

Г.С. Давидюк¹, В.В. Божко¹, Г.Л. Мирончук¹, В. Казукаускас²

Особливості утворення дефектних комплексів, відповідальних за деградацію fotocутливості електронно опромінених легованих міддю монокристалів CdS

¹ Кафедра фізики твердого тіла, Волинський національний університет імені Лесі Українки, Україна
² Кафедра фізики напівпровідників, Вільнюський університет, Литва

В роботі досліджувались процеси деградації fotocутливості опромінених електронами (з $E = 1,2 \text{ MeV}$ і дозою $\Phi = 2 \cdot 10^{17} \text{ ел} / \text{см}^2$) монокристалів сульфїду кадмію легованих міддю (CdS:Cu). На основі аналізу кінетики зменшення fotocутливості опромінених зразків і форми спектрального розподілу фотопровідності знайдено тип квазіхімічних реакцій між дефектами, які утворюють комплекси, відповідальні за деградаційні процеси в опромінених зразках. Визначена енергія активації руху первинних радіаційних дефектів, які приймають участь в утворенні вторинних радіаційних дефектів.

Вважається, що відповідальними за деградаційні процеси в монокристалах сульфїду кадмію є преципітати, що складаються з двох міжвузлових атомів кадмію (Cd_i), які утворюються в опромінених зразках.

Ключові слова: напівпровідники, фотопровідність, опромінення.

Стаття поступила до редакції 10.02.2008; прийнята до друку 15.06.2008.

Сульфід кадмію є перспективним напівпровідниковим матеріалом, який знайшов використання в електронній, оптоелектронній, лазерній техніці і в дозиметрії. Крім того, він часто розглядається як модельний напівпровідник при вивченні фізичних процесів, які мають місце в бінарних і більш складних халькогенідних напівпровідникових сполуках. Фізичні властивості кристалів CdS суттєво залежать від їх дефектного стану. Тому певний інтерес викликає вивчення впливу власних дефектів кристалічної ґратки і їх комплексів, що включають різні легуючі домішки на фізичні властивості CdS-монокристалів. Зручним методом зміни дефектного стану досліджуваних зразків є опромінення їх частинками високих енергій.

В представленій роботі досліджувався вплив опромінення швидкими електронами на спектральний розподіл фотопровідності (СРФ) легованих міддю монокристалів CdS (CdS:Cu) і деградаційні процеси, зв'язані із зменшенням fotocутливості опромінених зразків. Монокристали сульфїду кадмію вирощувалися із розплаву під тиском $1,88 \cdot 10^7 \text{ Па}$ в атмосфері інертного газу в інституті монокристалів НАН України (м. Харків). Легування міддю здійснювалось в процесі вирощування. Згідно паспортних даних концентрація домішки Cu становила $N_{\text{Cu}} \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Опромінення електронами з енергією $E = 1,2 \text{ MeV}$ здійснювалось

на лінійному прискорювачі дозою $\Phi \approx 2 \cdot 10^{17} \text{ ел} / \text{см}^2$. Температура зразків при опроміненні, які охолоджувалися продувом парів рідкого азоту не піднімалася вище 290К.

Криві СРФ як неопромінених, так і опромінених CdS:Cu монокристалів представлені на рис. 1.

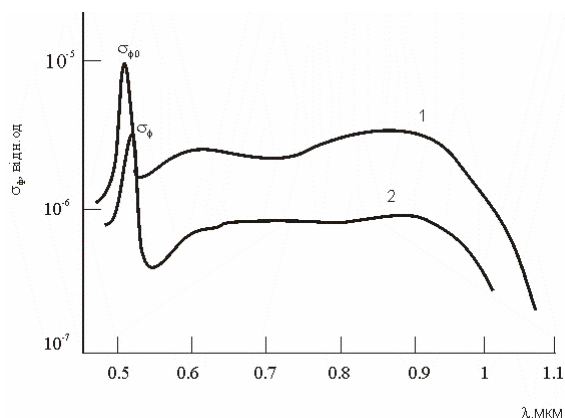


Рис. 1. Спектральний розподіл фотопровідності CdS:Cu – монокристалів при $T = 292 \text{ К}$. 1 – неопромінений, 2 – зразу після опромінення електронами з $E = 1,2 \text{ MeV}$ і $\Phi = 2 \cdot 10^{17} \text{ ел} / \text{см}^2$.

