

СПЕКТРИ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ОПРОМІНЕНИХ ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНИМИ ЕЛЕКТРОНАМИ КРИСТАЛІВ $CdS_{1-x}Se_x$

Ю.М.Ажнюк, О.В.Гомоннай, Д.Б.Гоєр,
І.Г.Мегела, Л.Г.Романова

Інститут електронної фізики НАН України, 294016, Ужгород, вул. Університетська, 21

Проведено дослідження спектрів фотолюмінесценції змішаних монокристалів $CdS_{1-x}Se_x$ ($0 \leq x \leq 0.6$), опроміненних при 77 та 300 К електронами енергією 10 МеВ, потік яких змінювався від 10^{16} до 10^{18} см⁻². Показано, що опромінення електронами з енергією 10 МеВ веде до утворення в $CdS_{1-x}Se_x$ ізольованих дефектів, а не їх скупчень. Проаналізовано дозові залежності інтенсивностей смуг фотолюмінесценції у видимій області спектру, обговорюються моделі відповідних центрів рекомбінації.

Кристали системи $CdS_{1-x}Se_x$ є відомими люмінесцентними матеріалами і привертають увагу дослідників як у монокристалічному, так і в мікрокристалічному стані [1–4]. Відомо, що характер люмінесценції в них, як і в інших сполуках типу A^2B^6 , сильно залежить від умов приготування та зовнішніх впливів [1, 2, 5, 6]. Тому дослідження впливу опромінення високоенергетичними електронами на спектри фотолюмінесценції (ФЛ) $CdS_{1-x}Se_x$ являють інтерес як з точки зору вивчення люмінесцентних властивостей опромінених матеріалів, так і для з'ясування особливостей утворення і трансформації в них радіаційних дефектів.

Нами проведено вимірювання спектрів ФЛ в області 480–800 нм кристалів $CdS_{1-x}Se_x$ ($0 \leq x \leq 0.6$), опроміненних при кімнатній температурі електронами енергією 10 МеВ, потік яких Φ змінювався від 10^{16} до 10^{18} см⁻². Ми також досліджували ФЛ кристалів CdS і $CdS_{0.4}Se_{0.6}$, опроміненних електронами з енергією 10 МеВ ($\Phi = 10^{17}$ см⁻²) при 77 К і відпалених до кімнатної температури. Під час опромінення при кімнатній температурі кристали охолоджувалися парою азоту, щоб уникнути термічного відпалу утворених електронним пучком радіаційних дефектів. Опромінення при низькій температурі

проводилось у спеціально сконструйованій камері, яка забезпечувала охолодження зразка струменем рідкого азоту та перенесення його до кріостата без підвищення температури. Вимірювання спектрів ФЛ проводилося з полірованих граней кристалів при 77 К на спектрометрі ДФС-24, для збудження використовувався Ar^+ -лазер з довжинами хвиль 476.5, 488.0 та 514.5 нм. Спектральна ширина щілини не перевищувала 0.2 нм. Паралельно з люмінесценцією реєструвалися спектри комбінаційного розсіювання (КР) світла, інтенсивності ліній КР першого порядку використовувалися для нормування інтенсивностей смуг ФЛ.

Спектри люмінесценції неопроміненних та опроміненних електронами твердих розчинів $CdS_{1-x}Se_x$ показано на рис. 1. Положення спектральних ліній, яке в даному інтервалі концентрації x плавно змінюється зі зміною компонентного складу, загалом узгоджується з даними інших авторів, про що свідчить зіставлення енергетичних положень виявлених нами максимумів ФЛ $CdS_{1-x}Se_x$ з результатами [1], наведене на рис.2.

У даній системі кристалів найбільш вивченим є сульфід кадмію, смуги люмінесценції в якому відповідно до спектральної області традиційно поділяють на

“зелені” (510–540 нм), “оранжеві” (580–640 нм), “червоні” (710–880 нм) та більш довгохвильові “інфрачервоні”. Нерідко така ж термінологія використовується і для змішаних кристалів $CdS_{1-x}Se_x$, незважаючи на зміщення спектрального положення відповідних максимумів. Як видно, в спектрах досліджуваних зразків проявляються не всі відомі смуги, що, очевидно, пов'язано з різною концентрацією на-

явних власних дефектів та неконтрольованих домішок, з можливою перебудовою комплексів, відповідальних за випромінювальну рекомбінацію, а також зі збільшенням ширини ліній люмінесценції за рахунок композиційних флуктуацій, що веде до маскуванню деяких менш інтенсивних смуг іншими, близькими за енергетичним положенням.

