

ОСОБЕННОСТИ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ
В МОНОКРИСТАЛЛАХ CdS И CdS:Cu ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ
ОБЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОИОНИЗИРУЮЩИМИ ЗАРЯЖЕННЫМИ
ЧАСТИЦАМИ

Г. Л. Мирончук, Г. Е. Давидюк, В. В. Божко, Н. С. Богданюк
Волынский национальный университет имени Леси Украинки,
Украина

Исследовались спектры поглощения света на краю области собственного поглощения облученных электронами ($E=1.2$ MeV) и высокоионизирующими протонами ($E=46$ MeV) монокристаллов CdS и CdS:Cu ($N_{Cu}=10^{18}$ см⁻³).

Облучение электронами монокристаллов CdS и CdS:Cu осуществлялось в тождественных условиях на линейном ускорителе Института физической химии НАН Украины при температуре не выше 0⁰C. Протонное облучение происходило на изохронном циклотроне У-240 Института ядерных исследований НАН Украины. Температура облучения не поднималась выше 100⁰C.

Дефектность кристаллов оценивалась по форме и крутизне энергетической зависимости коэффициента поглощения света на краю полосы собственного поглощения (КСП). Как известно [1] в дефектных полупроводниках КСП описывается правилом Урбаха и свидетельствует об участии хвостов плотности состояний, обусловленных дефектностью образца в формировании оптических переходов в области собственных (фундаментальных) электронных переходов.

$$K \approx \exp\left(-\frac{E_{g0} - h\nu}{\Delta_0}\right), \quad (1)$$

где E_{g0} - константа, пропорциональная ширине запрещенной зоны кристалла при 0 К, Δ_0 - характеристическая энергия, которая определяет степень размывания (наклона) полосы собственного поглощения и является мерой разупорядочения (дефектности) кристаллической решетки.

В исследуемых нами облученных образцах $\Delta_0 \gg kT$ и, практически, не зависело от температуры, что свидетельствует о доминирующей роли статического беспорядка, обусловленного технологическими и радиационными дефектами в облученных монокристаллах сульфида кадмия (рис.1).

Обработка экспериментальных данных для соединений типа $A^{III}B^V$ дала возможность установить эмпирическую формулу, которая выражает

связь между Δ_0 и концентрацией дефектов, что обуславливают разупорядочение кристаллической решетки полупроводникового соединения [1]:

$$\Delta_0 \approx n_t^{0.39} \quad (2)$$

Оказалось, что формула (2) носит универсальный характер и является справедливой для большинства халькогенидных бинарных полупроводников группы $A^{II}B^{VI}$. Теоретически она была обоснована в работах А.С.Давидова, В.Л.Бонч - Бруевича и других. Согласно их теоретических выводов:

$$\Delta_0 = 2,2(n_t a_B^3)^{2/5} E_B \quad (3)$$

где $a_B = \frac{\epsilon \hbar^2}{m e^2}$ - боровской радиус электрона; $E_B = \frac{m_c e^4}{2 \epsilon^2 \hbar^2}$ - боровская энергия. При использовании формулы (3) считалось (согласно справочным данным для CdS), что диэлектрическая проницаемость $\epsilon \approx 11,6$, эффективная масса электрона в зоне проводимости $m_c = 0,2m$ (m – масса свободного электрона).

Как следует с рис.1. (а - кривые 1,3; б - кривые 1,5) до облучения нелегированные кристаллы CdS имеют более крутой край собственного поглощения ($\Delta_0 \approx 0,020 - 0,030$ эВ) по сравнению с КСП в CdS:Cu - монокристаллах ($\Delta_0 \approx 0,050 - 0,055$ эВ). Это подтверждает вывод о большей дефектности легированных образцов.

Электронное облучение дозой $\Phi \approx 10^{17}$ эл/см² (Рис.1 а) мало влияет на положение КСП в CdS образцах (кривая 1 и 2) и приводит к заметному уменьшению крутизны КСП (кривые 3 и 4) в CdS:Cu - монокристаллах (для облученных образцов $\Delta_0 \approx 0,085$ эВ).