Незначне зменшення fotocутливості (в 2-3 рази в різних зразках) в опромінених CdS:Cu – монокристалах, очевидно, обумовлене утворенням

додаткової концентрації центрів швидкої рекомбінації (S-центрів), що добре узгоджується з результатами роботи [1]. Другою особливістю електронно опромінених зразків є зсув максимуму СРФ (σ_ϕ) в область менших енергій (в порівнянні із власною фотопровідністю σ_{ϕ_0} неопромінених зразків) на величину 0,03-0,05eВ, яка добре співпадає з енергією іонізації мілких донорів в CdS – монокристалах [2]. Тому фотопровідність в області близькій до власних переходів (σ_ϕ) в опромінених CdS:Cu – монокристалах можна представити як таку, що виникає при збудженні електронів із валентної зони на мілкі донорні центри з послідуочим термічним дозбудженням в зону провідності. Роль таких центрів можуть, також, виконувати міжвузлові атоми кадмію (Cd_i).

Зменшення фотопровідності, яка відповідає прямим зонно-зонним переходам в опромінених зразках (в області максимуму σ_{ϕ_0} неопромінених кристалів, рис. 1), очевидно, обумовлено значним поглинанням світла і малим часом життя нерівноважних носіїв заряду в тонкому, сильно дефектному приповерхневому шарі, який є стоком структурних дефектів радіаційного походження, утворених в об'ємі опромінених монокристалів CdS:Cu.

В нашій роботі [3] було показано, що після опромінення швидкими електронами (з $E = 1,2 \text{ MeV}$ і $\Phi \cong 2 \cdot 10^{17} \text{ ел/см}^2$) легованих Cu монокристалів сульфиду кадмію спостерігається деградація, а саме, зменшення з часом їх максимальної фотопровідності в області σ_ϕ близькій до власних переходів, яку називатимемо власною фотопровідністю. На рис. 2 показано залежність власної фотопровідності зразка CdS:Cu при однаковому рівні збудження (виражену формулою $\sqrt{\frac{\sigma_{\phi M}}{\sigma_\phi} - 1}$) від часу, який пройшов після опромінення.

Лінійний характер залежності представленої на рис. 2 свідчить, що кінетика зменшення власної фотопровідності опромінених CdS:Cu-монокристалів описується гіперболою другого порядку, характерною для бімолекулярних реакцій між дефектами відповідальними за власну фотопровідність зразків.

Як відмічалось вище, власна фотопровідність опромінених CdS:Cu-монокристалів обумовлена збудженням електронів із валентної зони на мілкі донорні центри з послідуочим термічним дозбудженням їх у зону провідності.

Зменшення концентрації мілких донорів при умові незмінності рівня збудження (засвітки) повинно вести до зменшення темпу генерації електронів в зону провідності (R_n) і відповідно зменшення фотопровідності. Очевидно саме з цим можна пов'язати зменшення з часом σ_ϕ електронно опромінених зразків CdS:Cu (рис. 2).

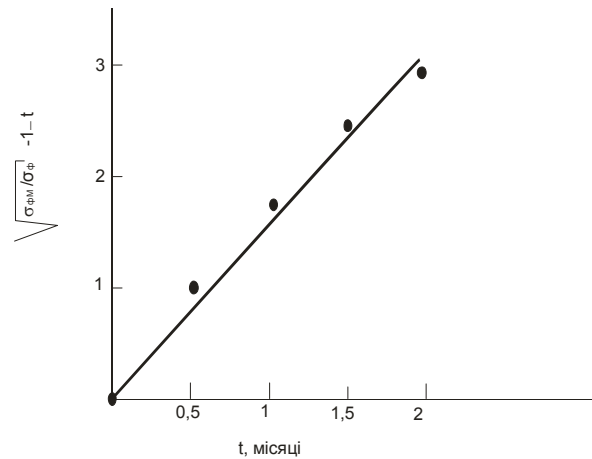


Рис. 2. Кінетика власної фотопровідності електронно опромінених монокристалів CdS:Cu, виражена в координатах $\sqrt{\frac{\sigma_{\phi M}}{\sigma_\phi} - 1} - t \cdot \sigma_{\phi M}$ – фотопровідність зразка в максимумі зразу після опромінення.

