ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 2 (2006) С. 220-224

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 2 (2006) P. 220-224

УДК 548.73:538.95

ISSN 1729-4428

В.О. Зуєв, Л.М. Гориня, Н.Ю. Лавриненко, В.С. Манжара

Вплив електронного опромінювання на фотолюмінесценцію і край поглинання в CdP_2

Державний університет інформаційно-комунікаційних технологі
03110, Київ, Вул. Солом'янська, 7.

Досліджено вплив електронного опромінювання (1 МеВ) на фотолюмінесценцію і край поглинання кристалів CdP_2 . Знайдено прояв температурних фазових переходів та радіаційне упорядкування кристалів.

Ключові слова: поглинання, фотолюмінесценція, дифосфід кадмія, фазовий перехід.

Стаття поступила до редакції 07.11.2005; прийнята до друку 15.03.2006

Вступ

Кристали дифосфіду кадмія останнім часом привертають увагу дослідників, що зумовлено особливістю їх кристалічної структури та можливістю практичного використання в напівпровідниковій електроніці. Для цієї речовини симетрія фрагментів з сильним зв'язком аніон-катіон (фосфорні згрупування) нижча, ніж симетрія всього кристалу. В результаті можуть створюватися ідентичні по симетрії, але трансляційно нееквівалентні шарові пакети (ШП), які слабо зв'язані між собою, і довгоперіодичні одномірні модульовані структури типу простої спіралі (SS), тобто поперечні або поздовжні спінові хвилі (солітонні гратки) [1]. Слабкість зв'язку між ШП може приводити до політипії і полегшеності фазово-структурних перетворень в об'ємі і на поверхні кристалу.

Структурні особливості кристалів CdP_2 зумовлюють ряд незвичайних їх фізичних характеристик. Зокрема, в них спостерігаються аномалії в: температурних залежностях параметрів кристалічної гратки , рентгенографічних характеристиках, теплоємності, інтенсивності КРС і показника заломлення [2-7]. Зроблено припущення , що фазовий перехід (ФП) сумірна - несумірна фаза (ФП типу низькосиметрична- високосиметрична фаза) зумовлює "інварний ефект"- відсутність теплового розширення гратки при зміні температури та прояву мінімуму в температурній залежності швидкості ультразвуку. Нами виявлено [8], що саме в цих температурних інтервалах спостерігаються зміни характеристик краю поглинання. Таким чином, дослідження температурних змін краю поглинання може бути використано, як чутливий метод, для вивчення температурних змін структури цих кристалів та впливу на неї зовнішніх факторів.

Можливу перебудову кристалічної гратки можна здійснити електронним опромінюванням. Відомо, що при енергії електронів порядку 1 МеВ в бінарних напівпровідниках можуть утворюватися первинні радіаційні дефекти типу Френкеля- вакансії та міжвузлові атоми в обох підгратках сполуки, що може викликати перебудову структури нестійкої гратки. В даній роботі виконані порівняльні дослідження фотолюмінесценції і температурних залежностей краю поглинання (КП) в монокристалах CdP_2 еталонних та опромінених електронами. Температурний інтервал попередніх досліджень КП [8] для неопромінених зразків розширився до 4,2 К, що дозволило суттєво поповнити рентгенографічні, теплоємнісні , електронографічні та фотоелектричні дані про сполуку CdP_2.

I. Зразки, методи і результати досліджень

Вихідні кристали, вирощені в ІФТТ НП АН Білорусі методом описаним у [4] , мали p-тип провідності , концентрацію носіїв заряду – 10^{16} $см^{-3}$. Зразки опромінювалися електронами (дозами до 10^{14}ел/$см^2$, енергією 1 МеВ) у вакуумі при кімнатній температурі протягом 100 с.

