, 2 — после ЭБ 3.5 кэВ (доза $\sim 10^{17}$ эл./см²), 3 — после отжига при $T = 295$ К.

Отличительной особенностью спектров ФЛ кристаллов группы II (рис. 1) является наличие в них интенсивной линии излучения I_1 ($\lambda = 6822.5$ Å; экситон, связанный на нейтральном акцепторе [¹⁰]). Помимо линии I_1 в исходном спектре ФЛ кристаллов группы II (рис. 1, кривая 1) наблюдаются линии I_2 , I_3 , с максимумом в области $\lambda = 6797.6 \div 6798.5$ Å, $A_{n=1}$ ($\lambda = 6789$ Å), а также ряд слабых линий связанных экситонов в спектральном диапазоне $\lambda = 6793 \div 6813$ Å.

Кристаллы разных групп отличались также по виду исходных контуров экситонного отражения света (КЭОС). В исходных КЭОС $A_{n=1}$ кристаллов группы I (рис. 2, а, кривая 1) на частоте продольного экситона ω_L наблюдался узкий пикоч отражения, так называемый спайк. В кристаллах группы II спайк в исходных КЭОС $A_{n=1}$, как правило, не наблюдался (рис. 2, а, кривая 1).

ЭБ приводит к характерным изменениям оптических экситонных спектров. Так, в результате последовательной ЭБ наблюдается вращение КЭОС [¹¹]. При этом в кристаллах группы I КЭОС $A_{n=1}$ принимает вид обратной дисперсионной

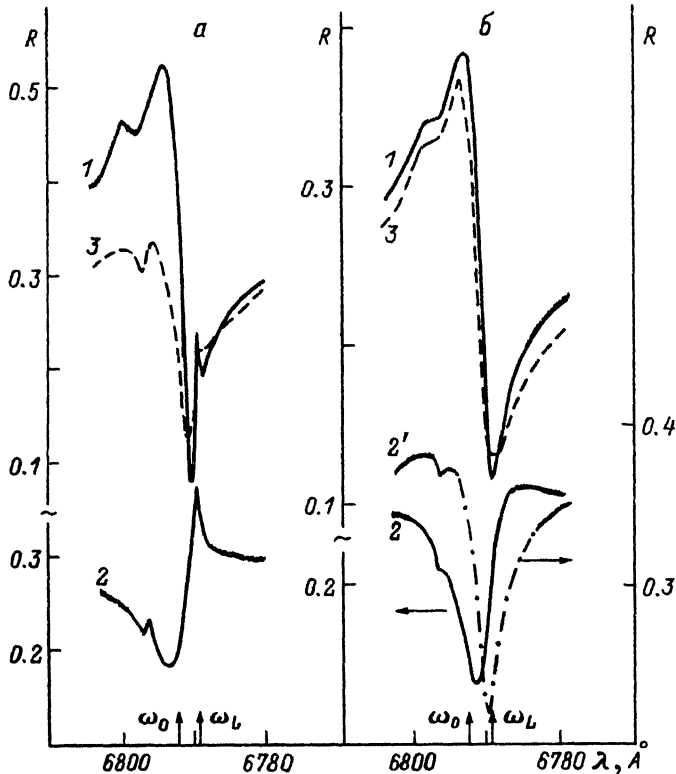


Рис. 2. КЭОС кристалла CdSe группы I (а) и группы II (б) при $T = 4.2$ К, Е ⊥ С.

1 — исходные, 2а и 2'б — после ЭБ 3.5 кэВ (доза $\sim 10^{17}$ эл./см²), 2б — после ЭБ 3.5 кэВ (доза $\sim 10^{18}$ эл./см²), 3 — после отжига при $T = 295$ К.

кривой после дозы ЭБ электронами 3.5 кэВ $\sim 10^{17}$ эл./см², а в кристаллах группы II — после дозы $\sim 10^{18}$ эл./см² (рис. 2, а, б, кривые 2).

Изменения спектров ФЛ в кристаллах обеих групп при малых дозах ЭБ ($\sim 10^{16}$ эл./см²) носят в основных чертах сходный характер. Они заключаются в резком росте, а затем относительно слабом изменении интенсивностей наблюдаемых линий излучения и исчезновении из спектров ФЛ линии I_1 [5].