Як відомо [4,5], в монокристалах CdS фотопровідність носить електронний характер і визначається формулою:

$$\sigma_\phi = e \mu_n \Delta n, \quad (1)$$

де $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд електрона, μ_n – рухливість електронів, яка мало залежить від рівня засвітки (що добре підтверджувалось нашими експериментами), Δn – концентрація нерівноважних електронів в зоні провідності зразка, яку можна визначити за формулою:

$$\Delta n = R_n \tau_n, \quad (2)$$

де τ_n – стаціонарний час життя вільного електрона в зоні провідності.

При умові домінування одного типу центрів рекомбінації в забороненій зоні з концентрацією N час життя електронів визначається формулою [4,5]:

$$\tau_n = \frac{1}{\nu S_n N_p} \quad (3)$$

де N_p – концентрація дірок на центрах рекомбінації (незанятих електронами), S_n – ефективний переріз захоплення електрона із зони провідності центром рекомбінації, ν – середня швидкість руху вільного електрона в зоні провідності, яка залежить від температури зразка.

Очевидно:

$$N = N_p + n_N, \quad (4)$$

де n_N – концентрація електронів на центрах рекомбінації.

Як правило, в CdS-монокристалах центри рекомбінації характеризуються асиметричними перерізами захоплення носіїв заряду із зон:

$$\frac{S_n}{S_p} \ll 1, \quad (5)$$

де S_p – переріз захоплення дірки із V-зони.

При не дуже малому рівні засвітки, з врахуванням нерівності (5) можна вважати, що $n_N \ll N_p$ заповнення дірками центрів рекомбінації близьке до насичення, тоді рівняння (4) набуде виду:

$$N \approx N_p \quad (6)$$

При незмінності концентрації центрів N в зразку τ_n визначатиметься рівнянням:

$$\tau_n = \frac{I}{\nu S_n N} = const \quad (7)$$

Справедливість рівняння (7) підтверджується лінійним характером люкс-амперної характеристики, яка спостерігалась в наших експериментах в різні моменти часу, який пройшов після опромінення зразка.

Враховуючи рівняння (7) і (2) рівняння (1) набуде виду:

$$\sigma_\phi = \frac{e\mu_n}{\nu S_n N} R_n \quad (8)$$

Ввівши позначення:

$$c = \frac{e\mu_n}{\nu S_n N} = const, \quad (9)$$

одержимо:

$$\sigma_\phi = cR_n \quad (10)$$

Як слідує з формули (10), питома фотопровідність опроміненого зразка визначається лише темпом генерації електронів R_n , який в свою чергу залежить від концентрації мілких донорів на які відбувається збудження електронів із валентної зони.

При зберіганні опромінених зразків CdS:Cu мілкі донори (що відповідальні за фотопровідність), згідно експериментальних даних, вступають в квазіхімічні реакції бімолекулярного характеру між собою, або іншими дефектами, утворюючи нові комплекси (які не впливають на генерацію і рекомбінацію електронно – діркових пар), що веде до зменшення концентрації мілких рівнів відповідальних за R_n .

