

Влияние дефектов, образованных быстрыми реакторными нейтронами, на экситонные спектры люминесценции монокристаллов сульфида кадмия

© Г.Е. Давидюк, Н.С. Богданюк, В.В. Божко, А.Г. Кевшин[¶], В.С. Манжара*, В. Кажукаускас⁺

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

* Институт физики Национальной академии наук Украины,
03680 Киев, Украина

⁺ Институт прикладных исследований, Вильнюсский университет (факультет физики полупроводников),
10222 Вильнюс, Литва

(Получена 15 февраля 2010 г. Принята к печати 24 февраля 2010 г.)

Изучалось влияние кластеров дефектов, образованных нейтронной радиацией в CdS-монокристаллах, на параметры спектров экситонной фотолюминесценции при $T \approx 4.2$ К. Экспериментально установлено, что облучение образцов быстрыми реакторными нейтронами с энергией частиц $E \approx 1$ МэВ и дозой $\Phi = 3 \cdot 10^{18}$ см⁻² ведет к уменьшению в ~ 50 раз интенсивности линий экситонной фотолюминесценции I_1 ($\lambda_m = 488.7$ нм), I_2 ($\lambda_m = 486.9$ нм), I_3 ($\lambda_m = 486.3$ нм) с перераспределением излучения в пользу линий I_1 и I_3 , к увеличению их полуширины от 2 до 5–6 Å без изменения положения максимумов в спектре излучения.

Наблюдаемые экспериментальные факты объяснены на основании модели двухфазной системы, состоящей из малоповрежденной области CdS-монокристалла, в которую вкраплены кластеры дефектов (образованные нейтронной радиацией), представляющие собой наноразмерные зерна с сильно разупорядоченной структурой.

1. Введение

В последнее десятилетие большое внимание уделяется поиску эффективных путей получения новых материалов с оптическими, фото- и электрическими свойствами, способных расширить область применения твердотельной электроники в современных приборах электронной техники. Особый интерес проявляется к получению двухфазных структур, состоящих из нанокристаллов в аморфной матрице [1]. В настоящей работе представлены результаты исследования оптических свойств двухфазной системы, которая в отличие от выше упомянутой состоит из монокристаллов и вкрапленных наноразмерных зерен с сильно разупорядоченной структурой. Такие системы можно получить, облучая монокристаллы сернистого кадмия быстрыми реакторными нейтронами с энергией $E \approx 1$ МэВ [2,3]. Особое внимание уделялось изучению спектров центров излучательной рекомбинации, в частности, экситонной фотолюминесценции (ЭФЛ) в облученных специально не легированных монокристаллах CdS.

2. Методика эксперимента

Монокристаллы CdS выращивались методом зонной сублимации под давлением 180 атм. в среде инертного газа в Институте монокристаллов Национальной академии наук (НАН) Украины (г. Харьков). Полученные таким образом низкоомные образцы для улучшения их стехиометрического состава и снятия ростовых напряжений отжигались в атмосфере серы. Облучение

монокристаллов CdS производилось в атомном реакторе ВВР-М Института ядерных исследований НАН Украины (г. Киев). Температура образцов в процессе облучения не поднималась выше 70°C. Для отсека медленных нейтронов облучаемые монокристаллы помещались в кварцевые ампулы, которые находились в кадмиевом пенале, при этом энергия быстрых нейтронов, бомбардирующих образец, составляла 1 МэВ. После нейтронного облучения образцы имели повышенную радиоактивность. Для снятия радиоактивного фона до безопасного уровня облученные кристаллы выдерживались в специальных камерах 8–10 месяцев.

Конечная концентрация стабильных химических элементов, в основном ¹¹⁵In, образующихся при распаде радиоактивных изотопов, по нашим расчетам, для нейтронно-облученных дозой $\sim 3 \cdot 10^{18}$ см⁻² образцов составляла величину, равную $\approx 2 \cdot 10^{15}$ см⁻³, что соизмеримо с концентрацией исходных технологических дефектов в монокристаллах CdS.

При измерении спектров ЭФЛ возбуждение излучения осуществлялось светом ртутной лампы ДРШ-250. Анализирующим прибором служил спектрограф ДФС-24. Образец при измерении помещался в гелиевый криостат, в котором поддерживалась температура 4.2 К. Анализ спектров поглощения, отражения и рекомбинационной люминесценции при $T = 77$ К производился на стандартной установке, работающей по схеме синхронного детектирования сигнала с использованием монохроматора SPM-2 и N₂-лазера ($\lambda = 337$ нм) в качестве источника, возбуждающего люминесценцию. Образцы для исследований вырезались из средней части слитка вдоль гексагональной оси \bar{C} с последующей механической полировкой и химическим травлением поверхностей.

