

Электрические, оптические и фотоэлектрические свойства легированных индием монокристаллов сульфида кадмия, облученных электронами

© Г.Е. Давидюк, В.А. Оксюта, В.С. Манжара*

Волинский государственный университет,
44009 Луцк, Украина
E-mail: viktor@lab.univer.lutsk.ua

* Институт физики Национальной академии наук Украины,
04050 Киев, Украина

(Поступила в Редакцию 26 января 2001 г.
В окончательной редакции 28 июня 2001 г.)

Исследовалось влияние облучения быстрыми электронами с энергией $E = 1.2 \text{ MeV}$ и дозой $\Phi = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ на электрические, оптические и фотоэлектрические свойства монокристаллов CdS, легированных In. На основе анализа экспериментальных результатов делаются выводы о распаде при облучении пересыщенного раствора In в CdS, при этом атомы индия, находящиеся в узлах катионной подрешетки, выталкиваются междоузельными атомами кадмия. В облученных образцах CdS:In обнаружены новые центры медленной рекомбинации с положением максимумов оптического гашения фотопроводимости в области $\lambda_{M_1} = 0.75$ и $\lambda_{M_2} = 1.03 \text{ }\mu\text{m}$. Предполагается, что за новые центры рекомбинации ответственны комплексы, в состав которых входят вакансии кадмия и атомы индия.

Исследовалось влияние электронной радиации на некоторые электрические, фотоэлектрические и оптические свойства легированных индием монокристаллов CdS. В литературе практически отсутствуют данные о механизме дефектообразования в соединениях CdS, легированных химическими элементами третьей группы.

Исследуемые монокристаллы были выращены в Институте монокристаллов (г. Харьков) из расплава специально очищенного порошка CdS в атмосфере инертного газа под давлением $1.86 \cdot 10^7 \text{ Pa}$. Легирование индием осуществлялось в процессе выращивания. По паспортным данным, концентрация In в различных образцах составляла $N_{\text{In}} \approx 10^{18}$ и $\approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Облучение образцов электронами с энергией $E = 1.2 \text{ MeV}$ (дозой $\Phi = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) осуществлялось на линейном ускорителе. Кристаллы при облучении охлаждались парами жидкого азота и их температура не поднималась выше 290 K.

1. Экспериментальные результаты

Особенность монокристаллов CdS:In — наличие при комнатной температуре в спектрах поглощения (СП) и фотопроводимости (ФП) примесных максимумов с $\lambda_M = 524 \text{ nm}$, которые вымораживаются при снижении температуры (кривые 1 и 2, пик I на рис. 1). Смещение пика собственной фотопроводимости II (рис. 1) в коротковолновую область спектра с уменьшением температуры образца хорошо согласуется с возрастанием ширины запрещенной зоны (E_g) монокристаллов CdS при их охлаждении.

Облучение электронами CdS:In ведет к исчезновению примесных максимумов в спектрах СП и ФП с $\lambda_M = 524 \text{ nm}$. Кроме того, fotocувствительность в

области собственной фотопроводимости (пик II) возрастает и уменьшается в области $\lambda > 530 \text{ nm}$ (рис. 1). Следует отметить также, что при электронном облучении легированных образцов происходит уменьшение их темновой проводимости, а облучение нелегированных кристаллов ведет к ее увеличению.

До облучения в исследуемых образцах CdS:In наблюдалось хорошо известное в литературе небольшое (до 5%) оптическое гашение фотопроводимости (ОГФ) с максимумами при $\lambda_{M_1} = (0.9-0.95)$ и $\lambda_{M_2} = 1.4 \text{ }\mu\text{m}$ (последний вымораживается при снижении температуры),

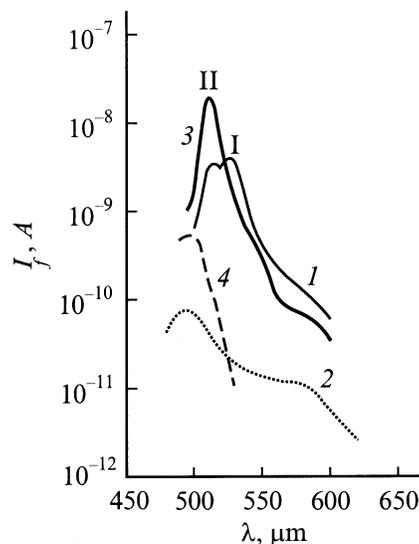


Рис. 1. Спектральное распределение фотопроводимости монокристаллов CdS:In ($N_{\text{In}} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$); 1, 2 — необлученные, 3, 4 — облученные электронами ($\Phi = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$), 1, 3 — при 290 K, 2, 4 — при 80 K.

