

Г.Є. Давидюк, В.В. Божко, Г.Л. Мирончук

Вплив поверхні зразка на механізми дефектоутворення при електронному опроміненні спеціально нелегованих і легованих міддю монокристалів сульфіду кадмію

Волинський державний університет імені Лесі Українки
пр. Волі, 13, м. Луцьк, 43025, тел. (803322) 4922
e-mail: ft@lab.univer.lutsk.ua

В роботі досліджувалися спеціально нелеговані і леговані міддю монокристали CdS. Опромінення зразків електронами з $E = 1,2$ MeV (дозою $\Phi = 2 \cdot 10^{17}$ ел/см²) веде до утворення рухливих при кімнатній температурі дефектів, а також, розпаду вихідних донорно-акцепторних асоціатів. Більш радіаційно стійкими виявилися монокристали CdS. Первинні радіаційні дефекти в CdS:Cu – зразках ($N_{Cu} = 10^{18}$ см⁻³) утворюють після опромінення вторинні дефекти, які грають роль швидких центрів рекомбінації і відповідальні за домішкову фотопровідність. При зберіганні опромінених кристалів в їх приповерхневій області формуються парамагнітні центри. Робляться висновки про природу вторинних радіаційних дефектів відповідальних за фотоактивні і парамагнітні центри в опромінених зразках.

Ключові слова: монокристали, поглинання, радіація.

Стаття поступила до редакції 07.07.2007; прийнята до друку 14.09.2007.

Вступ

Більшість експериментальних робіт присвячених дослідженню впливу електронної радіації на фізичні властивості бінарних халькогенідних напівпровідників групи $A^{II}B^{VI}$ були виконані без врахування перебудови спектру радіаційних дефектів після припинення дії електронної радіації. Особливо це стосується випадку високотемпературного опромінення ($T > 290$ К) при якому первинні радіаційні дефекти – вакансії і міжвузлові атоми кристалічної ґратки можуть мати помітну рухливість [1]. Відомо, що на міграцію дефектів і їх взаємодію між собою і легуючими домішками впливають поля механічних напруг і електричних зарядів крупних структурних пошкоджень кристалічної ґратки (дислокацій, мікропорожнин, кластерів дефектів і домішок) при цьому, особлива роль відводиться поверхні зразка, яка, як правило, є ефективним стоком для різних дефектів, що може призвести до збільшення їх концентрації в приповерхневій області зразка.

Вивченню даної проблеми була присвячена наша робота [2]. Представлена робота є продовженням досліджень проведених в роботі [2] з врахуванням деяких нових експериментальних фактів. Об'єктом досліджень слугували монокристали сульфіду кадмію, які по зручності вимірювання оптичних і

фотоелектричних параметрів вважаються модельним матеріалом для вивчення оптичних і фотоелектричних явищ в напівпровідниках групи $A^{II}B^{VI}$.

І. Експериментальні умови

В роботі використовувалися CdS-монокристали вирощені методом зонної сублімації під тиском 180 атм. в науково-дослідному Інституті монокристалів (м. Харків). З метою покращення стехіометрії нелеговані зразки відпалювалися в атмосфері сірки. Легування монокристалів атомами міді відбувалося в процесі росту. Концентрація легуючої домішки, згідно паспортних даних становила $N_{Cu} = 10^{18}$ см⁻³. Опромінення зразків електронами здійснювалося на лінійному прискорювачі з енергією електронів $E = 1,2$ MeV при температурі, яка не перевищувала 292 К. Для дослідження особливостей впливу радіації на леговані (CdS:Cu) і нелеговані (CdS) монокристали, опромінення і вимірювання їх параметрів відбувалось в тотожних умовах.

Вимірювання спектрів поглинання і відбивання світла здійснювалося за допомогою стандартної методики на змінному сигналі з використанням вузькосмугового підсилювача і синхронного детектування. Дослідження спектрів фотопровідності

відбувалося з використанням модульованого з частотою 8,3 Гц світлового променя.