[¶] E-mail: Kevshin_A@ukr.net

Измерения спектров люминесценции и отражения производились на поверхностях свежих сколов.

3. Экспериментальные результаты

До облучения используемые нами образцы имели малую удельную темновую электропроводность $\sigma_T \approx 10^{-10} - 10^{-11} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ (при $T = 293 \text{ К}$), слабую фоточувствительность и слабую интенсивность люминесцентного излучения при $T = 77 \text{ К}$. Спектры ЭФЛ практически не отличались от таковых, полученных другими авторами. Наблюдались известные линии I_2 ($\lambda = 486.9 \text{ нм}$), I_1 ($\lambda = 488.7 \text{ нм}$) и I_3 ($\lambda = 486.3 \text{ нм}$) в области экситонно-примесных комплексов, связанных с нейтральными донорами (обычно с Cd_i), нейтральными акцепторами S_i и ионизированными донорами соответственно [4–8], где Cd_i — межузельные атомы кадмия и S_i — межузельные атомы серы. Идентифицировалась хорошо выраженная полоса свободных экситонов I_A ($\lambda = 485.3 \text{ нм}$).

Нейтронное облучение CdS-монокристаллов ведет к размытию и смещению края полосы собственного поглощения света (КП), который описывается правилом Урбаха, в область меньших энергий (рис. 1). При этом сдвиг КП одинаков для света с $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$.

Однако структура в экситонных спектрах отражения (ЭСО) CdS-монокристаллов, облученных большими дозами быстрых нейтронов, довольно четкая и по энергии совпадает со структурой в спектре необлученных образцов (рис. 2).

Основное влияние нейтронной радиации на ЭСО проявляется в уменьшении размаха дисперсионных кривых отражения в ~ 2.5 раза после дозы $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

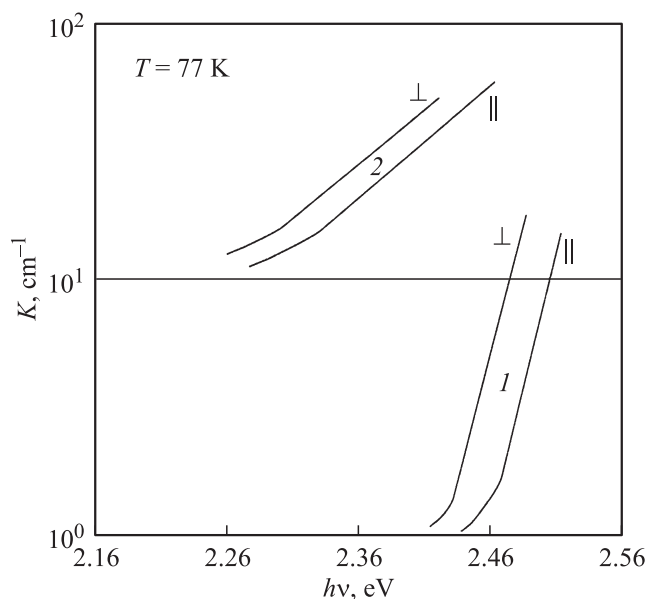


Рис. 1. Край поглощения монокристаллов CdS при $T = 77 \text{ К}$: 1 — необлученный, 2 — облученный нейтронами дозой $\Phi = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

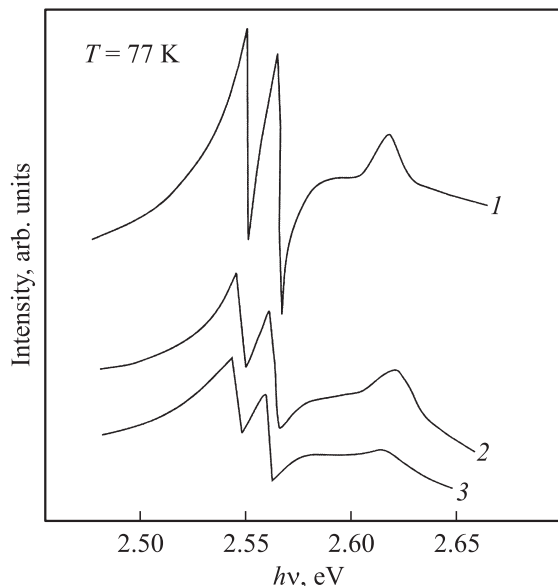


Рис. 2. Спектры экситонного отражения CdS-монокристаллов при $T = 77 \text{ К}$: 1 — необлученный; 2, 3 — облученный нейтронами дозой $8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ соответственно.