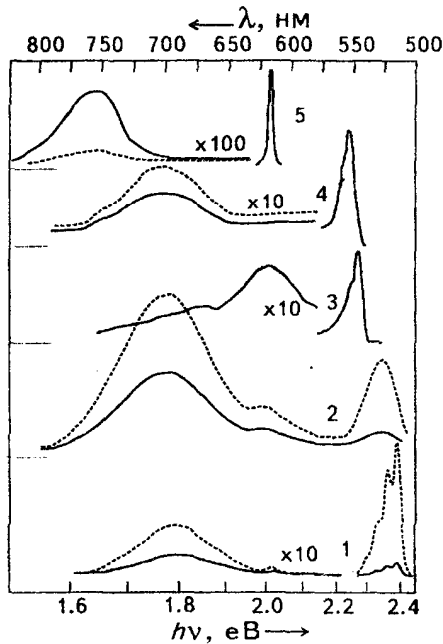


Рис. 1. Спектри ФЛ неопромінених (суцільна лінія) та опромінених при 300 К потоком електронів $\Phi = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (штрихова лінія) монокристалів $CdS_{1-x}Se_x$: $x = 0$ (1), 0.12 (2), 0.23 (3), 0.32 (4), 0.6 (5). Температура вимірювання 77 К при збудженні вимірюванням з довжиною хвилі 476.5 (1), 488.0 (2, 3), 514.5 (4, 5) нм.

Найбільш високоенергетичним максимумом ФЛ у CdS є вузький пік екситонної люмінесценції при 2.533 eV (490 нм). Відповідні максимуми спостерігаються і для змішаних кристалів з малою концентрацією селену (див. криву 1 на рис. 2). При цьому зазначимо, що прояв екситонного максимуму в спектрі ФЛ сильно залежить від умов збудження, насамперед від енергії збуджуючого лазерного випромінювання. Як правило, при цьому на фоні екситонної люмінесценції спостерігаються максимуми багатофонованого резонансного комбінаційного розсіювання світла.

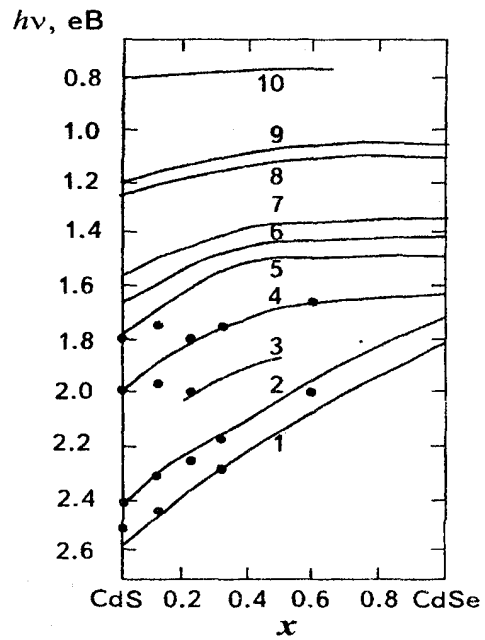


Рис. 2. Композиційна залежність положень максимумів смуг ФЛ у кристалах $CdS_{1-x}Se_x$: суцільна лінія – дані [1], точки – результати, отримані нами експериментально.

Вплив електронного опромінення на екситонну люмінесценцію та резонансне комбінаційне розсіювання в $CdS_{1-x}Se_x$ є предметом окремого розгляду.

У зеленій області спектру CdS спостерігається серія смуг т. зв. крайової ФЛ – максимум при 2.405 eV (516 нм) та його фононні повторення. Зазначимо, що спектральне положення безфононної лінії ФЛ проміжне між положеннями безфононних ліній відомих короткохвильової (513–515 нм) [6–10] та довгохвильової (517–520 нм) [6–8] крайової люмінесценції CdS . Вважається, що перша з них пов'язана з міждо-

мішковими переходами в донорно-акцепторних (ДА) парах [5–8], а друга – з зонно-домішковими переходами (зона провідності – акцептори) [5, 6, 8]. Донори в ДА парах мілкі, а акцептори, що відповідають обом серіям, глибокі й мають спільну природу [6]. Як правило, при 77 К спостерігається серія смуг короткохвильової ФЛ, тому можна вважати, що зелена ФЛ, яку ми спостерігали, обумовлена переходами на ДА-парах з участю мілких донорів та глибоких акцепторів.