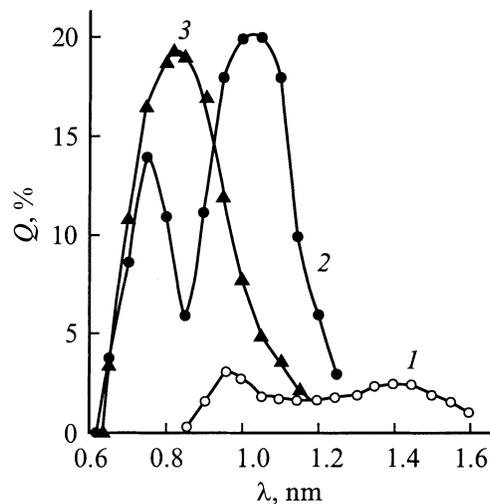


Рис. 2. Спектральное распределение оптического гашения фотопроводимости монокристаллов CdS:In ($N_{\text{In}} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$): 1 — до облучения, 2, 3 — после облучения электронами ($\Phi = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$). 1, 2 — при $T = 290 \text{ K}$, 3 — при $T = 80 \text{ K}$.

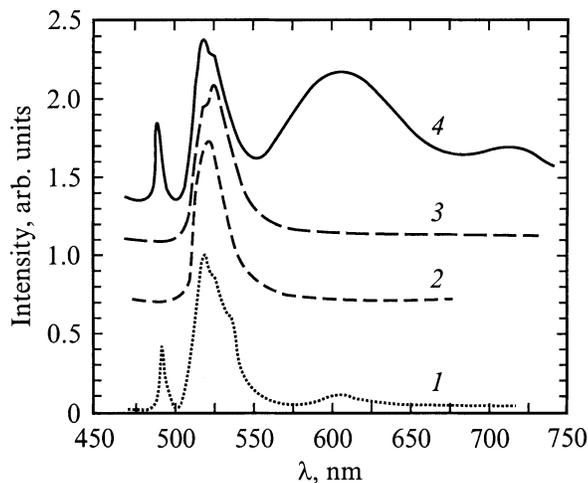


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции монокристаллов CdS (1) и монокристаллов CdS:In с концентрациями In 10^{18} cm^{-3} (2) и 10^{19} cm^{-3} (3, 4) при $T = 77 \text{ K}$. 1–3 — до облучения, 4 — после облучения электронами $\Phi = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

за которые, согласно литературным данным [1,2], ответственны центры, связанные с вакансиями кадмия (V_{Cd}) в основном и возбужденном состояниях (кривая 1 на рис. 2).

После облучения спектральное распределение ОГФ кардинально преобразовывается (кривые 2 и 3 на рис. 2). Прежде всего, увеличиваются максимумы ОГФ (примерно в 5 раз) и изменяется их положение на спектральной кривой. Новому положению полос ОГФ соответствуют максимумы с $\lambda_{M_1} \approx 0.75$ и $\lambda_{M_2} \approx 1.03 \mu\text{m}$. При снижении температуры полоса с максимумом в $\lambda_{M_2} = 1.03 \mu\text{m}$ вымораживается.

Облучение в таких же условиях нелегированных образцов CdS не влияет на положение максимумов ОГФ с $\lambda_{M_1} = 0.9$ и $\lambda_{M_2} = 1.4 \mu\text{m}$, при этом незначительно (примерно в 2 раза) возрастает их величина.

При записи спектров фотолюминесценции (ФЛ) легированных образцов записывались также спектры ФЛ специально нелегированных монокристаллов, выращенных в тех же условиях, что и CdS:In. Люминесценция возбуждалась ультрафиолетовым излучением ($\lambda = 365 \text{ nm}$) ртутной лампы ДРШ на свежеотполированных поверхностях кристаллов.

