

# РОЗДІЛ I

## Фізика твердого тіла

УДК 621.315.592

**Г. Є. Давидюк** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики твердого тіла та інформаційно-вимірювальних технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**Г. Л. Мирончук** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики твердого тіла та інформаційно-вимірювальних технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**Г. П. Шаварова** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики твердого тіла та інформаційно-вимірювальних технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**О. В. Якимчук** – аспірант Волинського національного університету імені Лесі Українки

### Вплив атомів легуючої домішки міді на стабілізацію кластерів дефектів у нейтронно опромінених монокристалах CdS

*Роботу виконано на кафедрі фізики твердого тіла та інформаційно-вимірювальних технологій ВНУ ім. Лесі Українки*

Досліджувалися леговані міддю монокристали CdS:Cu ( $N_{Cu} \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), опромінені швидкими реакторними нейтронами ( $E \approx 1 \text{ MeV}$ ) дозою  $\Phi \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ . Утворені нейтронною радіацією кластери дефектів (КД) у легованих зразках виявилися стійкими структурними пошкодженнями, які без помітної зміни своїх параметрів можуть існувати в опроміненому матеріалі при  $T \approx 300 \text{ K}$  тривалий час (вісім і більше років). Додаткове опромінення таких зразків рентгенівськими променями веде до зростання хвостів щільності електронних станів у забороненій зоні. Після припинення дії рентгенівської радіації кристали релаксують (при  $T \approx 300 \text{ K}$  протягом ~1500–1600 год) до попереднього стану, тобто до рентгенівського опромінення, що свідчить про незмінність концентрації КД. У чистих кристалах така релаксація веде до повного відпаду кластерів. Запропонована несуперечлива фізична модель процесів, яка пояснює стабілізацію КД атомами Cu.

**Ключові слова:** нейтронна радіація, напівпровідники, кластери дефектів, відпал.

**Давидюк Г. Є., Мирончук Г. Л., Шаварова Г. П., Якимчук Е. В. Влияние атомов легирующей примеси меди на стабилизацию кластеров дефектов в нейтронно облученных монокристаллах CdS.** Исследовались легированные медью монокристаллы CdS:Cu ( $N_{Cu} \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), облученные быстрыми реакторными нейтронами ( $E \approx 1 \text{ MeV}$ ) дозой  $\Phi \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ . Образованные нейтронной радиацией кластеры дефектов (КД) в легированных образцах оказались стойкими структурными повреждениями, которые сохраняли без существенных изменений свои параметры при  $T \approx 300 \text{ K}$  длительное время (восемь и более лет). Дополнительное облучение таких образцов рентгеновскими лучами ведет к увеличению хвостов плотности электронных состояний в запрещенной зоне. После прекращения действия рентгеновской радиации кристаллы релаксируют (при  $T \approx 300 \text{ K}$  в течение ~1500–1600 часов) до прежнего состояния, то есть до рентгеновского облучения, что свидетельствует о неизменности концентрации КД. В чистых кристаллах такая релаксация ведет до полного отжига кластеров. Предложена физическая модель процессов, которая объясняет стабилизацию КД атомами Cu.

**Ключевые слова:** нейтронная радиация, полупроводники, кластеры дефектов, отжиг.

**Davidyuk G. Ye., Myronchuk G. L., Yakimchuk O. L., Shavarova G. P. The influence of Cu Dopant Atoms on the Stabilization of Defect Clusters in CdS single Crystals Irradiated by Neutrons.** CdS:Cu single crystals doped with copper atoms (the concentration of dopant  $N_{Cu}$  consists  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), irradiated by fast reactor neutrons with the dose  $\varphi = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  were investigated. Defects clusters, formed by neutron irradiation are shown to be stable structural damages, that may exist in the irradiated material at 300K for a long time (more than 8 years) without significant changes of their parameters. Additional irradiation of such samples by X-rays causes the growth of the «tales» of electron density of states in the band gap. After the termination of X-ray irradiation the crystals relax to the state before the X-ray activation. That reveals, that the cluster concentration does not change.

**Key words:** neutron radiation, semiconductors, clusters of defects, annealing.

#### **Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми.**

Отримання стійких до нейтронної радіації матеріалів електронної техніки є дуже важливою та актуальною проблемою твердотільної електроніки і напівпровідникового матеріалознавства. Гострота цієї проблеми зростає у зв'язку з перспективою розвитку ядерної енергетики. Монокристали CdS є фоточутливими напівпровідниками, які знайшли широке використання як фотосенсори електронної апаратури. Водночас у науковій літературі трапляється незначна кількість повідомлень щодо впливу нейтронної радіації на фізичні властивості легованих бінарних напівпровідників  $A^{IV}B^{VI}$ , які не розв'язують поставлені сучасною електронікою проблеми. Тому дослідження, проведені в нашій роботі, є актуальними і своєчасними.

