

Влияние дефектного состояния образцов на спектры люминесценции облученных электронами монокристаллов CdS

© Г.Е. Давидюк, В.В. Божко, Г.Л. Мирончук, В.З. Панкевич

Волинский государственный университет им. Леси Украинки,
43025 Луцк, Украина

E-mail: ftt@lab.univer.lutsk.ua

(Поступила в Редакцию 5 декабря 2006 г.
В окончательной редакции 17 апреля 2007 г.)

Исследовались спектры фотолюминесценции в видимой и инфракрасной областях электромагнитного излучения облученных электронами ($E = 1.2 \text{ MeV}$, $\Phi = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) монокристаллов CdS. Для увеличения концентрации исходных структурных повреждений часть монокристаллов предварительно облучалась нейтронами ($E = 2 \text{ MeV}$, $\Phi = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$). На основании анализа интенсивности максимумов фотолюминесценции облученных монокристаллов с $\lambda_m = 0.72, 1.03$ и $0.605 \mu\text{m}$ делается вывод о наибольшей радиационной стойкости к электронной радиации малодефектных в исходном состоянии образцов CdS. Предполагается, что за наблюдаемую перестройку спектров фотолюминесценции в электронно облученных дефектных монокристаллах CdS могут быть ответственны механизмы подпорогового дефектообразования или перестройка дефектных комплексов в полях упругого и электрического происхождения вблизи крупных структурных повреждений решетки.

PACS: 78.55.Et

Большинство кристаллофосфоров, используемых в современной электронной и оптоэлектронной технике, являются широкозонными бинарными халькогенидными соединениями $A^{II}B^{VI}$, легированными различными примесями. Центрами свечения в таких соединениях выступают комплексы собственных дефектов, которые могут включать примесные атомы. Поэтому исследованию структурных дефектов в соединениях $A^{II}B^{VI}$ уделяется значительное внимание, особенно в люминофорах, используемых в полях повышенной радиации. В ряду бинарных халькогенидных соединений монокристаллы сульфида кадмия по многим параметрам считаются модельным, удобным для исследования материалом. Известны многие работы, например [1–8], в которых исследовались дефектные состояния, ответственные за центры излучения в специально не легированных и легированных различными примесями монокристаллах CdS, облученных высокоэнергетическими частицами различной природы. Однако очень мало работ посвящено особенностям дефектообразования в монокристаллах сульфида кадмия в зависимости от их исходного дефектного состояния, которое может оказаться важным в определении условий увеличения радиационной стойкости материалов, функционирующих в полях повышенной радиации.

В работе исследовалась фотолюминесценция в видимой и ближней инфракрасной областях электромагнитного спектра в специально нелегированных монокристаллах сульфида кадмия, облученных быстрыми электронами, и кристаллах, дефектность которых в исходном состоянии повышалась облучением быстрыми реакторными нейтронами.

Исследуемые монокристаллы CdS были выращены из специально очищенного порошка методом зонной

сублимации в Научно-исследовательском институте монокристаллов (г. Харьков). Для приближения к стехиометрическому составу образцы отжигались в атмосфере серы. Облучение электронами с энергией $E = 1.2 \text{ MeV}$ производилось на линейном ускорителе, температура облучения не поднималась выше $t_{\text{irrad}} = 20^\circ\text{C}$. Облучение нейтронами осуществлялось в вертикальном канале ядерного реактора ВВРМ Института ядерных исследований (г. Киев). Образцы облучались в вакуумированных кварцевых ампулах с кадмиевым фильтром, который отсекал медленные нейтроны. Средняя энергия быстрых реакторных нейтронов составляла $E = 2 \text{ MeV}$. Температура образцов во время облучения не превышала $t_{\text{irrad}} = 70^\circ\text{C}$. После облучения кристаллы выдерживались 5–8 месяцев для распада радиоактивных изотопов. Спектры люминесценции измерялись при $T = 77 \text{ K}$ на свежосколотых поверхностях при возбуждении светом ртутной лампы.

Исследуемые образцы в исходном состоянии имели малую удельную электропроводность $\sigma \approx 10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (при $T = 293 \text{ K}$), слабую интенсивность люминесцентного спектра и фоточувствительность. Структурные исследования, проведенные при помощи рентгеновского дифрактометра HZG-4A, свидетельствуют, что параметры их элементарной ячейки ($a = 4.1369 \text{ \AA}$, $c = 6.7157 \text{ \AA}$) близки к таковым у монокристаллов, которые в литературе оцениваются как малодефектные образцы CdS [9] (в дальнейшем их будем условно называть совершенными).