При комнатной температуре доминирующей полосой излучения как в нелегированных, так и в легированных кристаллах была бесструктурная зеленая люминесценция (G -люминесценция). Максимум полосы нелегированных образцов соответствовал длине волны $\lambda = 510 \text{ nm}$. Введение примеси In вызывает расширение полосы излучения и уменьшение ее интенсивности. При этом положение максимума G -люминесценции в легированных кристаллах зависит от концентрации примеси. С увеличением концентрации In максимум излучения смещается в коротковолновую область и при $N_{\text{In}} = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ его положение соответствует $\lambda_G = 500 \text{ nm}$ (при этом полуширина увеличивается примерно в 2 раза). При температуре жидкого азота положение максимумов G -полосы нелегированных и легированных кристаллов (независимо от концентрации примеси) практически совпадают.

На рис. 3 представлены спектры ФЛ исследуемых образцов при 77 K. В нелегированных кристаллах наблюдались интенсивные полосы экситонного излучения с $\lambda_M = 480 \text{ nm}$ и G -излучения с хорошо выраженными фоновыми повторениями (с положением первого бесфононного максимума при $\lambda_M \approx 514 \text{ nm}$, кривая 1). Слабо проявлялась оранжевая люминесценция (O -люминесценция) с $\lambda_M = 604 \text{ nm}$. Другие полосы излучения имели интенсивность на границе чувствительности регистрирующих датчиков. В легированных образцах ($N_{\text{In}} \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) наблюдалась только бесструктурная размытая полоса G -люминесценции $\lambda_M = 514 \text{ nm}$ (кривая 2 на рис. 3). При увеличении концентрации легирующей примеси In ($N_{\text{In}} \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) на фоне размытой полосы G -излучения появляется максимум излучения с $\lambda_M \approx 524 \text{ nm}$ (кривая 3 на рис. 3), который отсутствует при комнатной температуре.

После облучения легированных образцов их спектры ФЛ приобретают черты, характерные для спектров нелегированных CdS, но с другим распределением интенсивности излучения (кривая 4 на рис. 3). При комнатной температуре полоса G -люминесценции в облученных кристаллах CdS:In по ширине и положению максимума совпадает с таковой в нелегированных образцах. При азотной температуре в спектрах облученных кристаллов CdS:In возникает O -люминесценция с $\lambda_M \approx 603\text{--}604 \text{ nm}$, полоса G -люминесценции приобретает структуру, которая характерна для нелегированных кристаллов с положением первого максимума при

$\lambda_M \approx 514$ nm; появляется полоса экситонной люминесценции с $\lambda_M \approx 480$ nm, которая отсутствовала до облучения. В сильно легированных кристаллах исчезает полоса ФЛ с $\lambda_M \approx 524$ nm (кривая 4 на рис. 3). Следует отметить, что после облучения увеличивается интенсивность излучения, при этом интенсивность G -люминесценции в CdS:In практически сравнивается с таковой в CdS. В инфракрасной области в CdS:In возникает новая, слабая по интенсивности полоса люминесценции с $\lambda_M \approx 1.2$ μ m, которая отсутствует в нелегированных, а также в легированных образцах до облучения.

2. Обсуждение результатов экспериментов

Известно [3], что In при легировании монокристаллов CdS входит в решетку как примесь, которая замещает атомы Cd в катионной подрешетке кристалла, образуя мелкие донорные центры In_{Cd} . По-видимому, с этими центрами связаны дополнительные примесные максимумы поглощения и фотопроводимости ($\lambda_M \approx 524$ nm), которые наблюдались при комнатной температуре в CdS:In-монокристаллах (пик I на рис. 1). При этом они обусловлены фотовозбуждением электронов с валентной зоны на пустые (при комнатной температуре) донорные центры In_{Cd} с последующей термоионизацией в зону проводимости. Двухступенчатые переходы подобного типа часто наблюдаются в легированных широкозонных полупроводниках группы $A^{II}B^{VI}$.