Вместе с тем облучение однотипных монокристаллов CdS большими дозами быстрых электронов с энергией $E \approx 1 - 1.2 \text{ МэВ}$ и $\Phi \approx 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, при котором первичными нарушениями являются только точечные дефекты, практически не влияет на положение КП и ЭСО [2].

Существование в CdS-монокристаллах свободных экситонов, чувствительных к нарушениям кристаллической решетки, которые имеют радиус $\sim 30 \text{ \AA}$ и вместе с тем сильное размытие и сдвиг КП в область меньших энергий (примерно на 0.09 эВ после дозы облучения $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$), является характерной особенностью облученных быстрыми нейтронами монокристаллов CdS. Появление околосветового поглощения при облучении твердых тел высокоэнергетическими частицами является основным признаком образования кластеров дефектов [9,10]. Такие облученные тела, в частности CdS, можно рассматривать как двухфазную систему, состоящую из малоповрежденной кристаллической матрицы, в которую вкраплены КД [10,11]. Отдельные кластеры дефектов, представляющие собой сильно поврежденную область кристалла с концентрацией дефектов в ядре $\sim 10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$, имеют размеры $\sim 10 - 30 \text{ нм}$ [3,10]. Поэтому их можно рассматривать как наноразмерные зерна с сильно поврежденной структурой, приближающейся к неупорядоченным полупроводникам. При увеличении дозы нейтронного облучения отдельные КД могут перекрываться [10] и при достижении перколяционного порога образуют бесконечный кластер, который в виде сетки пронизывает весь кристалл. Такой порог для CdS наступает при $\Phi \approx 10^{18} \text{ см}^{-2}$ [3].

В малоповрежденной матрице нейтронно-облученных образцов могут существовать свободные экситоны, которые рассеиваются на пространственном заряде КД или

Отношение интенсивностей линий излучения в спектре экситонной люминесценции монокристаллов CdS

Состояние образца	Отношение интенсивностей линий связанных экситонов в ЭСЛ	
	I_2/I_1	I_2/I_3
До облучения	2.3	3.1
После нейтронного облучения дозой $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$	0.9	1.8

ионизируются в электрическом поле вокруг КД, что ведет, по нашему мнению, к уменьшению их времени жизни и соответственно к уменьшению размаха дисперсионных кривых ЭСО. Поля, требуемые для ионизации экситонов, составляют величину $\sim 10^3 \text{ В/см}$ [12]. Как известно, собственные оптические переходы с участием туннелирования электронов в электрических полях неоднородностей, к которым принадлежат также КД, ведут к размытию и сдвигу КП в область меньших энергий [12,13], что является, по-видимому, основной причиной изменения КП в нейтронно-облученных образцах.

При этом для дискретного уровня или узкой зоны состояний (например, экситона) следует ожидать уширения полосы поглощения или излучения без изменения положения ее максимума [12], что наблюдается для спектров экситонной люминесценции в образцах CdS, облученных нейтронами (рис. 3).

Можно выделить следующие основные изменения в ЭСЛ облученных дозой $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ образцов: 1) уменьшение интенсивностей полос люминесценции в 50 раз без изменения положения максимумов (в пределах погрешности измерения 0.3 \AA); 2) увеличение полуширины линий люминесценции связанных экситонов от 2 до 5–6 \AA ; 3) перераспределение интенсивностей излучения линий экситонной люминесценции (см. таблицу).

Как следует из таблицы, до облучения в спектре экситонной люминесценции доминировала линия I_2 (связанная с нейтральным донором), после облучения доминирующей становится линия I_1 (связанная с нейтральным акцептором S_i). Облучение ведет к увеличению относительной интенсивности линии I_3 , связанной с ионизированным донором.

Реакторное облучение образцов CdS всегда сопровождается γ -радиацией (со средней энергией квантов 2 МэВ). В работе [15] показано, что преобладающим механизмом рассеивания γ -квантов в веществе является комптон-эффект, вследствие которого образуются электроны со средней энергией 1.5–2.0 МэВ, играющие основную роль (как при электронном облучении) в образовании точечных дефектов в образце.