Неизменность положения КСП в образцах CdS при электронном облучении свидетельствует о малой скорости введения радиационных дефектов в этих материалах. Значительное уменьшение крутизны КСП в электронно-облученных CdS:Cu - монокристаллах (рис.1 а, 4) обусловлено значительным ростом концентрации радиационных дефектов этих материалах. Подобные выводы можно сделать для протонно-облученных образцов (рис. 2 б). Используя экспериментально определенное значение Δ_0 , оценили концентрацию точечных дефектов n_t , ответственных за положение КСП при электронном облучении.

Нейтроны, не имея заряда, слабо ионизируют кристаллическую решетку полупроводника. При встрече с атомами кристалла они передают им большую энергию, образуя при этом области разупорядочения (кластеры дефектов). Как видно с рис.1.б как в

„чистых”, так и легированных образцах облученных нейтронами (кривые 2 и 3) положения КСП практически одинаковое. Это свидетельствует о том, что ответственными за образование радиационных дефектов в CdS и CdS:Cu - монокристаллах при их облучении заряженными частицами (электронами и протонами) кроме надпороговых механизмов, является ионизация кристаллической решетки полупроводника, которая всегда сопровождает данный тип радиации.

При отсутствии ионизации (нейтронное облучение) концентрация образованных радиационных дефектов в CdS и CdS:Cu практически одинаковая и изменение крутизны КСП $\Delta_0 \approx 0.95-0.98$ эВ при $\Phi \approx 1-3 \cdot 10^{18}$ н/см², обусловлено разупорядочением кристаллической решетки кластерами дефектов. При этом в легированных образцах Δ_0 несколько меньше (рис 1 в, 2, 3), что объясняется гетерными свойствами КД, которые являются стоками для атомов Си. Атомы меди, оседая на КД, как на крупных структурных дефектах залечивают их, уменьшая поля упругих деформаций и пространственного заряда возле КД [2, 3]. Тогда как при облучении ионизирующими частицами концентрация радиационных дефектов в CdS:Cu всегда значительно больше, нежели в CdS при тех же дозах облучения (рис. 1 а, б) [4].

Таблица 1.

Параметры края полосы собственного поглощения и концентрация дефектов в необлученных и облученных ионизирующими частицами монокристаллах CdS и CdS:Cu

Вид параметра	CdS			CdS:Cu ($N_{Cu} \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$)		
	Не облуч.	Облуч. электронами	Облуч. протонами	Не облуч.	Облуч. электронами	Облуч. протонами
Доза облучения		E=1.2МэВ $\Phi \approx 10^{17}$ эл/см ²	E=46 МэВ $\Phi \approx 1.6 \cdot 10^{15}$ пр/см ²		E=1.2МэВ $\Phi \approx 10^{17}$ эл/см ²	E=46МэВ $\Phi \approx 1.6 \cdot 10^{15}$ пр/см ²
Δ_0 , эВ	~ 0.02-0.03	~ 0.03	~ 0.06	~0.05	~0.085	~0.095-0.098
n_t , см ⁻³	~ 10^{19}	~ 10^{19}	~ $6 \cdot 10^{19}$	$5 \cdot 10^{19}$	~ $1.5 \cdot 10^{20}$	~ $2.5 \cdot 10^{20}$