При больших дозах ЭБ ($\sim 10^{17}$ эл./см²) характер трансформации спектров ФЛ кристаллов разных групп существенно различается. В спектрах ФЛ кристаллов группы I после больших доз ЭБ наряду со значительным ростом интенсивности линии I_2 на ее длинноволновом крыле наблюдается возгорание линии I_2' при $\lambda \approx 6805.5$ Å (экситон, связанный на нейтральном доноре, — вакансия селена (V_{Se}) [5]).

В кристаллах группы II после больших доз ЭБ наблюдается превалирующий рост интенсивности линии I_2 (рис. 1, кривая 2). В отличие от кристаллов группы I в кристаллах этой группы при использованных максимальных дозах ЭБ ($\sim 10^{19}$ эл./см²) мы не наблюдали появления новых линий в спектре ФЛ.

В кристаллах обеих групп ЭБ сверх некоторой дозы ($\sim 10^{18}$ эл./см²) приводила к уменьшению интенсивности всех линий излучения.

В достаточно тонких образцах CdSe можно было также наблюдать изменения в спектрах пропускания, вызванные действием ЭБ. Так, в результате ЭБ с большой дозой в кристаллах группы I непосредственно на длинноволновом спаде линии поглощения I_2 наблюдается структура в виде перегиба (рис. 3, а, кривая

2). Структура I_2 после кратковременной ЭБ (доза $\sim 2 \cdot 10^{15}$ эл./см²) из спектра пропускания исчезает [5].

Изменения в спектрах, наведенные облучением электронами, устойчиво сохранялись при $T = 4.2$ К. Отжиг при комнатной температуре оказывал различное влияние на кристаллы разных групп. В кристаллах группы I особенности в спектрах ФЛ, индуцированные ЭБ, после отжига сохранялись. Структура поглощения на длинноволновом спаде линии I_2 , наблюдаемая в кристаллах этой группы после ЭБ, под влиянием отжига преобразуется в линию поглощения I_2' . Таким образом, после отжига поглощение в спектральной области ЭПК на нейтральном доноре I_2 ($\lambda = 6804 \div 6807$ Å) приобретает характер четкого дублета с компонентами $\lambda = 6804.2$ Å (I_2) и $\lambda = 6805.5$ Å (I_2') (рис. 3, а, кривая 3). КЭОС в кристаллах группы I в результате отжига частично возвращались к исходному виду (рис. 2, а, кривая 3). При этом спайк после отжига в КЭОС, как правило, не наблюдался.

В кристаллах группы II оптические экситонные спектры после отжига при комнатной температуре возвращались практически к исходному виду (см., например, рис. 1, кривая 3).

Кристаллы CdS. Исследовались кристаллы CdS, не обладавшие линией I_1 в спектре ФЛ (кристаллы группы I), а также обладавшие ею (кристаллы группы II). На рис. 4 приведены экситонные спектры ФЛ образца CdS группы I. Видно, что в результате продолжительной ЭБ (доза $\sim 10^{17}$ эл./см²) линия излучения I_{2B} ($\lambda = 4869.1$ Å),¹ наблюдаемая в области ЭПК на нейтральном доноре I_2 ($\lambda = 4867 \div 4872$ Å) [3, 12], значительно уширяется за счет роста протяженности длинноволнового «хвоста» линии (рис. 4, кривая 2).

Изменения наблюдаются также и в спектрах пропускания образцов CdS группы I. Они проявляются в виде асимметричного уширения после больших доз ЭБ линией поглощения I_{2B} в результате роста поглощения в области ее длинноволнового спада (рис. 3, б, кривая 2).

Описанные изменения в спектрах ФЛ и пропускания CdS группы I сопровождаются трансформацией КЭОС A_{n-1} к обратному виду.

Отжиг при комнатной температуре облученных электронами кристаллов CdS группы I вызывал радикальную перестройку спектров в области ЭПК I_2 . Как видно из рис. 3, б и 4 (кривые 3), под влиянием отжига уширенные в результате ЭБ линии поглощения и излучения в области I_2 трансформируются в четко выраженный дублет с компонентами $\lambda = 4869.1$ Å (I_{2B}) и $\lambda = 4870.4$ Å (I_{2C}).