Оцененная нами (по положению примесных максимумов) энергия ионизации центра In_{Cd} оказалась равной $E = (E_c - 0.06 \pm 0.02)$ eV, что согласуется с энергетическим положением донора In_{Cd} , определенным другими авторами [1,3]. При снижении температуры, вследствие заполнения донорных центров электронами и уменьшения вероятности термоионизации их в зону проводимости, происходит вымораживание пиков примесного поглощения и фотопроводимости. При этом разгорается дополнительная полоса ФЛ с $\lambda_M \approx 524$ nm (кривая 3 на рис. 3). По-видимому, она может быть обусловлена рекомбинацией электронов, которые находятся на заполненных (при низких температурах) донорных центрах In_{Cd} , с дырками валентной зоны. Ответственность доноров In_{Cd} за ФЛ с $\lambda_M \approx 524$ nm подтверждается увеличением интенсивности этой полосы люминесценции при увеличении концентрации легирующей примеси In в образцах CdS. Центры с подобными полосами ФЛ наблюдались в кристаллах CdS, легированных другими примесями [2], образующими мелкие уровни в запрещенной зоне кристалла.

Уменьшение интенсивности излучения, отсутствие фоновых повторений и расширение полосы доминирующей G -люминесценции, смещение ее максимума в коротковолновую область спектра (при комнатной температуре) и отсутствие спектров экситонной люминесценции (кривые 2 и 3 на рис. 3) свидетельствуют о

Параметры элементарной ячейки монокристаллов CdS и CdS:In ($N_{In} \approx 10^{19}$ cm $^{-3}$)

CdS		CdS:In			
		до облучения		после облучения, $\Phi = 2 \cdot 10^{17}$ cm $^{-2}$	
$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
4.1351 (4.1369)	6.7130 (6.7157)	4.1320	6.7100	4.1340	6.7125

повышенной дефектности легированных образцов, особенно при высоких концентрациях легирующей примеси ($N_{In} = 10^{19}$ cm $^{-3}$).

Параметры элементарной ячейки CdS и CdS:In (определенные с помощью рентгеновского дифрактометра HZG-4A) представлены в таблице (в скобках приводятся данные для наиболее чистых и структурно совершенных монокристаллов CdS [13]).

Как следует из таблицы, между параметрами элементарной ячейки легированных и нелегированных образцов до облучения существует небольшое отличие, которое уменьшается после облучения легированных кристаллов. Это свидетельствует об улучшении структуры легированных образцов в процессе облучения.

Известно, что за полосу G -люминесценции с $\lambda_M \approx 514$ nm (77 K) ответственны акцепторы, роль которых играют междоузельные атомы серы (S_i) [4,5]. При этом излучение происходит при рекомбинации свободных электронов с дырками, захваченными акцепторами S_i . Сдвиг максимума G -люминесценции на 10 nm в коротковолновую сторону спектра (по сравнению с нелегированным кристаллом) и расширение полосы люминесценции, которые наблюдаются при комнатной температуре в CdS:In, можно объяснить экранирующим действием на центры свечения заряженных доноров, которыми являются In_{Cd} при высоких температурах. Такие факты хорошо известны в широкозонных кристаллофосфорах с большой концентрацией легирующих примесей, или дефектов [6,7]. Уменьшение экранирования акцепторов S_i донорными центрами In_{Cd} , которые заполняются электронами при снижении температуры, ведет к практическому совпадению максимумов G -люминесценции легированных и нелегированных кристаллов при 77 K (рис. 3).

Наиболее полно механизмы взаимодействия собственных радиационных дефектов с легирующими примесями были изучены в кремнии. В частности, было показано [8], что взаимодействие междоузельных атомов кремния с примесями III группы может быть различным, в зависимости от соотношения радиусов примесного атома (r_{imp}) и атома кремния (r_{Si}). При $r_{imp} > r_{Si}$ происходит выталкивание примесного атома из узла решетки междоузельным атомом кремния. При $r_{imp} < r_{Si}$ выталкивание отсутствует. Для атомов индия и кадмия $r_{In} > r_{Cd}$ [9]. Если в бинарных полупроводниках