На рис.1 представлені дані про низькотемпературну фотолюмінесценцію (ФЛ) еталонних і опромінених зразків. В еталонних спектрах фіксується серія піків A_0–A_7, які спостерігались раніше [9,10]. Встановлене екситонне походження цих піків (об'ємні екситони, які зв'зані на центрах з аксіальною симетрією). Лінія A_0

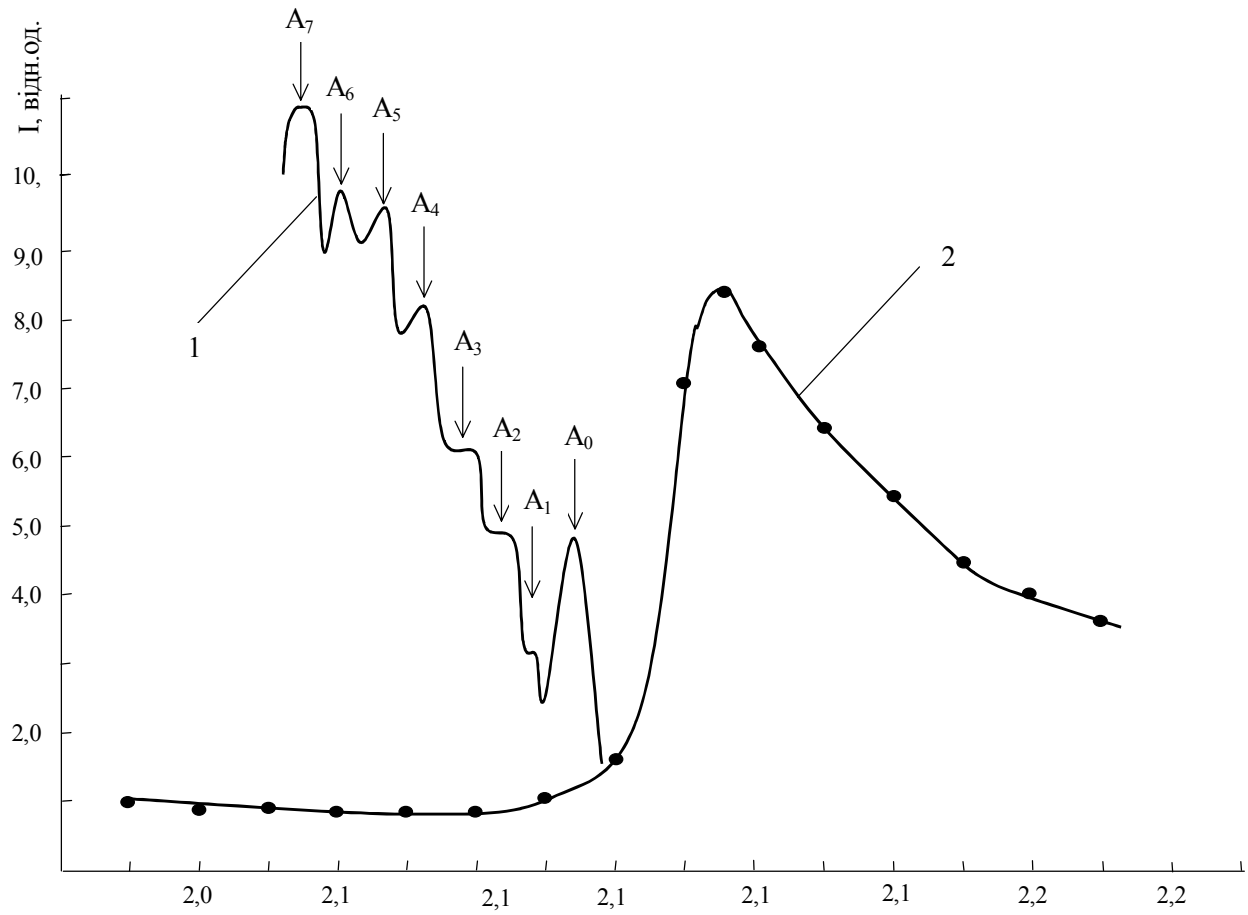

Рис. 1. Спектри прикрайової ФЛ дифосфіду кадмія (1-вихідні кристали, 2- кристали опромінені електронами).