У змішаних кристалах смуги “зеленої” люмінесценції зміщуються в бік менших енергій, при цьому фононні повторення не спостерігаються у вигляді окремих піків, а вносять вклад у збільшення ширини та асиметрію лінії, що пов’язується з впливом розупорядкування та зі зміною фононного спектру змішаних кристалів (рис.1). Зникнення фононної структури ліній ФЛ у змішаних кристалах $CdS_{1-x}Se_x$ вже для $x = 0.1$ зафіксовано і в [1].

Опромінення електронами енергією 10 МеВ при $\Phi \leq 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ у кристалі CdS та твердих розчинах з низьким вмістом селену веде до зростання інтенсивності зеленої ФЛ у 5–10 разів, що узгоджується з результатами досліджень [11, 12], отриманими для CdS при опроміненні електронами дещо меншої енергії (1.2 МеВ). Детальний аналіз впливу опромінення й відпалу дав змогу авторам [12] встановити, що зелена люмінесценція CdS зумовлена двома типами центрів: (а) лінія при 2.405 еВ (515 нм) та її фононні повторення – розподіленими донор-акцепторними парами з акцептором – міжвузловим атомом сірки S_i (при цьому роль донорів у ДА парі можуть відігравати вакансії сірки V_S з $E = E_c - (0.03 \div 0.05 \text{ еВ})$); (б) лінія при $E = 2.375 \text{ еВ}$ ($\lambda = 522 \text{ нм}$) – більш складними центрами рекомбінації з участю в ролі донорів міжвузлових атомів кадмію Cd_i (остання смуга проявляється в кристалах CdS з надлишком Cd, або ж Cd_i утворюються при електронному опроміненні [12]).

Отримані нами результати дають підстави припустити, що і в твердих розчи-

нах (принаймні для $x \leq 0.3$) центри “зеленої” ФЛ (крива 2 на мал. 2) мають аналогічну природу.

Зазначимо, що в CdS, опроміненому тепловими [13] та швидкими [14] нейтронами, спостерігається значне зменшення інтенсивності зеленої ФЛ, що пояснюється впливом на центри випромінювання електричних та пружних полів кластерів дефектів, утворених при нейтронному опроміненні. Кластери також є ефективними стоками для домішок, що можуть входити до складу центрів рекомбінації, зокрема атомів міді [14]. Зіставлення цих даних із зафіксованим нами зростанням інтенсивності “зеленої” ФЛ внаслідок електронного опромінення свідчить про те, що, на відміну від нейтронів, електрони з енергією 10 МеВ, як і більш низькоенергетичні електрони, утворюють в CdS та твердих розчинах на його основі ізольовані дефекти (вакансії, міжвузлові атоми), а не їх скупчення.

Смугу ФЛ 3 (рис. 2), що спостерігається лише в змішаних кристалах в інтервалі x від 0.2 до 0.5 [1], нами зафіксовано тільки для кристалів з $x=0.23$ та 0.32. Можливо, ця смуга обумовлена випромінювальною рекомбінацією електронів та дірок на донорно-акцепторних парах, оптимальні умови для якої реалізуються для проміжних складів $CdS_{1-x}Se_x$ [1], однак достатніх підстав для підтвердження такого припущення немає.

В оранжевій області спектру CdS ми спостерігали досить слабку смугу ФЛ з піком при енергії 2.00 еВ (620 нм), яка пояснюється рекомбінацією через ДА пари (Cd_i-Cu_{Cd}), (Cd_i-Ag_{Cd}) [5, 15] або суперпозицією смуг, більш високоенергетична з яких обумовлена асоційованими тримерами $Cu_i-A_{Cd}-Cd_i$, $Ag_i-A_{Cd}-Cd_i$ [16]. Зазначимо, що аналогічна смуга (лінія 4 на рис. 2) проявляється і в змішаних кристалах в усьому досліджуваному нами інтервалі концентрацій x . Деяке відхилення енергії піка для кристала $CdS_{0.88}Se_{0.12}$ від залежностей, отриманих в [1], може бути пояснено тим, що ця смуга спостерігається на фоні інтенсивної широкої смуги

“червоної” люмінесценції і внаслідок су-перпозиції контурів видимий спектраль-ний максимум може бути зміщений. Для кристалів з $x > 0.3$ смуга 4 домінує в дов-гохвильовій ділянці спектру, маскуючи більш низькоенергетичну смугу 5, що, очевидно, й зумовлює значну її напівши-рину для $CdS_{0.68}Se_{0.32}$ (рис. 1).