Вимірювання магнітної сприйнятливості здійснювалося методом Фарадея з використанням в якості еталону монокристала KCl. Гальваномагнітні вимірювання проводилися за стандартною методикою на постійному сигналі.

II. Експериментальні результати і їх обговорення

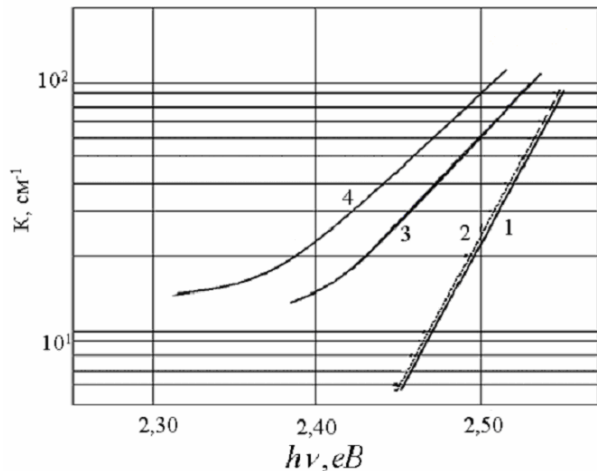


Рис. 1. Край смуги власного поглинання при $T = 77$ К CdS (1,2) і CdS:Cu (3, 4) – монокристалів до (1,3) і після опромінення (2, 4) електронами дозою $\Phi = 2 \cdot 10^{17}$ ел./см²

На рис. 1. представлено край смуги власного поглинання (КС) при $T = 77$ К CdS (1,2) і CdS:Cu (3, 4) – монокристалів як до опромінення (1,3) так і після електронного опромінення дозою $\Phi = 2 \cdot 10^{17}$ ел./см² (2, 4). Залежність коефіцієнта поглинання світла від енергії квантів в досліджуваних монокристалах добре описується правилом Урбаха:

$$K \approx \exp\left(-\frac{E_g - h\nu}{\Delta_0}\right), \quad (1)$$

де E_g – константа, пропорційна ширині забороненої зони при абсолютному нулю; Δ_0 – характеризує ступінь розмиття КС. При цьому, КС нелегованих зразків (крива 1) має найбільшу крутизну і найменше значення $\Delta_0 \approx 0,02$ еВ, що свідчить про високу досконалість цих кристалів. КС легованих зразків (крива 3) більш розмитий ($\Delta_0 \approx 0,04 - 0,05$ еВ в різних кристалах) і зміщений в довгохвильову область, що є характерним для дефектних матеріалів. Дані висновки добре підтверджуються іншими параметрами досліджуваних зразків. CdS – монокристали мали малу темнову питому електропровідність $\sigma_T \approx 10^{-10}$ Ом⁻¹см⁻¹ і високу холівську рухливість електронів ($\mu_n = 1400$ см²/В·с,

при $T = 100$ К). Леговані CdS:Cu зразки характеризувались більшим значенням темнотної провідності $\sigma_T \approx 10^{-6}$ Ом⁻¹см⁻¹ і меншим значенням холівської рухливості ($\mu_n = 800$ см²/В·с, при $T = 100$ К).