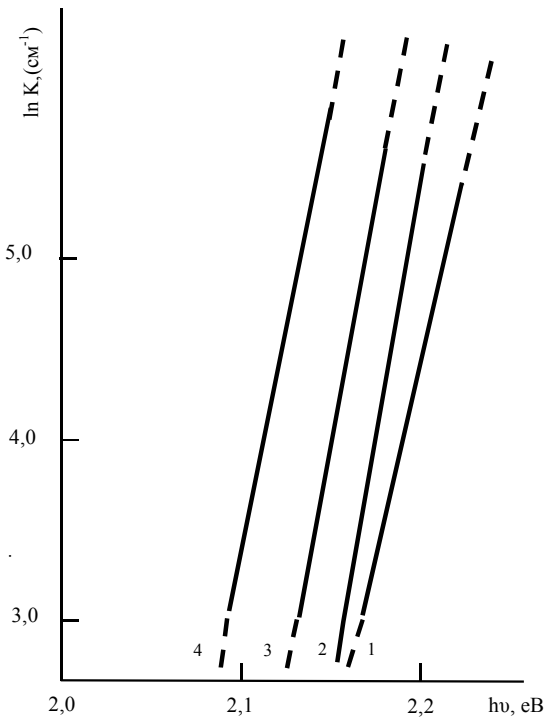

Рис. 2. Залежність ln K від hυ для вихідних (неопромінених електронами) монокристалів дифосфіду кадмія для температур T, K : 1- 4,2; 2- 50; 3- 100; 4- 150.

відповідає безфононному переходу , а лінія A_1–A_7 – переходам за участю фононів різної енергії.

Після опромінювання вихідна структура зникає. Одночасно виникає розмита і асиметрична смуга в діапазоні (2,15- 2,20) еВ.

Як випливає з [9] , ширина забороненої екситонної зони E_g^{ex} дорівнює 2,153 еВ (E||c) або 2,152 еВ (E ⊥ c). Тобто залежність від поляризації слабка. Ці значення відповідають нашим даним для ФЛ (крива 1).

Для опромінених зразків має місце ФЛ з $h\upsilon > E_g$, тобто поверхнева ФЛ. В умовах об'ємної ФЛ таке світіння маскується самопоглинанням. Одночасно таких обмежень немає для поверхневої люмінесценції.

На рис. 2 представлені залежності lnK(hυ) для неопромінених монокристалів CdP_2 (1- T=4,2 K; 2- 50K; 3- 100 K; 4- 150 K). Видно, що при зниженні температури КП зміщується в короткохвильову область і стає крутішим. Перетин залежностей ln K(hυ) в одній точці (виконання правила Урбаха) не спостерігається.

На рис. 3 наведені залежності ln K(hυ) для опромінених електронами зразків (1- T=4,2 K; 2- 50K; 3- 100 K; 4- 150 K). Видно, що після опромінювання з'являється діапазон температур (4,2-100)K, в якому прямі залежності ln K(hυ) перетинаються . Точка перетину має координати (параметри правила Урбаха [11]: E_0=2,196 еВ і ln K_0= 8,44.