Позначимо через I_1 концентрацію мілких донорних центрів, які хаотично розподілені в кристалі. На основі теорії випадкових блукань ці центри зустрічають інші дефекти (концентрація яких рівна I_2) і, взаємодіючи з ними, утворюють комплекси дефектів. Очевидно, зменшення концентрації мілких донорів визначатиметься наступним рівнянням:

$$\frac{dI_1}{dt} = -\beta I_1 I_2 \quad (11)$$

Вважатимемо, що $I_1 = I_2 = I$. Останнє рівняння має місце наприклад, при відпаді пар Френкеля [6], або взаємодії Cd_i між собою. Враховуючи сказане одержимо:

$$\frac{dI}{dt} = -\beta I^2, \quad (12)$$

де β – деякий коефіцієнт пропорційності.

Із розв'язку рівняння (12) слідує закон зменшення з часом мілких донорів:

$$I = \frac{I_0}{1 + I_0 \beta t} \quad (13)$$

де I_0 – концентрація мілких донорів в початковий момент часу (тобто зразу після опромінення).

Як згадувалося вище, з концентрацією мілких донорів (I) зв'язано збудження електронів в зону провідності, попередньо переведених на ці донори із валентної зони. Тому можна вважати, що темп генерації електронів R_n визначається формулою:

$$R_n = -\frac{d\Delta n}{dt}, \quad (14)$$

де $\Delta n = LI$ – концентрація нерівноважних електронів в зоні провідності термічно збуджених з мілких донорів, L – деякий коефіцієнт пропорційності. Знак „-“ у формулі (14) обумовлений зменшенням з часом концентрації мілких донорів (формула (13)).

Враховуючи формулу (13) формула (14) набуде вигляду:

$$R_n = -L \frac{dI}{dt} = -L \frac{d}{dt} \left(\frac{I_0}{1 + I_0 \beta t} \right);$$

$$R_n = L \frac{I_0^2 \beta}{(1 + I_0 \beta t)^2}. \quad (15)$$

Підставляючи формулу (15) у формулу (10) одержимо:

$$\sigma_\phi = \frac{cLI_0^2 \beta}{(1 + I_0 \beta t)^2} \quad (16)$$

Визначимо питому фотопровідність зразка в початковий момент часу $t_0 = 0$ (зразу після опромінення):

$$\sigma_{\phi M} = cLI_0^2 \beta \quad (17)$$

Враховуючи формулу (17), формулу (16) можна представити у вигляді:

$$\sigma_\phi = \frac{\sigma_{\phi M}}{(1 + I_0 \beta t)^2} \quad (18)$$

або

$$\sqrt{\frac{\sigma_{\phi M}}{\sigma_\phi}} - 1 = I_0 \beta t \quad (19)$$

Введемо позначення:

$$Q = I_0 \beta = const \quad (20)$$

Підставляючи формулу (20) в рівняння (19) одержимо:

$$\sqrt{\frac{\sigma_{\phi M}}{\sigma_\phi}} - 1 = Qt \quad (21)$$

Залежність (21) виражена в координатах $\sqrt{\frac{\sigma_{\phi M}}{\sigma_\phi}} - 1 \sim t$ носить лінійний характер і добре

підтверджується експериментальними результатами (рис. 2).

Як відомо [6], у випадку рівності концентрації взаємодіючих дефектів ($I_1 = I_2 = I$) коефіцієнт β в рівнянні (12) виражається формулою:

$$\beta = z\nu_i, \quad (22)$$

де z – число еквівалентних положень одного дефекта біля іншого дефекта, при якому утворюється комплекс із двох дефектів, ν_i – частота стрибків, які здійснює дефект. ν_i – визначається рівнянням [6]:

$$\nu_i = \nu_0 \exp(-U/kT), \quad (23)$$

де U – висота потенціального бар'єру, який долає дефект перестрибуючи в найближче еквівалентне положення в кристалічній ґратці. У випадку міжвузлових атомів U – енергія активації міграції міжвузлових атомів. $\nu_0 \approx kT/h$ – частотний коефіцієнт, який при $T = 300K$ приймає значення $\sim 10^{13} \text{с}^{-1}$. Слід відмітити, що рівнянням (22) користувались при аналізі відпаду пар Френкеля, який описується біомолекулярною кінетикою [6].