У кристалах $CdS_{1-x}Se_x$, опромінених по-током електронів, дозова поведінка інтен-сивності смуги 4 помітно залежить від x . Якщо для кристалів з низькою концентра-цією селену (рис. 3, а) спостерігається де-яке її збільшення з опроміненням (точні кількісні оцінки інтенсивності ускладню-ються через близькість широкої смуги 5 “червоної” ФЛ), то для $x = 0.6$ опромінен-ня веде до зменшення інтенсивності смуги з максимумом при 1.65 еВ більш ніж на порядок для максимальної величини $\Phi = 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (рис. 3, б).

Зауважимо, що вплив опромінення еле-ктронами з енергією 1.2 МеВ на оранжеву ФЛ CdS детально розглянуто в [17], де ви-явлено, що характер дозової залежності її інтенсивності дуже істотно залежить від початкової інтенсивності оранжевої ФЛ, що, в свою чергу, визначається наявними домішками. З залежностей інтенсивностей оранжевої ФЛ від потоку електронів та температури ізохронного відпалу зробле-но висновок про те, що центрами, відпо-відальними за оранжеву ФЛ, є комплекси з участю міжвузлових атомів кадмію та деякої неконтрольованої домішки, роль якої можуть відігравати атоми кисню. Слід, однак, зазначити, що при дослі-дженні спеціально не легованих та лего-ваних міддю кристалів CdS в [17] макси-мум оранжевої ФЛ проявлявся при 2.05 еВ (605 нм), а в наших дослідженнях – при 2.00 еВ (620 нм), що може вказувати на наявність інших центрів рекомбінації, відповідальних за дану смугу. Їх роль мо-жуть відігравати ДА пари, оскільки, як показано в [5], ізольовані донори не є

центрами рекомбінації в $n-CdS$. Відомо, що в CdS максимум ФЛ у цій ділянці спе-ктру проявляється, зокрема, в кристалах, легованих донорами Ga і In та акцептора-ми Ag і Cu [5], неконтрольована присут-ність яких може бути причиною даної смуги ФЛ.

З огляду на таку неоднозначність трак-тувань природи центрів, відповідальних за смугу 4 у CdS , можливість їх однозначної ідентифікації для змішаних кристалів ви-глядає ще більш проблематичною, однак усі дані вказують на присутність у їхньо-му складі акцепторів міді або срібла.

Докорінна відмінність у дозовій пове-дінці смуги ФЛ 4 при 1.65 еВ кристала $CdS_{0.4}Se_{0.6}$ від кристалів з меншим вмістом селену вказує на різну природу відповід-них центрів рекомбінації. Зауважимо, що при аналізі композиційної поведінки сму-ги ФЛ 7 у кристалах $CdS_{1-x}Se_x$ зафіксовано зміну природи центрів з нейтральних комплексів на однозарядні акцептори зі зміною x [1], яка відбувається при $x \approx 0.5-0.6$. Оскільки центри обох смуг (4 і 7) включають в себе акцептори Cu_{Cd} та Ag_{Cd} [1, 5] і в їхній концентраційній поведінці простежується явна кореляція [1], цілком вірогідно, що аналогічна перебудова по-близу $x \approx 0.5-0.6$ відбувається і для комп-лексів, що визначають смугу ФЛ 4. В та-кому разі в $CdS_{0.4}Se_{0.6}$ смуга 4 обумовлена однозарядними акцепторами Cu_{Cd} та Ag_{Cd} , і сильне зменшення її інтенсивності з опроміненням (див. рис. 3, б) може, на нашу думку, пояснюватися тим, що раді-аційно індуковані вакансії халькогену та міжвузлові атоми кадмію утворюють з на-явними однозарядними акцепторами ком-плекси, які відповідають за рекомбінацій-ні процеси з нижчою енергією випромі-нювання. Зокрема, модель комплексів $Cu(Ag)_{Cd}-Cd_i$ як центрів, що визначають смугу ФЛ 7, було запропоновано в [5].