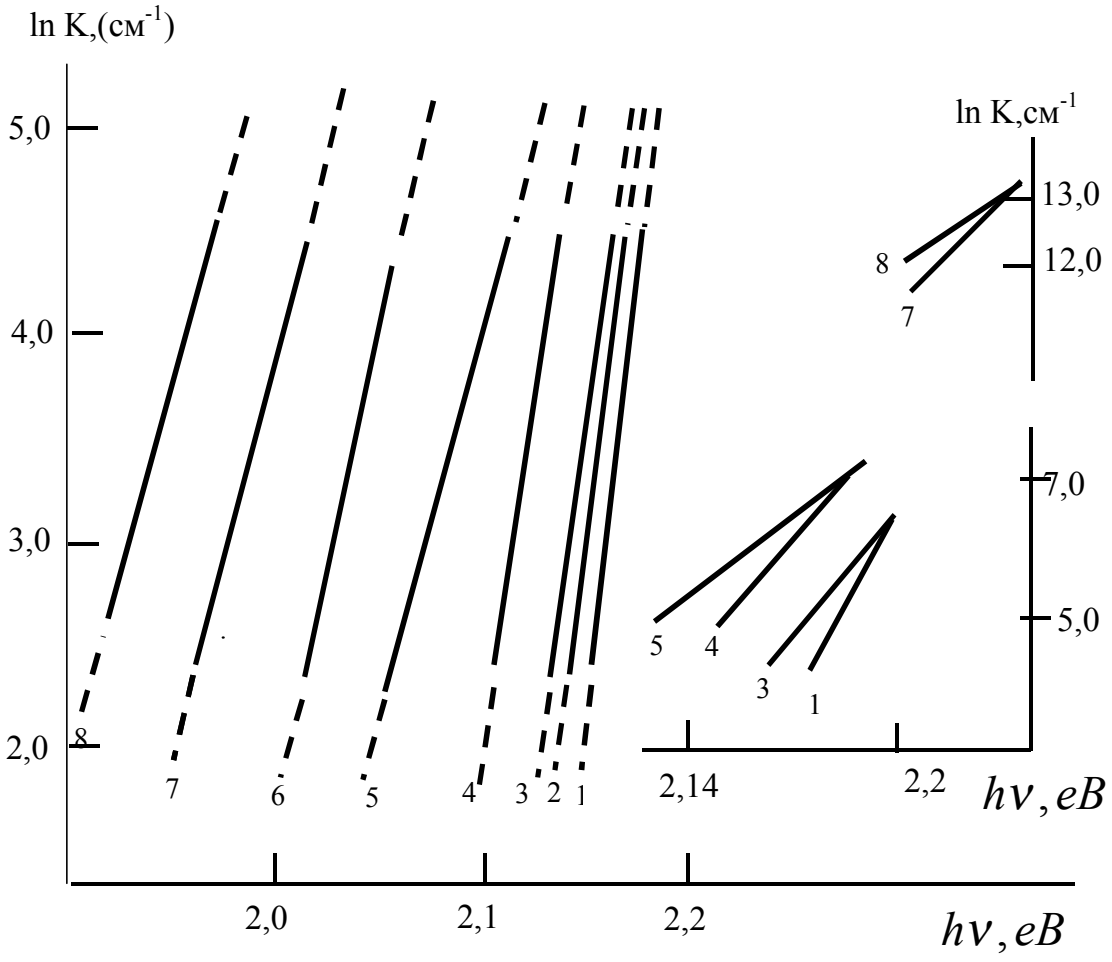

Рис. 3. Залежності ln K від hυ для опромінених електронами монокристалів дифосфіду кадмія для температур T, K : 1- 4,2; 2- 50; 3- 100; 4- 150.

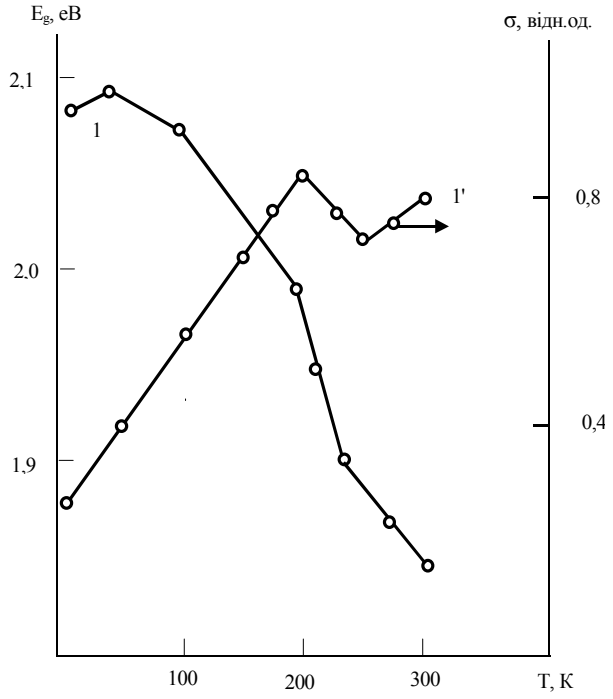

Рис. 4. Температурна залежність E_g і σ для вихідних кристалів CdP_2.