имеет место механизм, который реализуется в кремнии, следует надеяться, что часть междоузельных атомов кадмия (Cd_i), образованных в процессе облучения, будет выталкиваться из узлов решетки атомы In, уменьшая концентрацию донорных центров V_{Cd} . Междоузельные атомы индия (In_i), которые возникают при этом, могут взаимодействовать с другими радиационно наведенными дефектами или уходить вследствие радиационно стимулированной диффузии на различные стоки (дислокации, границы между двойниками, поверхность, и т.д.), которыми богаты полупроводники группы $A^{IV}B^{VI}$. Такое предположение хорошо объясняет исчезновение в облученных Cd:In-монокристаллах примесных максимумов поглощения и фотопроводимости с $\lambda_M = 524$ nm, полосы низкотемпературной ФЛ с $\lambda_M = 524$ nm. При этом вследствие уменьшения вероятности рекомбинации V_{Cd} с Cd_i , которые после выталкивания In из узлов решетки занимают их положения в кадмиевой подрешетке кристалла, происходит увеличение концентрации комплексов, связанных с V_{Cd} .

Улучшением структуры решетки в облученных Cd:In-монокристаллах (см. таблицу), по-видимому, можно объяснить появление в этих образцах экситонной люминесценции, уменьшение полуширины линий излучения и приобретение G -люминесценцией характерных свойств соответствующей полосы в нелегированных образцах. Увеличение интенсивности ФЛ и собственной фоточувствительности в облученных монокристаллах объясняется, с одной стороны, увеличением концентрации медленных центров рекомбинации, в состав которых входят V_{Cd} (о чем свидетельствует увеличение интенсивности ОГФ), а с другой стороны, уменьшением концентрации центров, ответственных за канал быстрой безызлучательной рекомбинации, связанных, как известно, с дефектами решетки [10].

Улучшение структуры легированных образцов при облучении, можно объяснить, учитывая, что раствор легирующей примеси In в CdS (особенно при больших концентрациях $N_{In} = 10^{18} - 10^{19}$ cm $^{-3}$) может находиться при комнатной температуре в пересыщенном, метастабильном состоянии, однако его распад лимитирован ограниченной диффузией атомов In. Облучение, увеличивая диффузию атомов In (вследствие радиационно стимулированных механизмов), инициирует распад пересыщенного раствора и уход лишних атомов In на различные стоки и поверхность, вследствие чего происходит очищение объема образца. В литературе известны пересыщенные растворы Al и других атомов в кремнии, распад которых может быть инициирован инжекцией носителей, ускоряющих диффузию атомов [11].

В нелегированных кристаллах и в образцах CdS:In до облучения роль медленных центров рекомбинации (r -центров) с максимумами гашения в области $\lambda_{M_1} = 0.95$ и $\lambda_{M_2} = 1.4$ μ m выполняли V_{Cd} [1,2]. После облучения медленные центры рекомбинации имеют иную природу, о чем свидетельствует другое положение максимумов ОГФ, связанных с основным и возбу-

жденным состояниями дырок на центрах ($\lambda_{M_1} = 0.75$ и $\lambda_{M_2} = 1.03$ μ m, рис. 2).

На основании полученных нами экспериментальных данных трудно судить о природе новых r -центров, но можно предположить, что за эти центры ответственны комплексы дефектов, в состав которых входят V_{Cd} и атомы In. Образование таких комплексов при облучении CdS:In инициируется повышенной подвижностью атомов In и появляющихся при облучении V_{Cd} . В пользу настоящего предположения свидетельствует ряд фактов. Центры рекомбинации с новым положением максимумов ОГФ наблюдались только после облучения легированных кристаллов. Подобные центры с несколькими другими положениями максимумов ОГФ были отмечены также после облучения легированных Cu монокристаллов CdS [12]. Появление после облучения CdS:In новых r -центров с концентрацией, большей, чем концентрация V_{Cd} до облучения, ведет к увеличению ОГФ и уменьшению темновой электропроводности, поскольку эти центры, как и другие центры медленной рекомбинации, являются акцепторами.