Електронне опромінення нелегованих монокристалів майже не впливає на КС (рис. 1, криві 1 і 2), незначно змінює спектральний розподіл фотопровідності (СРФП) [3], і інтенсивність деяких спектральних ліній фотолюмінесценції [4]. Холівські вимірювання при 100 К показали, що після максимальної дози опромінення ($\Phi = 2 \cdot 10^{17}$ ел./см²) μ_n зменшується на 10-15% від свого вихідного значення. Все це свідчить, що первинні радіаційні дефекти в нелегованих, досконалих монокристалах CdS (пари Френкеля), маючи високу рухливість, інтенсивно анігілюють між собою і лише незначна їх кількість утворює більш складніші вторинні дефекти, або комплекси з неконтрольованими домішками, які мало впливають на загальну дефектність опромінених зразків. Більш складніша ситуація спостерігається в легованих монокристалах. Як слідує із рис. 1 (криві 3 і 4) опромінення CdS:Cu такою ж дозою електронів, як і CdS веде до помітного зсуву в довгохвильову область і розмиття КС ($\Delta_0 \approx 0,06 - 0,07$ еВ в різних зразках), що свідчить про утворення значної концентрації радіаційних дефектів. Після максимальної дози опромінення ($\Phi = 2 \cdot 10^{17}$ ел./см²) відбувається зменшення майже в 5 разів власної фотопровідності і в 10^5 раз σ_T . При цьому Холівська рухливість опромінених CdS:Cu – монокристалів становила (при $T = 100$ К) $\sim 40\%$ від свого значення до опромінення. Разом з тим, структура в екситонних спектрах відбивання (ЕСВ) опромінених зразків по енергії співпадала з структурою ЕСВ не опромінених як нелегованих так і легованих монокристалів. Єдиною різницею в ЕСВ є те, що в нелегованих зразках вони практично не залежать від дози опромінення, тоді як в CdS:Cu відбувається незначне зменшення розмаху дисперсійних кривих відбивання, що обумовлене зменшенням часу життя вільних екситонів, які мають в монокристалах сульфід кадмію радіус 30 Å і чутливі до структурних дефектів [5].

Співпадання по енергії структури ЕСВ в нелегованих, легованих і опромінених зразках свідчить, що модуляція країв зон і виникнення хвостів щільності станів, відповідальних за розмиття і зміщення КС є електричні поля, обумовлені флуктуаціями концентрації легуючих домішок і дефектів. Автори роботи [6] досліджуючи поглинання світла в домішковому випадковому полі прийшли до висновку, що Δ_0 визначається наступною формулою:

$$\Delta_0 = 2,2(n_i a_b^3)^{2/5} E_b, \quad (2)$$

де n_i – концентрація домішок відповідальних за

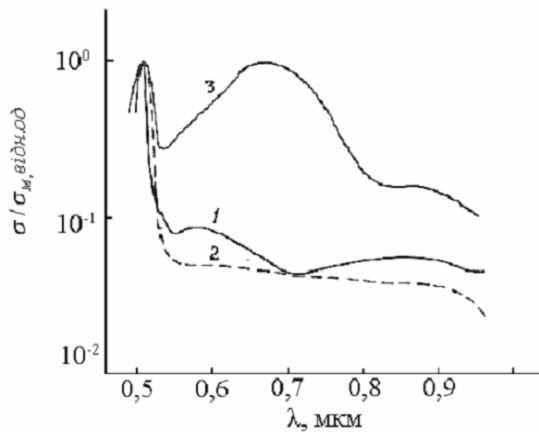


Рис. 2. Спектральний розподіл фотопровідності CdS:Cu – монокристалів ($T = 292$ К). 1 – неопромінений, 2, 3 – опромінений дозою $\Phi = 2 \cdot 10^{17}$ ел./см², 2 – через 5 годин після опромінення, 3 – через 2 місяці після опромінення

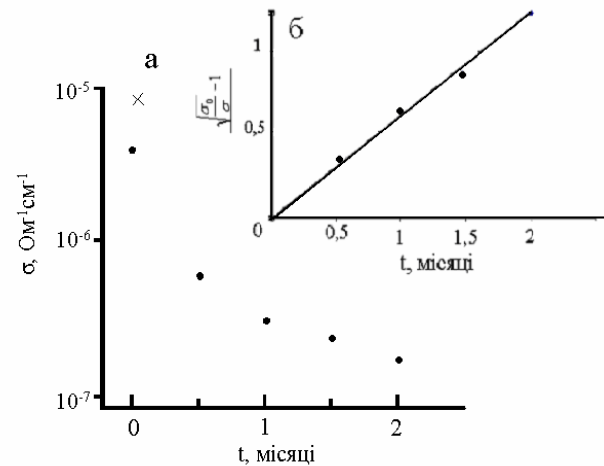


Рис. 3. а) Часова залежність власної фоточутливості CdS:Cu – монокристалів ($T = 292$ К). × – до опромінення, • – після опромінення дозою $\Phi = 2 \cdot 10^{17}$ ел./см² б) кінетика зменшення власної фоточутливості опромінених монокристалів CdS:Cu, σ_0 – власна фотопровідність зразу після опромінення