В роботі [6] стверджується, що в кристалічній ґратці вюрциду можуть існувати пари міжвузлових атомів в напрямку $\langle 4443 \rangle$. Якщо роль мілких донорів в монокристалах CdS:Cu виконують міжвузлові атоми кадмію, то будучи рухомим при кімнатній температурі [6] вони можуть утворювати дефектні комплекси із двох атомів в напрямку $\langle 4443 \rangle$. В такому випадку $z = 2$. Представлені вище теоретичні викладки описують протікання квазіхімічних реакцій, в результаті яких утворюються із двох атомів Cd_i преципітати (комплекси) до складу яких входять два атоми кадмію.

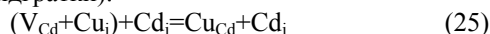
Вперше про можливість утворення преципітатів міжвузлових атомів Cd_i в CdS повідомлялось в літературі [7]. Очевидно, частина таких преципітатів можуть створювати комплекси із двох атомів, більш складніші преципітати можуть мати форму ланцюжків атомів [6].

Знаючи середнє число атомів кадмію $\bar{n} \approx 0,06$ [8], які зміщуються падаючим електроном з енергією $E = 1,2 \text{MeV}$ можна оцінити повне число первинних зміщень атомів Cd в ґратці монокристалів CdS опроміненних інтегральним потоком електронів Φ .

$$N = \bar{n}\Phi \quad (24)$$

Для дози опромінення $\Phi = 2 \cdot 10^{17} \text{ел./см}^2$ одержимо значення $N = 1,2 \cdot 10^{16} \text{см}^{-3}$.

При електронному опроміненні CdS:Cu – монокристалів радіаційно утворені вакансії кадмію (V_{Cd}), взаємодіючи з міжвузловими атомами міді Cu_i, утворюють центри Cu_{Cd} [9] (атоми Cu у вузлах катіонної підґратки):



Як слідує з рівняння (25), концентрація Cd_i, які не

можуть анігілювати з V_{Cd} , утвореними в парі з ними при електронному опроміненні наближається до значення N . Тому можна вважати, що концентрація мілких донорів, відповідальних за власну фотопровідність в електронно опроміненних CdS:Cu – монокристалах, роль яких виконують Cd_i в початковий момент після опромінення рівна $I_0 \approx 10^{16} \text{см}^{-3}$.

Підставляючи значення β із формули (22) (враховуючи формулу (23)) в рівняння (20) одержимо:

$$Q = I_0 z \nu_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \quad (26)$$

$$\exp\left(-\frac{U}{kT}\right) = \frac{Q}{I_0 z \nu_0} \quad (27)$$

Визначаючи із експериментальної лінійної залежності величини $\sqrt{\frac{\sigma_{\phi M}}{\sigma_{\phi}}} - I$ від t (рис.2)

значення Q і враховуючи значення I_0, z, ν_0 можна, використовуючи формулу (27), визначити енергію активації руху U міжвузлових атомів відповідальних за деградацію власної фоточутливості опроміненних CdS:Cu зразків.

Вона виявилася рівною:

$$U = (2 \pm 0,06) \text{eV}$$

Досліджуючи самодифузію атомів Cd в CdS методом мічених атомів (ізотопів Cd¹⁰⁵ і Cd¹⁰⁹) автори [10] встановили для насичених кадмієм зразків значення $U = 2,0 \text{eV}$, яке близьке до визначеного нами значення. Вважалось, що переміщення мічених атомів Cd відбувається по міжвузлових положеннях з обміном, між атомами Cd, що знаходяться у вузлах ґратки.

Припущення, що за деградацію власної фоточутливості в опроміненних CdS:Cu-зразках відповідальні міжвузлові атоми кадмію добре узгоджуються також з енергією іонізації Cd_i визначеної авторами [11,12] $E_d \approx E_c - 0,04 \text{eV}$, що близьке до значення одержаного нами із зміщення максимумів фотопровідності.

Таким чином, можна припустити, що за деградацію власної фоточутливості в опроміненних електронами монокристалах CdS:Cu відповідальні преципітати, які утворюються із двох міжвузлових атомів кадмію.