Известно [1], что за фотопроводимость в примесной области $\lambda \approx (550 - 600)$ nm в CdS ответственны V_{Cd} . Электронное облучение CdS:In ведет к уменьшению фоточувствительности в спектральной области с $\lambda > 530$ nm (рис. 1). Это свидетельствует об уменьшении концентрации V_{Cd} , по-видимому, за счет взаимодействия их с атомами In. Следует отметить, что облучение нелегированных монокристаллов CdS ведет к увеличению примесной фотопроводимости за счет увеличения концентрации V_{Cd} [13].

В облученных образцах CdS:In при 77 K доминирующими полосами излучения являются G -полоса и O -люминесценция с $\lambda \approx 604$ nm. Последняя до облучения в легированных кристаллах не наблюдалась. Увеличение интенсивности G -люминесценции объясняется, кроме других факторов, по-видимому, также образованием междоузельных атомов серы при электронном облучении.

Природа центров O -люминесценции в CdS до конца не установлена. Большинство авторов предполагает, что за O -люминесценцию ответственны атомы Cd_i [14,15], некоторые считают, что за образование центров O -люминесценции ответственны атомы кислорода [16]. Мы полагаем [17], что в состав O -центров входят атомы Cd_i и атомы неконтролируемой примеси, вероятнее всего, кислород, который всегда присутствует в решетке CdS.

Увеличение O -люминесценции в облученных монокристаллах CdS:In связано с увеличением концентрации комплексов, в состав которых входят Cd_i , не прорекомбинировавшие с радиационно наведенными V_{Cd} , которые захватили атомы In.

За полосу люминесценции с $\lambda_M = 1.2$ μ m, которая наблюдалась только в облученных монокристаллах CdS:In, ответственна, по-видимому, рекомбинация свободных электронов с дырками, захваченными новыми r -центрами, основное состояние которых находится на расстоянии 1.65 eV от валентной зоны.

Список литературы

- [1] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. Оптические свойства полупроводников. Справочник. Наукова думка, Киев (1987). С. 392.
- [2] I. Schneider, W.C. Holten, T.L. Estle, A. Rauber. *Phys. Lett.* **5**, 312 (1963).
- [3] Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$ / Под ред. С.А. Медведева. Мир, М. (1970). С. 186, 199.
- [4] В.А. Kulr, R.H. Kelley. *J. Appl. Phys.* **31**, 6, 1057 (1960).
- [5] И.Б. Ермолович, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. *ФТП* **2**, 11, 1639 (1968).
- [6] А.М. Гурвич, М.А. Ильина. В сб.: Проблемы физики соединений $A^{II}B^{VI}$. Вильнюс (1972). Т. 2. С. 325.
- [7] А.М. Гурвич. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. Высш. шк. М. (1982). С. 182.
- [8] В.В. Емцев, Т.В. Машовец. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках. Радио, М. (1981). С. 185.
- [9] Свойства неорганических соединений. Справочник / Под ред. А.И. Ефимова и др. Химия, Л. (1983). С. 15.
- [10] N.E. Korsunskaya, J.V. Markevich, T.V. Torchinskaya, M.K. Seinkman. *Phys. Stat. Sol. (a)* **60**, 2, 565 (1980).
- [11] Б.Н. Мукашев, Х.А. Абдулин, Ю.В. Торелкинский. *УФН* **170**, 143 (2000).
- [12] А.П. Галушка, Г.Е. Давидюк, Н.С. Богданюк, В.И. Куц, В.Т. Мак. *ФТП* **10**, 4, 778 (1976).
- [13] Г.Е. Давидюк, Н.С. Богданюк, В.Т. Мак, В.В. Божко. *Фотоэлектроника* **3**, 7 (1990).
- [14] В.А. Kulr. *Phys. Rev.* **125**, 6, 1865 (1962).
- [15] И.Б. Ермолович, Г.И. Матвиевская, М.К. Шейнкман. *ФТП* **9**, 5, 1620 (1975).
- [16] Н.К. Морозова, А.В. Морозов, И.А. Каретников, Л.Д. Назарова, Н.Д. Данилевич. *ФТП* **28**, 10, 1699 (1994).
- [17] Г.Е. Давидюк, В.С. Манжара, Н.С. Богданюк, А.П. Шаварова, В.В. Булатецкий. *ФТП* **31**, 4, 390 (1997).