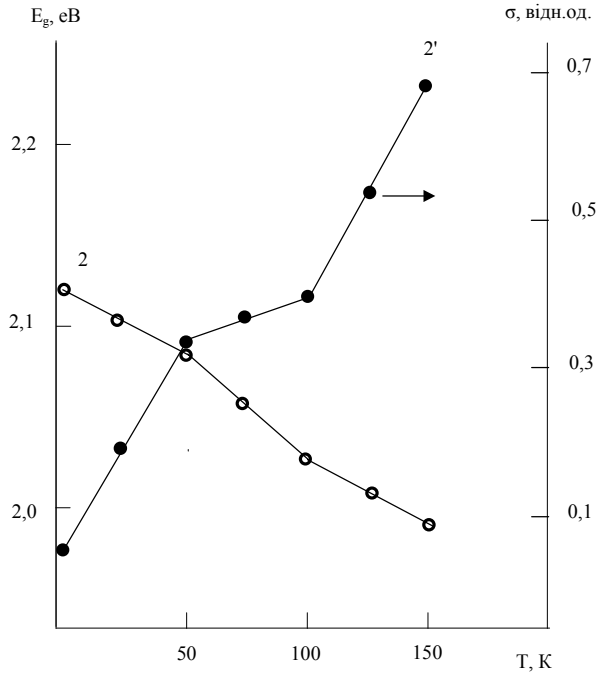

Рис. 5. Температурні залежності E_g і σ для кристалів CdP_2 опромінених електронами.

Таким чином, в опромінених зразках виконання правила Урбаха спостерігається в діапазоні (4,2-100)К, що суттєво відрізняється від ситуації для неопромінених кристалів CdP_2.

На рис. 4, рис. 5 приведені залежності параметрів правила Урбаха $E_g(T)$ і $\sigma(T)$ для неопромінених (1, 1') і опромінених (2, 2') зразків. Найяскравіше не монотонність залежності $\sigma(T)$ проявляється в опромінених кристалах при 50 і 100 К.

II. Обговорення отриманих результатів

Невиконання правила Урбаха у вихідних кристалах [11] вказує на їх низьку симетрію. Згідно [1,4,7] це обумовлено проявом несумірної фази. Виконання правила Урбаха після опромінювання свідчить про появу більш симетричної сумірної фази. Не монотонність залежності $\sigma(T)$ згідно [4,7] може вказувати на фазовий перехід типу "сумірна - несумірна" фази.

Отриманий результат трохи незвичний. Адже згідно з [12] більшість (як релаксуючих, так і заморожених) дефектів , що виникають при опроміненні, повинні знижувати симетрію кристалів (погіршуюча дія опромінювання). Експериментально ж виявлено прояв формування більш високо симетричної фази, тобто спостерігалася поліпшуюча дія такого поверхневого впливу як електронне опромінювання.

Слід відмітити, що на відміну від проникаючого γ- опромінювання, електронне опромінювання впливає безпосередньо лише на приповерхневу ділянку монокристалу. Одночасно зміни характеристик краю поглинання свідчать про структурні зміни в об'ємі кристалу [15-16] . Можна зробити висновок, що впорядкування монокристалу відбувається завдяки гетеруванню дефектів з його об'єму на поверхню [17].

Таким чином, перебудова поверхневого шару після опромінювання відбувається в напрямі радіаційно- стимульованого флуктуаційного фазового переходу (ФФП) . Як відомо, наявність в гамільтоніані для кристалів CdP_2 інваріанту Ліфшиця обумовлює можливість подібних ФФП, які супроводжуються утворенням природної надгратки та мінізонної структури [1]. Вихід надгратки на поверхню дозволяє спостерігати відповідне випромінювання, енергія якого перевищує ширину зони, що обумовлена основною граткою кристалу.

Мабуть, аналогічне випромінювання, яке спостерігалося в GaAs [13], також пов'язане з утворенням мінізон на поверхні GaAs. Це імітує виникнення "широкозонної фази".