**Формування мети та завдання статті. Мета** – дослідити механізм рентгеностимульованого відпалу дефектів у нейтронно опромінених монокристалах CdS:Cu. **Завдання** – провести вимірювання електричних, оптичних і фотоелектричних параметрів досліджуваних зразків у процесі релаксації змін, наведених рентгенівською радіацією.

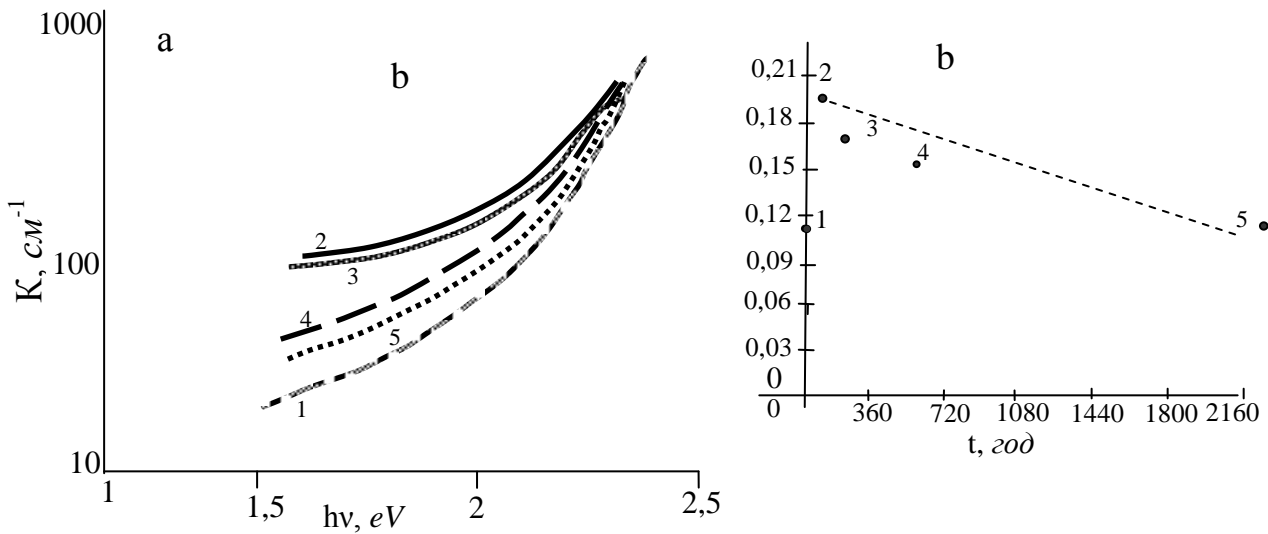
**Матеріали і методика експерименту.** У роботі використовувалися вирощені методом зонної сублімації в Інституті монокристалів НАН України (м. Харків) монокристали CdS:Cu. Опромінення зразків швидкими нейтронами здійснювалося в атомному реакторі Інституту ядерних досліджень НАН України (м. Київ). Як фільтр для повільних нейтронів використовувався кадмієвий пенал із товщиною стінок 1 мм. Опромінення рентгенівськими променями відбувалося на установці УРС-55 із використанням рентгенівської трубки з мідним анодом ( $h\nu=8,06 \text{ KeV}$ ). Як оптичний прилад використовувався монохроматор МДР-206 з автоматичним записом та обробкою спектрів.

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів.** Для встановлення впливу важливих технологічних домішок на процеси утворення і відпалу радіаційних дефектів у нейтронно опромінених зразках досліджувалися монокристали CdS:Cu з концентрацією міді  $N_{Cu} \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Легування кристалів відбувалося в процесі їхнього росту.

Як відомо [7], атоми міді належать до найбільш швидко дифондуючих домішок у кристалічній ґратці CdS. Перебуваючи в міжвузловому положенні, вони є двічі іонізованими донорами й, очевидно, разом із  $Cd_i$  екранують ядра КД. Атоми Cu в CdS можуть також знаходитися в катіонних вузлах кристалічної підґратки ( $Cu_{Cd}$ ) [2; 3]. Під час опромінення CdS:Cu-монокристалів значна частина утворених радіацією  $V_{Cd}$  взаємодіє з міжвузловими атомами  $Cu_i$ , утворюючи нові очутливіючі (r-центри)  $Cu_{Cd}$  із параметрами, близькими до  $V_{Cd}$  [2; 3; 5]. При цьому, внаслідок більшої рухливості  $Cu_i$ , порівняно з  $Cd_i$ , відбуватиметься значне накопичення центрів  $Cu_{Cd}$  і  $Cd_i$ , які не проанігілювали з радіаційно утвореними  $V_{Cd}$ , що захопили  $Cu_i$ . По-іншому протікає процес у чистих зразках, у яких більшість  $Cd_i$  анігілюють із радіаційно утвореними в парі  $V_{Cd}$ , що зумовлює їх вищу радіаційну стійкість (меншу концентрацію точкових дефектів) [1] щодо такої в легованих кристалах.