Поэтому матрица нейтронно-облученных кристаллов подобна по своему дефектному составу однотипному кристаллу CdS, облученному электронами с $E \approx 1.2\text{--}1.5 \text{ МэВ}$. Электронное облучение CdS-монокристаллов, как упоминалось выше [2], практически

не влияет на КП и ЭСО. При этом нами не было обнаружено изменений в положении линий экситонной люминесценции и их полуширины. Наблюдалось уменьшение интенсивности спектров ЭФЛ в 2 раза (после дозы облучения $\sim 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) и незначительное перераспределение полос излучения в пользу возрастания линии I_1 по отношению к I_2 . На основании выше сказанного можно полагать ответственными за изменения ЭСФ в нейтронно-облученных кристаллах кластеры дефектов. Довольно подвижные межузельные атомы кадмия и серы [15], присутствующие в решетке CdS и вновь образованные γ -радиацией в матрице облученного образца, диффундируют к КД, которые являются эффективными стоками для легко диффундируемых точечных дефектов [2,16]. Поэтому связанные с донорами (Cd_i) и акцепторами (S_i) экситоны дислоцируются в электрическом поле пространственного заряда КД, что ведет (как предполагают теоретические исследования [13]) к наблюдаемому в наших экспериментах уширению линий экситонного излучения без изменения их спектрального положения и уменьшению интенсивности экситонной люминесценции (по-видимому, вследствие ионизации экситонов в электрическом поле кластера и проникновения электронно-дырочных пар в сильно дефектную область, занятую КД с последующей безызлучательной рекомбинацией на дефектах КД).

Согласно данным работы [3], при дозе нейтронного облучения $\sim 10^{18} \text{ см}^{-2}$ концентрация КД равнялась $\sim 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Полагая форму КД сферической (что является общепринятым) и радиус равным $\sim 20 \text{ нм}$, можно оценить часть объема образца, занятого кластерами дефектов. Она оказалась равной $\sim 5\text{--}8\%$, т.е. 92–95% объема облученного нейтронами кристалла занята сравнительно малоповрежденной матрицей, подобной по

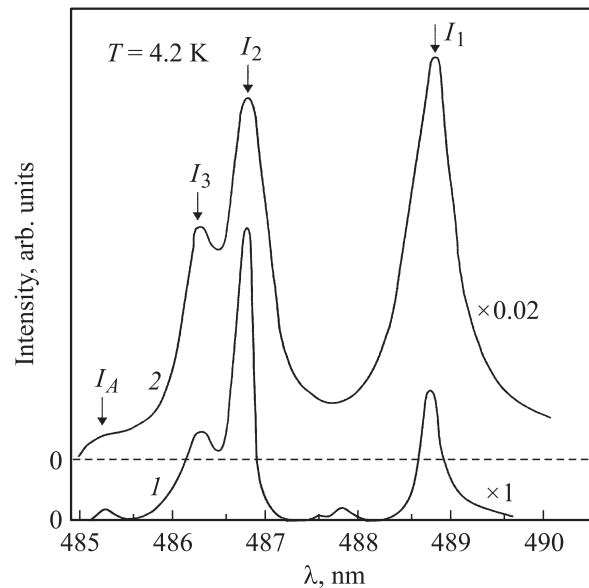


Рис. 3. Спектры экситонной люминесценции монокристаллов CdS при 4.2 К до облучения (1) и после облучения нейтронами дозой $\Phi = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (2).

своим свойствам материалу объема монокристаллов CdS, облученных электронами.

Наши исследования дозовой зависимости спектров рекомбинационной люминесценции CdS-монокристаллов показали, что наибольшую скорость введения при электронной радиации имеют центры зеленой люминесценции с $\lambda_m \approx 517$ нм (с хорошо выраженными полосами фонного повторения) [17]. Как известно, за зеленую люминесценцию ответственны донорно-акцепторные (Д–А) пары, в состав которых входят междоузельные атомы серы. Увеличение интенсивности зеленой люминесценции согласуется с относительным ростом при электронном облучении линии I_1 , за которую ответственны экситонные комплексы, связанные с акцептором S_i . Оранжевая ($\lambda_m \approx 600$ нм) люминесценция связана с вакансионными комплексами, в состав которых входят междоузельные атомы кадмия, за красную полосу люминесценции ($\lambda_m \approx 720$ нм) ответственны дивакансии — ($V_{Cd}^- - V_S^+$). Электронное облучение ведет к незначительному увеличению интенсивностей оранжевой и красной люминесценции [17–19]. Иные изменения спектров излучения CdS-монокристаллов происходят при нейтронном облучении, а именно наблюдается полное исчезновение оранжевой люминесценции, уменьшение интенсивности зеленой люминесценции в 20–25 раз при сильном размытии ее структуры и (примерно на 30–40%) увеличение интенсивности красной полосы люминесценции с незначительным уширением ее полуширины от ~ 0.20 до ~ 0.25 эВ (после дозы облучения $\sim 3 \cdot 10^{18}$ см $^{-2}$) [20,21].