В кристаллах CdS группы II изменения оптических экситонных спектров под влиянием ЭБ и отжига в основных чертах аналогичны таковым в кристаллах CdSe группы II. Так, длительная ЭБ приводит к значительному росту интенсивности линии I_{2B} в спектрах поглощения и ФЛ (см. также [2, 13]). После отжига наблюдается перераспределение интенсивности линий в сторону исходного (до ЭБ) состояния.

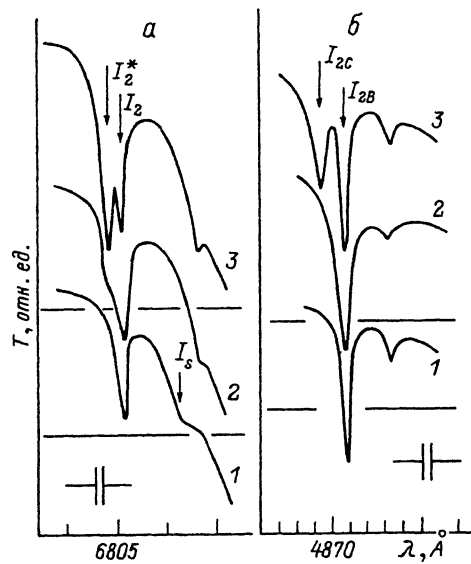
2. Обсуждение результатов

Как следует из эксперимента, изменения оптических экситонных спектров под воздействием ЭБ в кристаллах CdS и CdSe группы I носят необратимый, а в кристаллах группы II — обратимый характер. Наблюдаемые изменения обусловлены образованием в результате ЭБ дупороговых радиационных дефектов в приповерхностной области исследованных образцов. Причем обратимый характер трансформации спектров кристаллов группы II в результате отжига указывает, согласно [14], на устойчивость этих кристаллов к дефектообразующей радиации. В пользу этого свидетельствует также факт запаздывания по фазе вращения

¹ Используются обозначения работы [12].

Рис. 3. Спектры пропускания образцов CdSe (а) и CdS (б) группы I при $T = 4.2$ К, $E \perp C$.

1 — исходные, 2 — после ЭБ 3.5 кэВ (доза $\sim 10^{17}$ эл./см²), 3 — после отжига при $T = 295$ К.



КЭОС в зависимости от дозы ЭБ в кристаллах группы II по сравнению с кристаллами группы I (рис. 2, а, б, кривые 2, 2' соответственно). Действительно, вращение КЭОС под действием ЭБ обусловлено ростом приповерхностного безэкситонного слоя в результате увеличения вблизи поверхности концентрации допороговых дефектов [7, 11]. При этом фаза вращения определяется толщиной безэкситонного слоя и, следовательно, зависит от эффективности радиационного дефектообразования в приповерхностной области. Таким образом, можно сделать вывод о повышенной радиационной стойкости кристаллов CdS

и CdSe группы II по сравнению с кристаллами группы I. Перейдем к обсуждению природы этого эффекта.

Известно [15], что в нелегированных полупроводниках A_2B_6 оптические свойства определяются термодинамически равновесными собственными дефектами кристаллической решетки, концентрация которых определяется нестехиометричностью состава. Так, традиционные для гексагональных кристаллов CdS и CdSe линии в области ЭПК I_1 и I_2 связаны с структурными дефектами, обусловленными избытком (недостатком) одной из компонент. При этом, согласно [5, 16], линия I_1 в кристаллах CdSe связана с междуузельным селеном (Se_i), а линии I_2 и I_2' — соответственно с междуузельным кадмием (Cd_i) и вакансией селена (V_{Se}). В случае кристаллов CdS линия I_1 , наблюдаемая в области $\lambda = 4885 \div 4889$ А, связывается с междуузельной серой (S_i) [3, 17], а линии I_{2B} и I_{2C} — соответственно с Cd_i и вакансией серы (V_S) [1, 3, 17].²

Таким образом, усиление в результате ЭБ линий ЭПК свидетельствует в пользу увеличения концентрации точечных дефектов. При этом, согласно [14], радиационная неустойчивость кристаллов CdS обусловлена уходом S_i и Cd_i на стоки радиационных дефектов в результате их миграции по собственным вакансиям.