На рис. 1 приведены дозовые зависимости интенсивностей известных в монокристаллах сульфида кадмия красной и инфракрасной полос люминесценции. Электронное облучение совершенных образцов практически не изменяет интенсивности полос люминесценции с

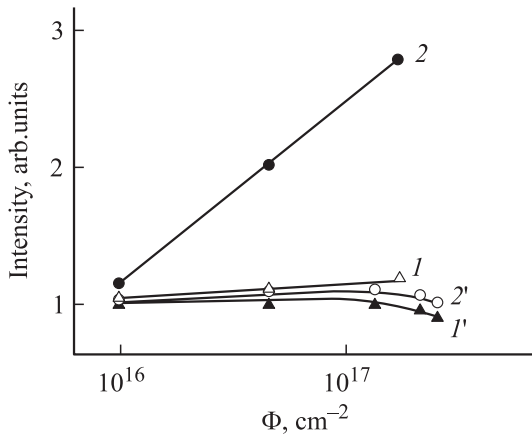


Рис. 1. Зависимости максимумов интенсивностей при $T = 77$ К полос красной с $\lambda_m = 0.72 \mu\text{m}$ (I, I') и инфракрасной с $\lambda_m = 1.03 \mu\text{m}$ ($2, 2'$) люминесценции в совершенных ($I', 2'$) и предварительно облученных нейтронами дозой $\Phi = 2 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-2}$ ($I, 2$) монокристаллах CdS от дозы электронного облучения. Интенсивности всех полос люминесценции нормированы на их интенсивности до облучения в совершенных образцах.

максимумами $\lambda_m = 0.72 \mu\text{m}$ (кривая I') и $\lambda_m = 1.03 \mu\text{m}$ (кривая $2'$), что свидетельствует о малой скорости введения свободных вакансий кадмия (V_{Cd}), ответственных за полосу $\lambda_m = 1.03 \mu\text{m}$ [10], и комплексов ($V_{\text{Cd}}^- - V_{\text{S}}^+$), связанных с полосой $\lambda_m = 0.72 \mu\text{m}$ [11,12].

По-видимому, образованные электронной радиацией первичные дефекты (пары Френкеля) вследствие высокой подвижности компонент пар и радиационно стимулированных эффектов интенсивно аннигилируют при $t_{\text{irrad}} = 20^\circ\text{C}$, уменьшая скорость введения центров, ответственных за люминесценцию. Этот вывод в общем согласуется с результатами исследования методом ЭПР точечных дефектов и их преобразований в соединениях $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ [13].

Можно оценить концентрацию первичных точечных дефектов, наведенных электронной радиацией в монокристаллах CdS. При начальной энергии электронов E_0 (большей пороговой энергии смещения атомов из узлов решетки E_L) полное число первично смещенных атомов определяется формулой [14]

$$\bar{n}(E_0) = N_0 \int_0^{R_1} \sigma_L[E(R)] dR, \quad (1)$$

где σ_L — сечение образования смещения. Оуэн и Холмс рассчитали $\bar{n}(E_0)$ для различных значений пороговой энергии смещения атомов E_L в зависимости от атомного номера и энергии бомбардирующих электронов. Используя их данные, мы оценили концентрацию первичных радиационных дефектов в CdS, облученных электронами с $E = 1.2 \text{MeV}$ и дозой $\Phi = 2 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$, она оказалась равной $\sim 6 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$. По-видимому, реальная концентрация первичных точечных дефектов немного меньше,

поскольку часть первичных точечных дефектов, например близких пар Френкеля, отжигается при комнатной температуре [13].

Следует отметить, что концентрация собственных точечных дефектов технологического происхождения, ответственных за центры свечения в высокоомных и фоточувствительных образцах CdS, примерно равна $10^{15} - 10^{16} \text{cm}^{-3}$ [15,16]. Небольшая разность в концентрациях радиационно наведенных дефектов при дозах $\leq 2 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$ и дефектов технологического происхождения подтверждает экспериментальные результаты о незначительном изменении интенсивности люминесценции с $\lambda_m = 0.72$ и $1.03 \mu\text{m}$ при электронном облучении монокристаллов CdS (рис. 1, кривые I' и $2'$).