Такие изменения в спектрах рекомбинационной люминесценции облученных нейтронами образцов хорошо согласуются с изменениями и особенностями экситонной люминесценции нейтронно-облученных кристаллов. Как известно [2,9,10,15], наиболее подвижными собственными дефектами в полупроводниках, в частности в CdS, являются междоузельные атомы, которые в нейтронно-облученных кристаллах CdS диффундируют к КД как к эффективным стокам. Менее подвижные вакансионные дефекты (V_{Cd} и V_S) остаются в малоповрежденной матрице облученного образца. Истощение матрицы за счет атомов Cd_i уменьшает концентрацию комплексов в ее объеме, ответственных за оранжевую люминесценцию, и, следовательно, приводит к исчезновению оранжевой люминесценции. Аналогичные процессы происходят с атомами S_i , входящими в состав центров зеленой люминесценции. Атомы Cd_i и S_i , собираясь в электрическом поле вокруг КД, образуют экситонно-примесные комплексы, ответственные за линии люминесценции I_1 и I_2 . Некоторые акцепторы, S_i , взаимодействуя с мелкими донорами в области КД (например, неконтролируемыми примесями), образуют донорно-акцепторные пары, играющие роль центров зеленой люминесценции. Поле КД, влияя на излучательные переходы экситонных комплексов „зеленых“ центров, ведет к наблюдаемым изменениям спектров ЭФЛ и зеленой люминесценции, т.е. к уменьшению интенсивности излучения и размытию полос люминесценции. Увеличение интенсивности I_1 по

сравнению с I_2 в облученных образцах можно объяснить большей подвижностью Cd_i [15], диффундирующих к стокам (КД), а также переходом части электронов с доноров на акцепторы в поле КД.

Д–А пары ($V_{Cd}^- - V_S^+$), ответственные за красную люминесценцию, находятся в объеме малоповрежденной матрицы и подвергаются слабому влиянию полей КД. Поэтому спектры красной люминесценции в нейтронно-облученных образцах (за исключением незначительных отличий) подобны тем, которые наблюдаются в электронно-облученных кристаллах CdS, в которых отсутствуют КД. Аналогичные выводы можно сделать для ИК-1 полосы излучения ($\lambda_m \approx 1.03$ – 1.06 мкм), связанной с V_{Cd} [12,17,18,20,21].

4. Заключение

Таким образом, облучение монокристаллов CdS быстрыми реакторными нейтронами с $E \approx 1$ МэВ и дозой $\Phi = 3 \cdot 10^{18}$ см $^{-2}$ ведет к уменьшению в ≈ 50 раз интенсивности линий экситонной фотолюминесценции I_1 ($\lambda_m = 488.7$ нм), I_2 ($\lambda_m = 486.9$ нм) и I_3 ($\lambda_m = 486.3$ нм) с перераспределением излучения в пользу линий I_2 и I_3 , к увеличению их полуширины от 2 до 5–6 Å без изменения положения максимумов в спектре излучения.

Наблюдаемые экспериментальные факты можно объяснить уменьшением концентрации междоузельных атомов кадмия и серы в решетке облученных образцов вследствие их перераспределения в область кластеров дефектов (образованных нейтронным облучением), которые являются эффективными стоками для подвижных дефектов решетки.

Работа выполнена при поддержке гранта Украинско-Литовского проекта М/92-2009.