С учетом кристаллохимического родства CdS и CdSe можно думать, что выводы [14] о механизме образования и миграции радиационных дефектов в CdS справедливы и в случае кристаллов CdSe. Это предположение позволяет с единой точки зрения объяснить эффект повышенной устойчивости образцов CdS и CdSe группы II к воздействию ЭБ. Действительно, наличие в спектрах ЭПК кристаллов этой группы линии I_1 указывает на присутствие в них избыточных атомов металлоида (S_i , Se_i) и соответственно на малую концентрацию вакансий, по которым эти атомы могут мигрировать. В этих условиях рост при ЭБ концентрации долгоживущих френкелевских пар лимитируется их радиационно-стимулированным отжигом [14]. В результате кристаллы CdS и CdSe группы II обладают повышенной радиационной устойчивостью к образованию долгоживущих дефектов Френкеля. Такое объяснение природы обсуждаемого эффекта согласуется с результатами работ [14, 19], в которых установлена устойчивость к дефекто-

² В [18] линии J_1 в нелегированных CdS ($\lambda = 4888.53$ А) и CdSe ($\lambda = 6822.69$ А) связываются с неконтролируемой примесью замещения в подрешетке кадмия (LiCd).

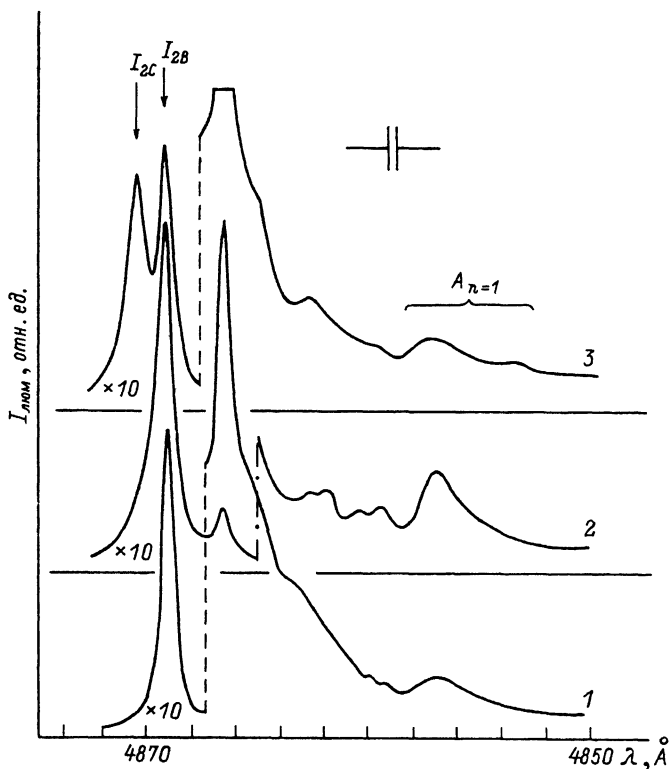


Рис. 4. Спектры ФЛ кристалла CdS группы I при $T = 4.2$ К, $E \perp C$.

1 — исходный, 2 — после ЭБ 3.5 кэВ (доза $\sim 10^{17}$ эл./см²), 3 — после отжига при $T = 295$ К.

образующей радиации кристаллов CdS, прошедших тепловую обработку либо выращенных в условиях избыточного давления паров серы.

В кристаллах CdS и CdSe группы I, содержащих анионные вакансии достаточной концентрации, возникающие в результате ЭБ междуузельные анионы имеют возможность ухода на стоки. Это приводит к значительному росту в них при ЭБ концентрации долгоживущих вакансий аниона и, как следствие, необратимому изменению их оптических свойств.

Вывод об определяющей роли миграции радиационных дефектов в явлении неустойчивости к ЭБ кристаллов группы I находит дополнительное подтверждение в характерной трансформации их спектров отражения под влиянием ЭБ и отжига. Как видно из рис. 2, а (кривая 3), в кристаллах этой группы ЭБ и последующий отжиг приводят к значительному уменьшению амплитуды и уширению КЭОС A_{n-1} , а также исчезновению спайка. Такие изменения КЭОС свидетельствуют о сильном увеличении при этих воздействиях параметра диссипативного затухания Γ в объеме этих кристаллов [7]. Учитывая приповерхностный характер воздействия ЭБ низкоэнергетическими электронами,³ а также обратимость после отжига КЭОС A_{n-1} в кристаллах группы II (рис. 2, б, кривая 3), можно думать, что это обусловлено существенной ролью в этих кристаллах процессов миграции допороговых дефектов, приводящих к заметному росту их концентрации в объеме материала.