розмиття КС, $a_B = \frac{\epsilon \hbar^2}{m e^2}$ – борівський радіус

електрона в кристалі, $E_B = \frac{m e^4}{2 \epsilon^2 \hbar^2}$ – борівська енергія.

Вважаючи домішкові центри однозарядними ми, використовуючи експериментально визначене значення Δ_0 оцінили n_i (При цьому вважалось, що $\epsilon = 11,6$ і ефективна маса електрона $m = 0,2 m_0$). Для легованих міддю неопромінених монокристалів одержали значення $n_i \approx 2 \cdot 10^{19}$ см⁻³, що перевищує паспортне значення концентрації міді в зразку ($N_{Cu} \approx 10^{18}$ см⁻³). Така різниця між розрахованою концентрацією заряджених домішок і її паспортним значенням на нашу думку обумовлена декількома причинами. Концентрація домішки зазначена в паспорті кристала відповідає середньому значенню концентрації віднесеної до об'єму зразка тоді, як поглинання світла в області КС відбувається в тонкому приповерхневому шарі ($d \sim \frac{1}{K}$), який може

бути збагаченим легуючими домішками і іншими структурними дефектами. Крім того, в реальних кристалах дефектами, які впливають на КС можуть бути не тільки мілкі однозарядні центри але і глибокі багатозарядні дефекти. Опромінення монокристалів CdS:Cu дозою $\Phi = 2 \cdot 10^{17}$ ел./см² веде до зростання n_i до величини $4,2 \cdot 10^{19}$ см⁻³ (рис. 1. криві 3 і 4). Таке збільшення дефектів очевидно обумовлене не тільки введенням радіаційних дефектів. Після опромінення відбувається зменшення в 10^5 раз темної електропровідності зразка, що свідчить про зростання компенсації дефектів при наблизненні

рівня Фермі E_F до середини зони і, відповідно, збільшення концентрації заряджених центрів. Слід відмітити, що згідно наших розрахунків в нелегованих CdS – монокристалах $n_i \approx 2 \cdot 10^{18}$ см⁻³.

Характерною особливістю електронного опромінення монокристалів CdS:Cu є зміна з часом їх параметрів після опромінення, що не відмічається для CdS зразків. На рис. 2 представлені криві СРФП зняті до опромінення і в різні моменти часу після опромінення.

Як слідує із рисунка, із збільшенням часу витримки опромінених зразків (при $T = 292$ К) зростає їх фоточутливість в домішковій області спектра $\sim 0,6-0,9$ мкм і зменшується в області власних переходів $\sim 0,515-0,518$ мкм (рис. 3а). Лінійний характер зміни фотопровідності опроміненого зразка в координатах $\sqrt{\frac{\sigma_0}{\sigma}} - 1 \sim t$

(рис. 3б) свідчить про гіперболічну залежність σ від t характерну для бімолекулярних квазіхімічних реакцій між дефектами до яких відносяться реакції утворення із двох дефектів одного комплексу. Можна припустити, що таким комплексом, який зменшує фоточутливість зразка, є пара зв'язаних міжвузлових атомів кадмію (Cd_i) утворених електронною радіацією тобто, двохатомний преципітат. Про утворення преципітатів з Cd_i , які зменшують фоточутливість зразків CdS повідомлялось в багатьох роботах, наприклад [7,8]. Теоретично їх існування обґрунтовано в роботі [9].