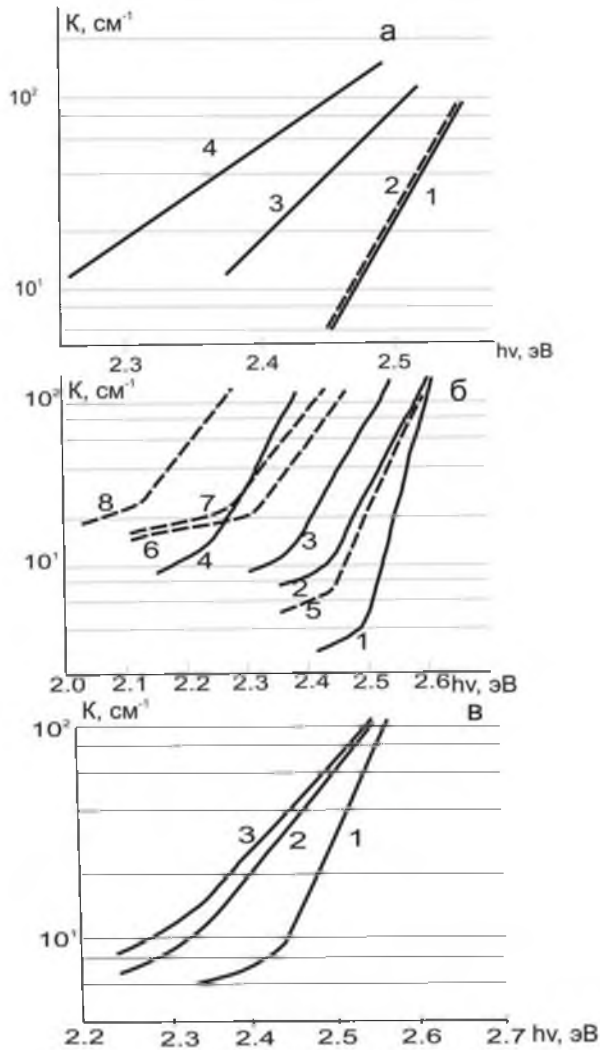


Рис.1. Спектральная зависимость коэффициента поглощения света в монокристаллах CdS и CdS:Cu ($N_{Cu}=10^{18}\text{см}^{-3}$).

а) Облученных электронами с $E=1.2\text{МэВ}$, дозой $1\cdot 10^{17}\text{эл./см}^2$. 1,2 - CdS; 3,4 - CdS:Cu, 1,3 до облучения; 3,4 – после облучения $T=77\text{ К}$.

б) Облученных протонами с $E=46\text{МэВ}$, дозой $1,6\cdot 10^{15}\text{пр./см}^2$. 1-4 - CdS; 5-8 - CdS:Cu, 1,5 – до облучения; 2-4, 6-8 – после облучения. 1,2,5,6 - при $T=5\text{ К}$; 3,7 - при $T=77\text{ К}$; 4,8 - при $T=300\text{ К}$.

в) Облученных нейтронами с $E=2\text{МэВ}$, дозой $3\cdot 10^{18}\text{н/см}^2$. 1,2 - CdS:Cu; 3 - CdS. $T=77\text{ К}$.

На рис.2 представлена дозовая зависимость Δ_0 монокристаллов CdS и CdS:Cu при протонном облучении. В „чистых” CdS – монокристаллах Δ_0 при увеличении дозы облучения выходит на постоянное значение, что свидетельствует о насыщении концентрации радиационных дефектов при протонном облучении нелегированных образцов (рис.2, $1_0, 2_0, 3_0$ и $1'_0, 2'_0, 3'_0$).