Висновки

Таким чином, отримані в роботі дані доповнюють експериментальні результати, проаналізовані в [1] для ZnP_2 та CdP_2 по утворенню в цих кристалах мінізон. Як теоретично обгрунтовано в [1] , виникнення мінізон є наслідком утворення довгоперіодичних модульованих структур , з періодом який набагато перевищує період основної гратки. В свою чергу , поява надструктури викликана порушенням "природного" кута між квазіспінами сусідніх шарових пакетів. Їх неоднорідне упакування приводить до прояву модульованих структур типу простої спіралі або солітонної гратки . При цьому мілке дроблення енергетичних зон (і взагалі спектру збудження) є прямим наслідком одномірного модульованого потенціалу, як і у класичних гратках.

Слід відзначити, що в якості альтернативної моделі можна розглядати можливість прояву (в фото-ЕРС і фотолюмінесценції) квазідіелектричної фази з E_g більшою, ніж у CdP_2.

Для остаточних висновків необхідний подальший розвиток теорії [1] , конкретний розрахунок (на основі рівнянь Матьє) ширини мінізон і мініщілин у CdP_2 для кількісного співставлення теорії та експерименту. Необхідні також оже- спектроскопічні дослідження поверхневих фаз.

Зуєв В.О. – доктор фізико-математичних наук, професор;
Гориня Л.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент, провідний науковий співробітник Національної академії оборони України;
Лавріненко Н.Ю. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Манжара В.С. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник.

[1] Г.П. Чуйко // *УФЖ*, **34**(2), сс. 271-276 (1989).
[2] V.V. Sobolev, N.N. Syrby, N. N. Sushkevich // *Phys. status solidi B*. **43**(3), pp. 73-75 (1971).
[3] W. Zdanowicz, A. Wakowski // *Ibid*. **10**(1) pp. K93-K94 (1967).
[4] А.У. Шелег, Н.Р. Теханович, Т.И. Якубенко и др. // *Изв. АН СССР. Неорган. Материалы.* **23**(5), сс. 714-716 (1987).
[5] V.G. Fedotov, A.G. Bychkov, D.N. Karlikov // *Phys. status solidi A*. **76**(1), pp. 121-126 (1983).
[6] Л.М. Горыня, В.А. Зуев, В.Г. Федотов и др. // *УФЖ.* **34**(5), сс. 746-747 (1989).
[7] А.У. Шелег, В.П. Новиков // *ФТТ,* **24**(11), сс. 3508-3511 (1982).
[8] В.А. Зуев, Н.Ю. Лавриненко, А.А. Мельников и др. // *УФЖ.* **35**(12), сс. 1804-1806 (1990).

[9] Н.Н. Сырбу *Оптоэлектронные свойства соединений группы A^2B^5*. Кишинев. Штиинца (1983).
[10] R. Bindemann, U. Fisher, K. Kreher, N.N. Syrby // *Phys. status solidi B*. **69**(3), pp. K79-K84 (1975).
[11] M.V. Kurik // *Phys. status solidi A*. **8**(2), pp. 9-45 (1971).
[12] V.I. Halperin, C.M. Varma //*Phys. Rev. B*. –1976.-N9, P 4030-4041.
[13] В.А. Зуев, А.В. Саченко, К.Б. Толпыго *Неравновесные процессы в полупроводниках и полупроводниковых приборах.* М. Сов. радио (1977).
[14] Н.Л. Дмитрук // *Фундаментальные вопросы ионной имплантации: Материалы Ш Всесоюз. Шк. Алма-Ата, 17-23 июня 1985г.* Алма-Ата: Наука, сс. 60-81 (1987).
[15] М.М. Курик, Л.И. Цикора // *ФТТ.* **11**(9), сс. 2624-2626 (1969).
[16] V.I. Zametin // *Phys. status solidi B*. **124**(2), pp. 625-640 (1984).
[17] Б.Н. Романюк. Физические принципы структурного планарного гетерирования // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника.* (16), сс. 37-42 (1989).

V.A. Zuev, L.M. Gorynya, N.U. Lavrinenko, V.S. Manjara

The Effect of Electron Irradiation on the Photoluminescence and the Absorption Edge of CdP_2

Ukrainian National Defence Academy, 28 Povytroflotsky prospect, Kyiv 03045, Ukraine

The effect of electron irradiation (1 MeV) on the CdP_2 crystal photoluminescence and the absorption edge has been studied. It has been found the showing of temperature phase transition and crystal radiation ordering.