Дослідження магнітної сприйнятливості зразків CdS і CdS:Cu свідчить [2], що електрона радіація руйнує існуючі в зразку парамагнітні центри зв'язані з донорно-акцепторними парами (ДА-пари) роль яких, найбільш ймовірно, грають $Cu_{Cd}^- - D^+$ (мідь у

вузлах катіонної підрешітки і мілкий донор). Утворення акцепторних центрів Cu_{Cd} , які зменшують σ_T в CdS:Cu при їх електронному опроміненні спостерігалось в роботі [10]. При зберіганні опромінених кристалів CdS:Cu відбувається поновлення ДА-пар [2]. Стравлювання приповерхневого шару на глибину ~ 100 мкм опромінених і витриманих 2 місяці зразків веде практично до повного зникнення утворених в CdS:Cu монокристалах ДА-пар, відповідальних за парамагнітні центри [2], що свідчить про їх приповерхневу локалізацію. Як слідує із рис. 4, стравлювання приповерхневого шару веде також до суттєвого перерозподілу фоточутливості в максимумах домішкової фотопровідності.

Це очевидно обумовлено тим, що розмитий домішковий максимум фотопровідності (в області $\lambda \cong 0,6-0,8$ мкм), який виникає в опромінених CdS:Cu зразках при їх зберіганні не елементарний і складається принаймні з двох максимумів: більш

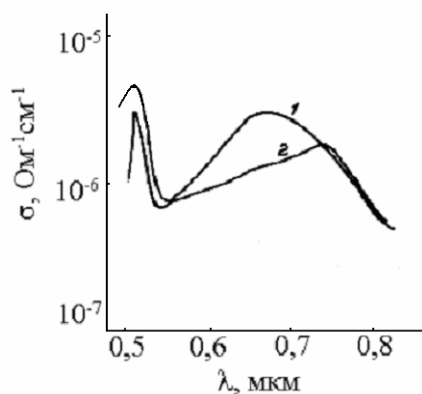


Рис. 4. Спектральний розподіл фотопровідності опроміненого дозою $\Phi = 2 \cdot 10^{17}$ ел./см² CdS:Cu – монокристалів (T = 292 K). 1 – через 2 місяці після опромінення, 2 – той же зразок після стравлювання поверхні

інтенсивного з $\lambda_1 \cong 0,66$ мкм і менш інтенсивного $\lambda_2 \cong 0,74$ мкм, за які відповідальні різні просторово розділені дефекти. Зменшення інтенсивності домішкової фотопровідності в максимумі $\lambda_1 \cong 0,66$ мкм після стравлювання поверхні зразка свідчить, що дефекти відповідальні за цей максимум як і парамагнітні центри локалізовані в приповерхневій області зразка. Очевидно такими дефектами (як повідомлялось вище) можуть бути ДА-пари $Cu_{Cd}^- - D^+$, які є як фотоактивними, так і парамагнітними центрами. Центри фоточутливості, які формуються із менш рухливих радіаційних дефектів знаходяться в об'ємі зразка і обумовлюють фотопровідність з $\lambda_2 \cong 0,74$ мкм.

Таким чином, електронне опромінення монокристалів сульфіда кадмія веде до розпаду ДА-пар і утворення рухомих точкових дефектів, які при зберіганні опромінених монокристалів формують нові комплекси дефектів і ДА-пари.

Найбільш радіаційно стійкими виявилися малодфектні нелеговані CdS-зразки. Взаємодія атомів Cu з радіаційними дефектами в легованих зразках веде до утворення, в процесі зберігання опромінених зразків (в приповерхневій області монокристала) ДА-пар, які є парамагнітними центрами і відповідальні за домішкову фотопровідність в області $\lambda_1 \cong 0,66$ мкм. При цьому в об'ємі зразка формуються фотоактивні центри відповідальні за фотопровідність в області $\lambda_2 \cong 0,74$ мкм і центри швидкої безвипромінювальної рекомбінації.