³ Оценка глубины проникновения электронов с энергией 3.5 кэВ с учетом использованной геометрии опыта дает для CdSe значение ~ 500 Å.

Проанализируем теперь эффект влияния отжига на спектры ЭПК в исследованных кристаллах CdS и CdSe группы I. Естественно предположить, что эффект обусловлен преобразованием при отжиге допороговых радиационных дефектов. Такое преобразование связано прежде всего с термостимулированной диффузией дефектов, которая, согласно уравнению Аррениуса, экспоненциально возрастает с температурой [20]. При этом диффузия, с одной стороны, может инициировать образование комплексов дефектов в результате их взаимодействия друг с другом в процессе термической миграции, а с другой — способствует пространственному разделению компонент френкелевских пар за счет высокой подвижности междоузельных атомов при комнатной температуре [14, 21]. Рассмотрим возможную роль двух этих факторов в обсуждаемом эффекте.

Роль первого фактора очевидна. Действительно, линии I_2^* и I_{2C} существуют и в кристаллах, не подвергнутых ЭБ [6, 12]. Появление их в кристаллах группы I после ЭБ и последующего отжига при комнатной температуре показывает, что они могут принадлежать сложному дефекту, возникающему в результате термостимулированной диффузии. Поскольку длительное хранение необлученных электронами кристаллов при комнатной температуре не вызывает появления указанных линий, речь идет об участии в образовании этих донорных центров дефектов, созданных в процессе ЭБ. Не исключено, что в качестве сложного центра выступает бивакансия аниона, возникающая при движении анионных вакансий, созданных электронами на определенной глубине под поверхностью.

Возможная роль второго фактора обусловлена зависимостью энергетических уровней дефектов (центров) от расстояния между ними. Согласно [22, 23], по мере увеличения расстояния между двумя дефектами донорного и акцепторного типа их уровни энергии смещаются по энергетической шкале навстречу друг другу за счет ослабления обменного и кулоновского взаимодействий. При достаточно больших расстояниях, когда их взаимодействием можно пренебречь, уровни энергии принимают значения, соответствующие «изолированным» дефектам. Отсюда следует, что в кристаллах группы I под воздействием отжига, приводящего к сегрегации компонент пар Френкеля, возрастает концентрация «изолированных» вакансий аниона, обладающих наибольшей глубиной залегания уровня и в соответствии с правилом Хейнса [22] наибольшей энергией связи экситонов на них. Возможно, такая перестройка радиационных дефектов и является причиной появления линий I_{2C} и I_2^* в спектрах кристаллов CdS и CdSe, подвергнутых ЭБ и отжигу.

В пользу этого говорит также анализ площадей под кривыми пропускания в ряде кристаллов CdS, из которого следует, что линия поглощения I_{2C} возникает, вероятно, в результате «перекачки» в ее контур поглощения, наведенного ЭБ в области контура I_{2B} . Действительно, в рамках предлагаемой модели наведенное ЭБ поглощение формируется связанными на «мелких» V_S экситонами с энергией локализации, непрерывно распределенной в некотором интервале, определяемом разбросом расстояний между компонентами френкелевских пар. Следовательно, наблюдаемое под влиянием отжига перераспределение поглощения в области ЭПК I_2 можно объяснить уменьшением числа «мелких» и соответствующим увеличением числа «глубоких» («изолированных») вследствие увеличения при отжиге расстояния между компонентами френкелевских пар.⁴

Таким образом, проведенные исследования показали, что спектры связанных экситонов являются чувствительным инструментом для изучения процесса образования и миграции радиационных дефектов в кристаллах CdS и CdSe. Они могут быть также использованы в качестве неразрушающего бесконтактного

⁴ Необходимо отметить, что на данном этапе исследования остается неясной роль поверхности в обсуждаемом явлении, в частности эффектов, связанных с перестройкой энергетического спектра водородоподобных примесно-дефектных состояний у поверхности полупроводника (см., например, [24]).

метода оценки их радиационной стойкости. При этом связь между линией ЭПК I_1 и так называемым краевым излучением позволяет осуществлять прогноз радиационной устойчивости и по спектрам краевой межпримесной донорно-акцепторной люминесценции, легко обнаруживаемой при температурах жидкого азота.