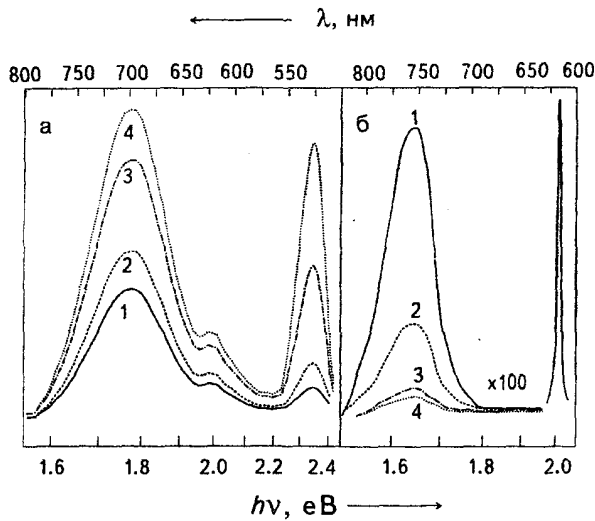


Рис. 3. Спектри ФЛ монокристалів $CdS_{0.88}Se_{0.12}$ (а) та $CdS_{0.4}Se_{0.6}$ (б), опромінені при 300 К потоками електронів $\Phi = 0$ (1), 10^{16} (2), $3 \cdot 10^{17}$ (3) та 10^{18} (4) cm^{-2} .

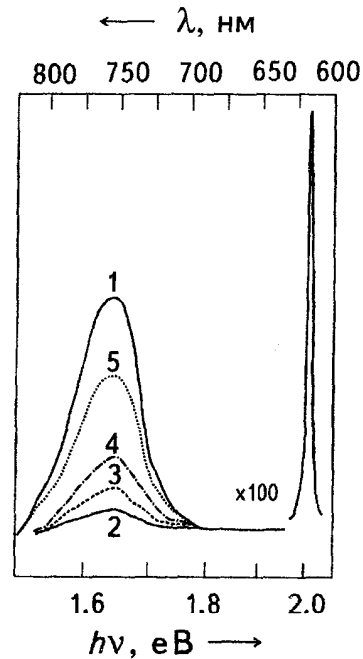


Рис. 4. Спектри ФЛ монокристала $CdS_{0.4}Se_{0.6}$: до опромінення (1), після опромінення при 77 К потоком електронів $\Phi = 10^{17} cm^{-2}$ (2), після відпалу до температури 125 К (3), 200 К (4), 250 К (5). Температура вимірювання 77 К.

Як показали проведені нами дослідження, низькотемпературне (77 К) опромінення електронами кристала $CdS_{0.4}Se_{0.6}$ веде до сильнішого гасіння смуги ФЛ 4 при 1.65 eВ (див. рис. 4), ніж при аналогічному значенні Φ для опромінення при кімнатній температурі (рис. 3, б). Проведений ізохронний (20 хв) відпал опроміненіх зразків в інтервалі 100–300 К показав поступове відновлення інтенсивності даної смуги, яке відбувається неперервно в даному температурному інтервалі й, найімовірніше, продовжується при подальшому зростанні температури. Відповідні спектри показано на рис. 4. Очевидно, утворені комплекси акцепторів з елементарними радіаційними дефектами є нестійкими вже при 100–300 К, і їх розпад веде до відновлення смуги ФЛ 4.

Що стосується досить широкої смуги 5 “червоної” ФЛ, яка проявляється в досліджуваних нами кристалах CdS та $CdS_{0.88}Se_{0.12}$, то зі збільшенням потоку електронів Φ спостерігається зростання її інтенсивності (див. рис. 1, 3), що узгоджу-

ється з результатами досліджень для CdS , опроміненого електронами з енергією 1.2 MeВ [18], де зроблено висновок, що широка смуга при 1.72 eВ обумовлена центрами рекомбінації з участю вакансій сірки та кадмію ($V_{Cd}^- - V_S^+$) та домішок ($Cu_{Cd}^- - V_S^+$). Зауважимо, що ізольовані центри V_{Cd}^- та Cu_{Cd}^- утворюють у забороненій зоні практично однакові рівні з енергією $E_v + (1.1 \div 1.2)$ eВ [5], тому деяку відмінність положення максимуму смуги 5 у проведених нами вимірюваннях (1.80 eВ) від даних [18] можна пояснити різним вкладом названих центрів у сумарну випромінювальну рекомбінацію, що, очевидно, пов'язано з різною вихідною концентрацією власних дефектів та неконтрольованих домішок.