Список литературы

- [1] А.А. Андреев. Сб. тр. VI Междунар. конф. *Аморфные и микрокристаллические полупроводники* (СПб., Изд-во СПбГПУ, 2008) с. 3.
- [2] Г.Е. Давидюк, А.П. Галушка, В.С. Манжара, Н.С. Богданюк. Изв. вузов. Физика, № 7, 37 (1980).
- [3] Г.Ю. Давидюк, Н.С. Богданюк. Изв. вузов. Физика, № 2, 19 (1984).
- [4] *Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$* , под ред. С.А. Медведева (М., Мир, 1970).
- [5] Н.Е. Корсунская, И.В. Маркевич, М.Д. Моин, М.А. Танатар, И.Ю. Шаблий. ФТТ, **9**, 3223 (1982).
- [6] E.T. Handelman, D.G. Thomas. J. Phys. Chem. Sol. B, **10**, 1261 (1965).
- [7] Н.Е. Корсунская, И.В. Маркевич, И.Ю. Шаблий, М.К. Шейнкман. ФТП, **15**, 279 (1981).
- [8] М.С. Бродин, И.Я. Городецкий, Н.Е. Корсунская, И.Ю. Шаблий. Укр. физ. журн., **24**, 1539 (1979).
- [9] Р.Ф. Коноплева, В.Л. Литвинов, Н.А. Ухин. *Особенности радиационных повреждений полупроводников частицами высоких энергий* (М., Атомиздат, 1971).

- [10] В.Л. Винецкий, Г.А. Холодарь. Радиационная физика полупроводников (Киев, Наук. думка, 1979).
- [11] A.P. Galushka, G.E. Davidyuk. J. Phys. D: Appl. Phys. B, **10**, 933 (1977).
- [12] Ж. Панков. *Оптические процессы в полупроводниках* (М., Мир, 1973).
- [13] В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, Р. Кайпер, А.Г. Миронов, Р. Эндерлайн, Б. Эссер. *Электронная теория неупорядоченных полупроводников* (М., Наука, 1981).
- [14] Б. Келли. *Радиационное повреждение твердых тел* (М., Атомиздат, 1970).
- [15] *Точечные дефекты в твердых телах*, под ред. Б.И. Болтакса, Т.В. Машовец, А.Н. Орлова (М., Мир, 1979).
- [16] Г.Е. Давидюк, В.В. Божко, Л.В. Булатецкая. Вестн. Волын. нац. ун-та. Физ. науки, № 6, 13 (2007).
- [17] Г.Е. Давидюк, Н.С. Богданюк, А.П. Шаварова. ФТП, **28**, 2056 (1994).
- [18] Н.С. Богданюк, Г.Е. Давидюк, А.П. Шаварова. ФТП, **29**, 357 (1995).
- [19] Г.Е. Давидюк, Н.С. Богданюк, А.П. Шаварова, А.А. Федонюк. ФТП, **31**, 1013 (1997).
- [20] Г.Е. Давидюк, В.С. Манжара, Н.С. Богданюк, А.П. Шаварова, В.В. Булатецкий. Неорг. матер., **33**, 20 (1997).
- [21] Г.Е. Давидюк, В.С. Манжара, Н.С. Богданюк, А.П. Шаварова, В.В. Булатецкий. ФТП, **31**, 390 (1997).

Редактор Л.В. Беляков

Influence of defects formed by fast reactor neutrons on the exciton luminescence spectra of cadmium sulfide single crystals

G.E. Davidyuk, N.S. Bogdanyuk, V.V. Bozhko,
A.H. Kevshyn, V.S. Manzhara*, V. Kažukauskas⁺

Department of Solid State Physics,
Volyn National University,
43025 Lutsk, Ukraine

* Institute of Physics National Academy
of Science of Ukraine,
03680 Kiev, Ukraine

⁺ Semiconductor Physics Department
and Institute of Applied Research,
Vilnius University,
10222 Vilnius, Lithuania

Abstract The influence of clusters of defects formed by neutron radiation in the CdS single crystals on parameters of the spectra of the excitation photoluminescence at $T \approx 4.2$ K was studied. It was found experimentally that irradiation of the samples by fast reactor neutrons with energy $E \approx 1$ MeV and dose of $\Phi = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ leads to decrease (approximately 50 times) of intensity of the excitonic photoluminescence lines I_1 ($\lambda_{\text{max}} = 488.7$ nm), I_2 ($\lambda_{\text{max}} = 486.9$ nm), and I_3 ($\lambda_{\text{max}} = 486.3$ nm) with redistribution of the emission in favor of the lines I_1 and I_3 , increase of its half-width from 2 to 5–6 Å without change of maxima position in the emission spectrum.

Explanation of the observed experimental results was carried out on the basis of model of the two-phase system consisting of the little defective area of the CdS single crystal in which the defect clusters are impregnated (formed by neutron irradiation), that are nanoscale grains with strongly disordered structure.