Иная дозовая зависимость интенсивности люминесценции наблюдается при электронном облучении изначально дефектных образцов (рис. 1, кривые I и 2). Для увеличения дефектности монокристаллов CdS производилось их облучение быстрыми нейтронами реактора дозой $\Phi = 2 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-2}$. Как известно [17], при нейтронном облучении образуются крупные структурные дефекты — кластеры дефектов (КД) со средним радиусом, включающим область пространственного заряда вокруг сильно поврежденного ядра, равным $r_c \approx 200 \text{\AA}$. Предполагая, что каждый упруго рассеянный быстрый нейтрон образует КД, можно определить их концентрацию N_c , используя при этом известную формулу

$$N_c = \Phi N_{\text{Cd}} \sigma_{\text{Cd}} + \Phi N_{\text{S}} \sigma_{\text{S}}, \quad (2)$$

где N_{Cd} и N_{S} — концентрация атомов Cd и S соответственно, в решетке CdS; σ_{Cd} и σ_{S} — сечения упругого рассеяния быстрых нейтронов на атомах Cd и S. Оцененная по формуле (2) для дозы нейтронного облучения $\Phi = 2 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-2}$ концентрация КД оказалась равной $N_c = 10^{17} \text{cm}^{-3}$.

На рис. 2 представлены спектры люминесценции необлученных и облученных монокристаллов CdS. Нейтронное облучение ведет к уменьшению интенсивности полос люминесценции (по сравнению со спектрами исходных необлученных образцов), размытию максимумов излучения и их незначительному смещению в область меньших энергий (больших длин волн) (рис. 2, кривые I и 2), что характерно для дефектных образцов [1,15]. Другие экспериментальные исследования, подтверждающие высокую дефектность нейтронно облученных образцов, представлены в работах [18,19].

Электронное облучение дефектных (предварительно облученных нейтронами) образцов ведет к небольшому (по сравнению с малодефектными) увеличению интенсивности полосы с $\lambda_m = 0.72 \mu\text{m}$ и более значительному, приблизительно в 3 раза, росту полосы с $\lambda_m = 1.03 \mu\text{m}$, за которую ответственны свободные V_{Cd} (рис. 1, кривые I и 2). При этом в спектре электронно облученных дефектных образцов возникает оранжевая люминесценция с $\lambda_m = 0.605 \mu\text{m}$ (рис. 2, кривая 3), которая отсутствовала в малодефектных монокристаллах и в дефектных образцах до электронного облучения.

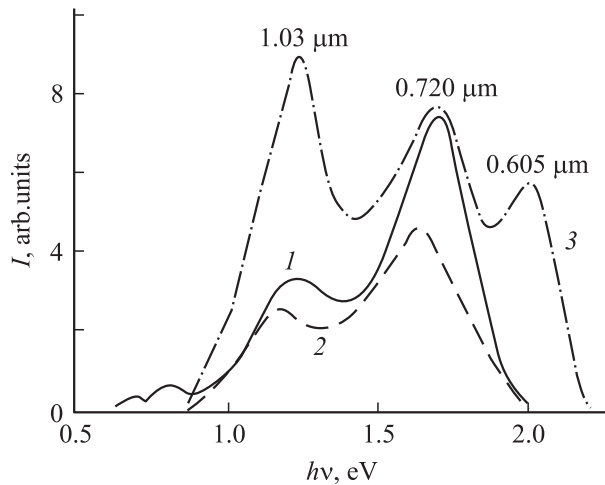


Рис. 2. Спектры люминесценции монокристаллов CdS при $T = 77$ К. 1 — до облучения, 2 — после облучения нейтронами дозой $\Phi \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, 3 — после облучения электронами с $E = 1.2 \text{ MeV}$ и $\Phi = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ образцов, ранее облученных нейтронами.

В работах [6,10,12,20,21] было показано, что существенную роль в образовании центров оранжевой люминесценции ($\lambda_m = 0.605 \mu\text{m}$) в монокристаллах CdS играют межузельные атомы кадмия (Cd_i) или дефектные комплексы, в состав которых они входят.

Следовательно, электронное облучение образцов с большой концентрацией крупных структурных дефектов ($N_c = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), к которым относятся КД, ведет к значительному увеличению (по сравнению с аналогичной ситуацией в малодефектных образцах) интенсивностей полос с $\lambda_m = 1.03$ и $0.605 \mu\text{m}$, за которые ответственны радиационно образованные V_{Cd} и Cd_i соответственно. По-видимому, это может быть обусловлено влиянием крупных структурных несовершенств кристаллической решетки дефектных монокристаллов на механизмы образования повреждений при электронном облучении образцов.

К причинам, повышающим концентрацию первичных радиационных дефектов в несовершенных кристаллах, можно отнести ослабление межатомных связей в деформированной решетке CdS. Кроме того, в процессе электронного облучения образцов с КД вследствие высвобождения энергии, связанной с ионизационными потерями, может происходить частичный динамический отжиг КД с освобождением вакансий, из которых состоит ядро кластера, и межузельных атомов, находящихся на периферии КД. Несомненно, во всех этих процессах определенную роль играет радиационно-стимулированная диффузия дефектов и фоновых примесей, а также подпороговые механизмы образования структурных повреждений.