У загальних рисах процеси, які протікають у нейтронно опромінених ( $\Phi \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ) легованих монокристалах CdS при низькотемпературному активованому рентгенівським опроміненням відпалі, подібні до тих, які виникають у нелегованих зразках [5].

На рис. 1 представлені спектри поглинання світла в CdS:Cu-монокристалах залежно від часу ізотермічного відпалу при  $T \approx 300 \text{ K}$ .



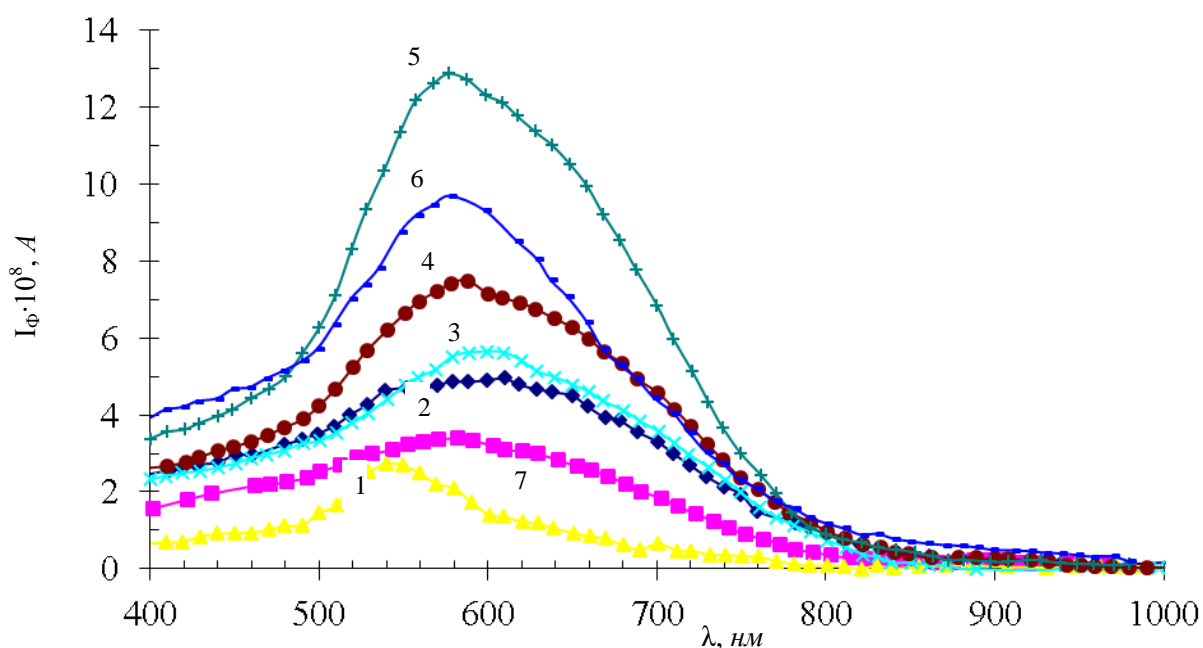
**Рис. 1.** а) спектри поглинання світла при  $\sim 300$  К нейтронно опроміненого ( $\Phi \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ), легованого Cu ( $N_{\text{Cu}} \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) монокристала CdS: 1 – до опромінення рентгенівськими променями; 2, 3, 4, 5 – після додаткового опромінення рентгенівськими променями і відпаленого при  $T \approx 300$  К протягом 50; 168; 672 і 2160 год, відповідно;

б) залежність  $\Delta_0$  у правилі Урбаха, яке описує край поглинання від часу ізотермічного відпалу ( $T \approx 300$  К) активованих рентгенівськими променями нейтронно опромінених зразків. Точки відповідають спектрам  $K(\nu)$ , представленим на рис. 1а