Проведені нами дослідження спектрів фотолюмінесценції твердих розчинів $CdS_{1-x}Se_x$, опроміненіх електронами з енергією 10 MeВ, показали, що в кристалах з високим вмістом сірки опромінення веде до зростання концентрації комплексів, відповідальних за смуги люмінесцен-

ції. На підставі отриманих експериментальних результатів та літературних даних проаналізовано моделі центрів, відповідальних за смуги фотолюмінесценції. Показано, що в змішаних кристалах $CdS_{1-x}Se_x$ при $x \approx 0.5 - 0.6$ відбувається трансформація центрів люмінесценції, відповідальних

за смугу при 1.65 eV, з нейтральних комплексів у однозарядні акцептори, наслідком чого є сильне радіаційне гасіння цієї смуги ФЛ у кристалах з високою концентрацією селену.

1. И.Б.Ермолович, Н.И.Витриховский, И.И.Георгиева и др., ФТП. 15, 907 (1981).
2. R.Halsted, In: Physics and Chemistry of II-VI Compounds (Amsterdam, North-Holland Publishing Co., 1967).
3. М.Я.Валах, Н.Р.Кулиш, В.П.Кунец и др., УФЖ. 38, 1667 (1993).
4. P.Nemes, F.Trojanek, P.Maly, Phys. Rev. B. 52, 8605 (1995).
5. И.Б.Ермолович, Г.И.Матвиевская, Г.С.Пекарь, М.К.Шейнкман, УФЖ. 18, 729 (1973).
6. М.А.Ризаханов, М.К.Шейнкман, ФТП. 18, 1788 (1984).
7. В.Ф.Гринь, А.В.Любченко, Е.А.Сальков, М.К.Шейнкман, ФТП. 9, 303 (1975).
8. В.Ф.Гринь, А.В.Любченко, Е.А.Сальков, М.К.Шейнкман, ФТП. 9, 1507 (1975).
9. Н.М.Кролевец, Н.Е.Корсунская, Т.В.Торчинская, Н.С.Халимова, ФТП. 13, 1824 (1979).
10. Н.Е.Корсунская, Н.М.Кролевец, И.В.Маркевич и др., ФТП. 10, 293 (1976).
11. Г.Е.Давидюк, Н.С.Богданюк, А.П.Шаварова, ФТП. 28, 2056 (1994).
12. Н.С.Богданюк, Г.Е.Давидюк, А.П.Шаварова, ФТП. 29, 201 (1995).
13. И.Б.Ермолович, В.В.Горбунов, И.Д.Конозенко, ФТП. 11, 1812 (1977).
14. Г.Е.Давидюк, В.С.Манжара, Н.С.Богданюк и др., Неорг. матер. 33, 20 (1997).
15. И.Б.Ермолович, Г.И.Матвиевская, М.К.Шейнкман, ФТП. 9, 1620 (1975).
16. Ю.Н.Эмиров, С.С.Остапенко, М.К.Ризаханов, М.К.Шейнкман, ФТП. 16, 1371 (1982).
17. Н.С.Богданюк, Г.Е.Давидюк, А.П.Шаварова, ФТП. 31, 390 (1997).
18. Н.С.Богданюк, Г.Е.Давидюк, А.П.Шаварова, ФТП. 29, 357 (1995)..

PHOTOLUMINESCENCE SPECTRA OF HIGH-ENERGY ELECTRON-IRRADIATED $CdS_{1-x}Se_x$ CRYSTALS

**Yu.M.Azhniuk, A.V.Gomonnai, D.B.Goyer,
I.G.Megela, L.G.Romanova**

Institute of Electron Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci., Universytetska St. 21, Uzhhorod 294016

Photoluminescence spectra of mixed $CdS_{1-x}Se_x$ single crystals ($0 \leq x \leq 0.6$), irradiated at 77 and 300 K by 10-MeV electrons, their fluence being varied from 10^{16} to 10^{18} cm^{-2} , are studied. The irradiation is shown to result in the formation of isolated defects, not their clusters in $CdS_{1-x}Se_x$. The irradiation dose dependences of the photoluminescence band intensities in the visible spectral range are analyzed, the models for the corresponding recombination centres being discussed.