Дефекти гантельного типу із міжвузлових атомів добре відомі в елементарних напівпровідниках кремнії і германії [13].

Робота виконана за підтримки гранту М/216-2007 і держбюджетної тематики.

- [1] Г.Е. Давидюк, Н.С. Богданюк, В.Т. Мак, В.В. Божко. Фотопроводимость облученных электронами нелегированных и легированных медью монокристаллов CdS // *Фотоэлектроника*, (В.3), сс. 7-12 (1990).
- [2] *Физика и химия соединений A^{II}B^{VI}*. Под.ред. С.А.Медведева. Мир, М. сс. 461-464, сс. 499-515 (1970).
- [3] 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).
- [4] Г.Є. Давидюк. *Нерівноважні процеси в напівпровідниках*. Вежа, Луцьк. сс. 99-108 (2000).
- [5] В.Е. Лашкарев, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. *Неравновесные процессы в фотопроводниках*. Наукова думка, К. сс. 7-11 (1981).
- [6] *Точечные дефекты в твердых телах*. Под редакцией Б.И.Болтакса, Т.В.Машовец, А.Н.Орлова. Мир, М. сс. 33-34, сс.42-43. сс. 46-54. сс. 290-296 (1979).
- [7] N.E. Korsunskaya, V. Markevich, T.V. Torchinskaya, M.K. Sheinkman. Photosensitivity Degradation Mechanism in CdS:Cu Single Crystals, I // *Phys.Stat.Sol.*, A.60(2), pp. 565-572 (1980).
- [8] Б. Келли. *Радиационное повреждение твердых тел*. Атмиздат, М. сс. 34-40 (1970).
- [9] 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 // *Физика и техника полупроводников*, 9(В.11). сс. 2174-2176 (1975).
- [10] *Атомная диффузия в полупроводниках*. Под ред.Д.Шоу. Мир, М. сс. 520-521, сс. 553-562 (1975).
- [11] O.G. Thomas, J.J. Hopfield. Optical properties of bound exciton complexes in cadmium sulphide // *Phys. Rev.*, 128(5), pp. 2135-2148 (1962).
- [12] И.В. Крюкова, В.А. Темплицкий, Е.П. Шульга, Б.Р. Джумаев, Н.Е. Корсунская. Влияние избыточного давления паров компонентов на ансамбль точечных дефектов в кристаллах CdS // *Физика и техника полупроводников*, 26(В.6) сс. 1054-1064 (1992).
- [13] В.В. Емцев, Т.В. Машовец. *Примеси и точечные дефекты в полупроводниках*. Радио и Связь, М. сс. 189-192 (1981).

H.Ye. Davyduyk¹, V.V. Bozhko¹, G.L. Mironchuk¹, V. Kažukauskas²

Features of Formation of the Defect Complexes Responsible for Degradation of Fotosensitivity of the Doped with Copper CdS Single Crystals Exposed to Irradiation by Electrons

¹*Department of Solid State Physics, Lesya Ukrainka Volyn national university, Ukraine*

²*Department of semiconductor physics, Faculty of physics, Vilnius university, Lithuania*

Some processes of degradation of the photosensitivity of the CdS single crystals, doped with copper (CdS:Cu) ($N_{Cu}=10^{18} \text{ cm}^{-3}$) after irradiation by electrons (with energy $E=1.2 \text{ MeV}$ and doze $\Phi=2 \cdot 10^{17} \text{ el./cm}^2$) were investigated. On the basis of analysis of kinetics of reduction of the fotosensitivity of the exposed samples and shape of the spectral distribution of photoconductivity the type of quasichemical reactions between defects, which form complexes responsible for degradation processes in the exposed samples is found. Energy of activation of motion of the primary radiation defects that take part in formation of the second radiation defects was determined.

It is supposed, that precipitates that consist of two internodal atoms of cadmium (Cd_i) which appear in the exposed samples are responsible for degradation processes in the cadmium sulfide single crystals.

Key words: semiconductors, photoconductivity, irradiation, cadmium sulfide.