К подпороговому механизму образования дефектов, предложенному Варли [22] и более широко истолкованному в работе [23], принадлежит примесно-ионизационный механизм. Эффективность генерации де-

фектов в подпороговых процессах увеличивается, когда в области многократно ионизированного атома находится другой ион или дефект, превращающий возбужденный центр в асимметричный объект, вероятность образования которого увеличивается в дефектных монокристаллах.

На основании имеющихся экспериментальных результатов трудно выделить из перечисленных выше причин основные, повышающие концентрацию дефектов в катионной подрешетке CdS, которые действуют в монокристаллах с крупными структурными дефектами кластерного происхождения.

Таким образом, при исследовании спектров люминесценции монокристаллов CdS, облученных быстрыми электронами, было установлено, что скорость введения радиационных дефектов зависит от исходного дефектного состояния облучаемых образцов. Наиболее стойкими к электронной радиации оказались малодефектные совершенные монокристаллы. Скорость дефектообразования значительно увеличивается при облучении образцов с крупными структурными дефектами (КД). Делается предположение, что за наблюдаемую особенность электронного воздействия на дефектные монокристаллы CdS ответственны механизмы перестройки дефектов и, возможно, подпорогового дефектообразования в полях упругого и электрического происхождения вокруг крупных структурных повреждений кристаллической решетки.

Список литературы

- [1] А.П. Галушка, Г.Е. Давидюк. ФТП **9**, 2272 (1975).
- [2] Г.Е. Давидюк, Н.С. Богданюк, А.П. Шаварова. ФТП **28**, 2056 (1994).
- [3] Н.С. Богданюк, Г.Е. Давидюк, А.П. Шаварова. ФТП **29**, 201 (1995).
- [4] Н.С. Богданюк, Г.Е. Давидюк, А.П. Шаварова. ФТП **29**, 357 (1995).
- [5] Г.Е. Давидюк, В.С. Манжара, Н.С. Богданюк, А.П. Шаварова, В.В. Булатецкий. Неорган. материалы **33**, 20 (1997).
- [6] Г.Е. Давидюк, В.С. Манжара, Н.С. Богданюк, А.П. Шаварова, В.В. Булатецкий. ФТП **31**, 390 (1997).
- [7] Г.Е. Давидюк, Н.С. Богданюк, А.П. Шаварова, А.А. Федюнок. ФТП **31**, 1013 (1997).
- [8] Г.Е. Давидюк, В.А. Оксюта, В.С. Манжара. ФТТ **44**, 246 (2002).
- [9] Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$ / Под ред. С.А. Медведева. Мир, М. (1970). С. 103.
- [10] В.А. Kulr. Phys. Rev. **125**, 1865 (1962).
- [11] И.Б. Ермилович, Г.И. Матвиевская, Г.С. Пекарь, М.К. Шейнкман. УФЖ **18**, 833 (1973).
- [12] J.E. Ralph. Phys. Stat. Sol. (a) **53**, 611 (1979).
- [13] Точечные дефекты в твердых телах / Под ред. Б.И. Болтакса и др. Мир, М. (1979). С. 228.
- [14] Б. Келли. Радиационные повреждения в твердых телах. Атомиздат, М. (1970). С. 34.

- [15] А.М. Гурвич. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. Высш. шк., М. (1982). С. 248.
- [16] В.Е. Лошкарев, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. Неравновесные процессы в фотопроводниках. Наук. думка, Киев (1981). С. 95.
- [17] Г.Е. Давидюк, Н.С. Богданюк. Изв. вузов. Физика 2, 19 (1984).
- [18] А.П. Галушка, Г.Е. Давидюк, В.С. Мак. ФТП 12, 2278 (1978).
- [19] Г.Е. Давидюк, А.П. Галушка, В.С. Манжара, Н.С. Богданюк. Изв. вузов. Физика 7, 37 (1980).
- [20] Ю.Н. Эмиров, С.С. Остапенко, М.А. Ризаханов, М.К. Шейнкман. ФТП 16, 1371 (1982).
- [21] И.Б. Ермолович, Г.И. Матвиевская, М.К. Шейнкман. ФТП 9, 1620 (1975).
- [22] J.H.O. Varley. J. Phys. Sol. 23, 985 (1963).
- [23] М.И. Клиндер, Ч.Б. Лущик, Т.В. Машовец, Г.А. Холодарь, М.К. Шейнкман, М.А. Эланго. УФН 147, 523 (1985).