Давидюк Г.Є. – доктор фіз.-мат. наук, професор, завідувач кафедри фізики твердого тіла;

Божко В.В. – кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри фізики твердого тіла;

Мирончук Г.Л. – асистент кафедри фізики твердого тіла.

- [1] *Точечные дефекты в твердых телах.* Под. ред Б.И. Болтакса и др. М., Мир, сс.228-238 (1979).
- [2] В.М. Цмоць, Г.Е. Давидюк, Н.С. Богданюк, В.В. Божко, М.М. Шубак, Л.П. Дякун. Перестройка дефектов в облученных быстрыми электронами монокристаллах сульфида кадмия // *Изв. вузов. Физика*, (5), сс. 5-9 (1988).
- [3] Г.Е. Давидюк, Н.С. Богданюк, В.Т. Мак, В.В. Божко. Фотопроводимость облученных электронами нелегированных и легированных медью монокристаллов CdS // *Фотоелектроника*, В.3, сс. 7-12 (1990).
- [4] Г.Е. Давидюк, Н.С. Богданюк, А.П. Шаварова. Дозовая зависимость интенсивности зеленой люминесценции монокристаллов сульфида кадмия при облучении электронами с E = 1,2 МэВ // *ФТП*, 28(11), сс. 2056-2061 (1994).
- [5] Г.Е. Давидюк, А.П. Галушка, В.С. Манжара, Н.С. Богданюк. Особенности влияния электронной и нейтронной радиации на край полосы собственного поглощения и спектры отражения в чистых и легированных медью монокристаллах сульфида кадмия // *Изв. вузов. Физика*. (7), сс. 37-41 (1980).
- [6] В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, Р. Кайпер, А.Г. Миронов, Р. Эндерлайн, Б. Эсер. *Электронная теория неупорядоченных полупроводников.* М., Наука, сс. 282-289, сс. 305-310 (1981).
- [7] N.E. Korsunskaya, I.V. Markevich, T.V. Torchinskaya and M.K. Scinkman. Photosensitivity Degradation Mechanism in CdS:Cu Single Crystals // *Phys. Stat. Sol.(a)*. 60(2), pp. 565-572 (1980).

- [8] Г.Е. Давидюк, Н.С. Богданюк, В.В. Божко. Фотостимулированная фотопроводимость облученных электронами CdS:Cu – монокристаллов // *Изв. вузов. Физика*. (1), сс. 50-53 (1989).
- [9] Б. Келли. *Радиационное повреждение твердых тел*. М., Атомиздат сс. 79-85 (1970).
- [10] А.П. Галушка, Г.Е. Давидюк, В.Т. Мак, В.И. Куц, Н.С. Богданюк. Влияние электронной радиации на оптическое гашение фотопроводимости в легированных Cu монокристаллах CdS // *ФТП*, 9(11), сс. 2174-2176 (1975).

G.E. Davidyuk, V.V. Bozhko, G.L. Mironchuk

Influence of Surface of Standard on the Machineries of Formation of Defects at the Electronic Irradiation of Specially Unalloyed and Alloyed by a Copper Monocrystal of Sulfide of Cadmium

*Volin state university,
13, Volya Av., Lutsk, 43025, tel. (803322) 4922
e-mail: ftt@lab.univer.lutsk.ua*

In work specially unalloyed and alloyed by a copper monocrystal CdS were explored. The irradiation of standards by electrons with $E = 1,2 \text{ MeV}$ (by a dose $\Phi = 2 \cdot 10^{17} \text{ el/cm}^2$) conduces to formation of mobile at a room temperature defects, and also, disintegration of initial donor – acceptor associates. More radiation monocrystal CdS turned out firm. Primary radiation defects in CdS:Cu – standards ($N_{Cu} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) form after the irradiation the second defects which act part of rapid centers of recombination and accountable for admixture photoconductivity. At saving of the exposed crystals to the rays in their near a surface region paramagnetic centers are formed. Conclusions about nature of the second radiation defects of accountable for photoactive and paramagnetic centers in the exposed standards to the rays are drawn.