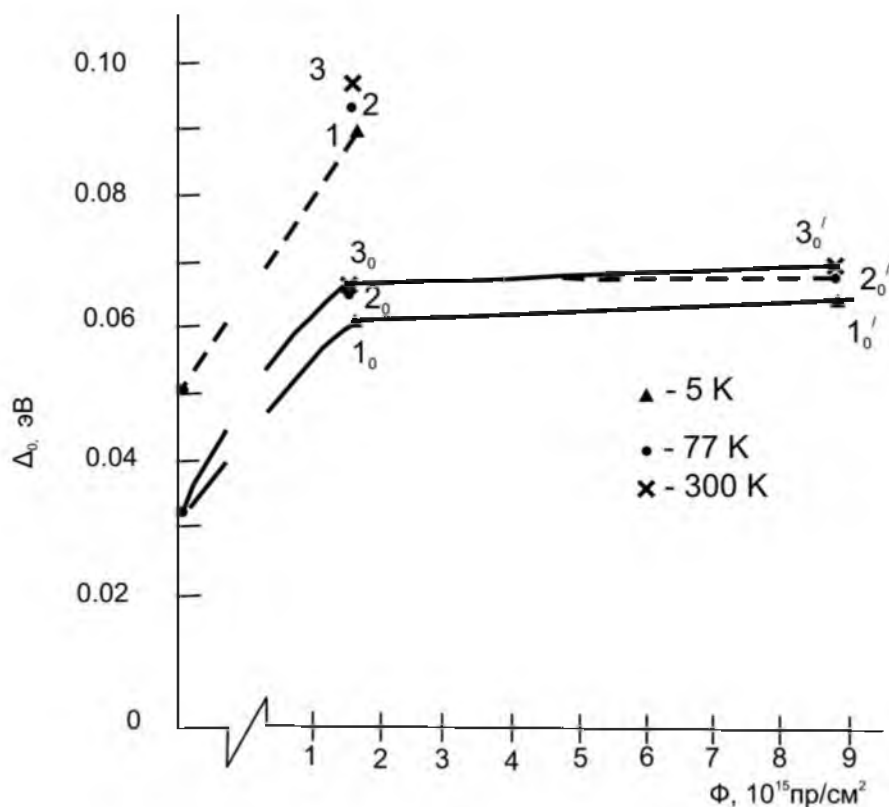


Рис. 2. Дозовая зависимость параметра розупорядочения кристаллической решетки Δ_0 протонно-облученных монокристаллов CdS ($1_0, 2_0, 3_0$ и $1_0', 2_0', 3_0'$) и CdS:Cu ($1, 2, 3$) ($N_{Cu} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$) при различных температурах.

Следует заметить малую разницу между значением Δ_0 при разных температурах, что подтверждает ранее сделанный вывод о доминирующей роли статического беспорядка, который определяет Δ_0 . Смещение КСП в протонно-облученных образцах CdS при повышении температуры в сторону меньших энергий (рис. 2.б) связано с температурным изменением ширины запрещенной зоны монокристаллов CdS и CdS:Cu.

Выход на насыщение концентрации радиационных дефектов при протонном облучении кристаллов CdS (рис. 2, $1_0, 2_0, 3_0$ и $1_0', 2_0', 3_0'$) свидетельствует о том, что рядом с образованием радиационных дефектов существует обратный процесс - их отжиг в возбужденной кристаллической решетке полупроводника [5].

Очевидно, определенную роль при этом может играть увеличение подвижности (диффузии) первичных радиационных дефектов, обусловленной изменением их зарядного состояния в возбужденном кристалле или иные причины, которые называют радиационно-стимулированным отжигом дефектов. При уравнивании процессов образования и отжига радиационных повреждений кристаллической

решетки реализуется состояние насыщения концентрации дефектов. При уравнивании процессов образования и отжига радиационных повреждений кристаллической решетки реализуется состояние насыщения концентрации дефектов.

Следует заметить отсутствие эффекта насыщения дефектов при протонном облучении CdS:Cu - монокристаллов. Концентрация радиационных повреждений в легированных образцах больше (в 4 раза) от такой в нелегированных монокристаллах при одинаковой дозе облучения. Последующее увеличение дозы облучения CdS:Cu ведет к изменению положения и формы КСП, которая не описывается правилом Урбаха. При этом наблюдается, в облученных образцах, увеличение темнового сопротивления, исчезновение спектров фотолюминесценции, оптического гашения фотопроводимости, полная потеря фоточувствительности тогда, как в нелегированных кристаллах облученных такой же дозой ($\Phi \approx 8.8 \cdot 10^{15}$ пр./см²) все эти параметры хорошо проявляются при экспериментальных исследованиях. Это свидетельствует о большой дефектности облученных протонами дозой $\Phi \approx 8.8 \cdot 10^{15}$ пр./см² легированных Cu монокристаллов CdS для которых Δ_0 теряет физическое содержание и не представлено на рис.2.