Список литературы

- [1] Lieder K. F., Novikov B. V., Permogorov S. A. // Phys. Stat. Sol. 1966. V. 18. P. K1—K4.
- [2] Лидер К. Ф., Новиков Б. В., Пермогоров С. А., Разбирин Б. С. // ЖПС. 1969. Т. 10. № 6. С. 985—991; Новиков Б. В., Бенеманская Г. В., Чередниченко А. Е. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 6. С. 1803—1806.
- [3] Бродин М. С., Давыдова Н. А., Шаблий И. Ю. // ФТП. 1976. Т. 10. № 4. С. 625—630; Корсунская Н. Е., Маркевич И. В., Моин М. Д., Танатар М. А., Шаблий И. Ю. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 11. С. 3223—3228.
- [4] Акоруян I. Ch., Novikov B. V., Grigoriev S. R., Roppisher H., Stein N. // Phys. Stat. Sol. (a). 1990. V. 119. P. K167—K171.
- [5] Батырев А. С., Новиков Б. В., Чередниченко А. Е. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 10. С. 2982—2988.
- [6] Батырев А. С., Чередниченко А. Е., Киселев В. А. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 7. С. 2126—2130.
- [7] Киселев В. А., Новиков Б. В., Чередниченко А. Е. Экситонная спектроскопия приповерхностной области полупроводников. Л., ЛГУ, 1987. 161 с.
- [8] Батырев А. С., Чередниченко А. Е., Сумьянова Е. В. // Тез. докл. Всес. конф. по люминесценции. М., 1991. С. 69.
- [9] Батырев А. С., Новиков Б. В., Сумьянова Е. В., Чередниченко А. Е. // ЖПС. 1992. Т. 56. № 2 (в печати).
- [10] Разбирин Б. С., Уральцев И. Н. // ФТТ. 1971. Т. 13. № 2. С. 605—607.
- [11] Батырев А. С., Новиков Б. В., Чередниченко А. Е. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 10. С. 2989—2997.
- [12] Handelman E. T., Thomas D. G. // J. Phys. Chem. Sol. 1965. V. 26. P. 1261—1267.
- [13] Новиков Б. В., Бенеманская Г. В., Вестхофф А., Чередниченко А. Е. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 7. С. 2186—2188.
- [14] Вавилов В. С., Кив А. Е., Ниязова О. Р. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. М.: Наука, 1981. 368 с.
- [15] Калужная Г. А., Киселева К. В. // Тр. ФИАН. 1987. Т. 177. С. 5—84.
- [16] Gross E. F., Razbirin B. S., Fedorov V. P., Naumov Yu. P. // Phys. Stat. Sol. 1968. V. 30. P. 485—494.
- [17] Бродин М. С., Городецкий И. Я., Корсунская Н. Е., Шаблий И. Ю. // УФЖ. 1979. Т. 24. № 10. С. 1539—1544; Корсунская Н. Е., Маркевич И. В., Шаблий И. Ю., Шенкман М. К. // ФТП. 1981. Т. 15. № 2. С. 279—282.
- [18] Henry C. H., Nassau K., Shiever J. W. // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. N 8. P. 2453—2463.
- [19] Акимова И. В., Козловский В. И., Коростелин Ю. В. и др. // Тр. ФИАН. 1987. Т. 177. С. 142—171.
- [20] Атомная диффузия в полупроводниках / Под ред. Д. Шоу. М.: Мир, 1975. 684 с.; Абдуллаев Г. В., Джафаров Т. Д. Атомная диффузия в полупроводниковых структурах. М.: Атомиздат, 1980. 280 с.
- [21] Титов В. В. // Тр. II сов.-амер. семинара по ионной имплантации. Пушино, 1979. С. 319—334.
- [22] Стоунхэм А. М. Теория дефектов в твердых телах. Т. 2. М.: Мир, 1978. 357 с.
- [23] Георгобиани А. Н., Грузинцев А. Н., Озеров Ю. В., Тигиняну И. М. // Тр. ФИАН. 1985. Т. 163. С. 39—100.
- [24] Shechter D. // Phys. Rev. Lett. 1967. V. 19. N 12. P. 692—693.

Санкт-Петербургский
государственный университет

Поступило в Редакцию
24 января 1992 г.