Как отмечалось выше, облучение высокоэнергетическими заряженными частицами CdS и CdS:Cu - монокристаллов (которые ионизируют кристаллическую решетку) по-разному влияет на образование дефектов в этих образцах (табл.I), а именно, их концентрация в легированных кристаллах значительно выше концентрации в нелегированных образцах (при одних и тех же дозах облучения).

Облучение слабоионизирующими нейтральными частицами (нейтронами) ведет, практически, к образованию одинаковой концентрации дефектов в обоих типах образцов (рис.1, в). Это свидетельствует, что при облучении высокоионизирующими частицами кроме дефектов образованных при прямых столкновениях (надпороговые механизмы) в легированных Cu кристаллах дополнительно образуются дефекты, обусловленные ионизацией кристаллической решетки полупроводника (подпороговые эффекты). Атомы Cu, которые способствуют подпороговым процессам играют роль подобную к „катализатору”, активизируя подпороговое дефектообразование но при этом сами не входят (за исключением медленных центров рекомбинации) в состав образованных новых дефектов концентрация которых в многократно больше концентрации легирующих атомов Cu (табл.I). Мы допускаем, что наиболее вероятным механизмом

подпорогового дефектообразования в CdS:Cu является примесно-ионизационный механизм [6, 7]. В результате ионизации атомов кристаллической решетки образуется несимметричный комплекс ионизированных атомов в узлах кристаллической решетки возле атома Cu или иного структурного дефекта, которыми богаты кристаллы CdS:Cu. При этом один из атомов выталкивается из узла решетки, образуя дефект - пару Френкеля. Возбуждение кристаллической решетки в процессе облучения, способствует разделению компонент пар - вакансий и междоузельных атомов, которые диффундируют в другие места облученного кристалла, при этом комплекс атомов в узлах кристаллической решетки возле атома Cu, или структурного дефекта возобновляется и может образовывать новый дефект.

Таким образом, облучение монокристаллов CdS и CdS:Cu заряженными высоко-ионизирующими частицами (электронами и протонами) ведет в легированных образцах, в результате действия подпороговых механизмов, к дополнительному образованию радиационных дефектов. При этом атомы Cu играют роль своеобразного „катализатора”, повышая эффективность подпорогового дефектообразования, но сами не входят в состав новообразованных радиационных дефектов. Предполагается, что наиболее эффективным механизмом подпорогового дефектообразования в CdS:Cu при ионизации кристаллической решетки есть примесно-ионизационный механизм, который генерирует возле атома Cu (или других крупных дефектов, которыми богаты легированные образцы) дефекты, которые диффундируют в другие участки возбужденного в процессе облучения кристалла.

1. В. Л. Бонч-Бруевич, И. П. Звягин, Р. Кайтер и др. // Электронная теория неупорядоченных полупроводников. М. : Наука, 1981. 672 с.
2. Г. Е. Давидюк, А. П. Галушка, В. С. Манжара и др. // Изв. вузов СССР. Физика. 1980. № 7. С. 37–41.
3. Н.С.Богданюк, А.П.Галушка, Г.Е.Давидюк и др. // Известия высших учебных заведений. Физика. 1987. № 5. С. 62–66.
4. Г. Е. Давидюк, В. В. Божко, М. С. Богданюк, Г. Л. Мирончук і ін. // Науковий вісник ВДУ. Фізичні науки. 2007. № 16. С. 57–62.
5. А. П. Галушка, Г. Е. Давидюк, В. С. Манжара // ФТП. 1978. Т. 12, № 11. С. 2278–2280.
6. В. Г. Карпов, М. И. Клиnger // ФТП. 1978. Т. 12, № 10. С. 1887–1897.
7. Н. А. Витовский, М. И. Клиnger, Т. В. Машовец и др. // ФТП. 1979. Т. 13, № 5. С. 925–932.