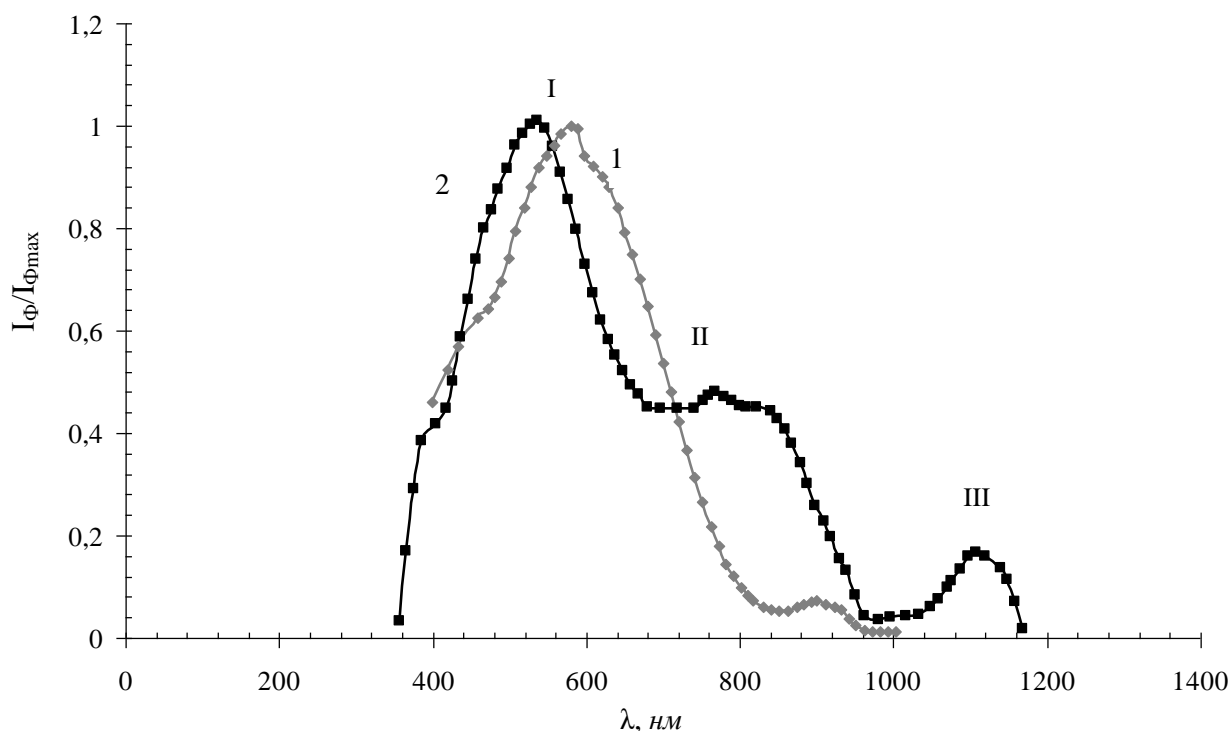
Суттєвою різницею між нелегованими і легованими зразками є те, що в CdS після активації рентгенівськими променями за час зберігання зразка протягом  $\sim 3$  місяців (2160 год) край поглинання практично співпадає з таким для вихідних (не опромінених нейтронами) зразків, що свідчить про повний розпад КД [5]. Дещо по-іншому протікає відпал у нейтронно опромінених CdS:Cu (рис. 1а і б). Після рентгенівського опромінення, яке веде до зростання  $\Delta_0$ , відбувається його зменшення до деякого сталого значення  $\sim 0,10$  eV (близького до такого, що характерне перед рентгенівським опроміненням), що настає за час відпалу 2160 год ( $\sim 3$  місяці). Це свідчить про стабілізацію КД у нейтронно опромінених CdS:Cu. Тобто наявність атомів Cu зменшує ефект повного розпаду КД у нейтронно опромінених зразках після стимуляції рентгенівською радіацією.

Така поведінка CdS:Cu-монокристалів, очевидно, зумовлена наявністю в кристалічній ґратці атомів Cu, які, маючи менший радіус ( $\text{Cu}^{2+} = 0,080 \text{ \AA}$ ), ніж кадмій ( $\text{Cd}^{2+} = 0,099 \text{ \AA}$ ) [6], і більшу рухливість, можуть проникати в ядро КД, утворюючи при взаємодії з  $V_{\text{Cd}}$  стабільні центри  $\text{Cu}_{\text{Cd}}$ , що стабілізують ядро кластера. Після рентгенівського опромінення та розсмоктування екрануючої домішкової атмосфери навколо ядра, що веде до зростання  $\Delta_0$  (рис. 1а і б, точка і крива 2), ядро не розпадається (стабільне) і назад захоплює домішкові протилежно заряджені атоми ( $\text{Cu}_i$  і  $\text{Cd}_i$ ), які екранують заряд ядра й зменшують  $\Delta_0$  зразка при зберіганні. Звичайно, наших експериментальних результатів недостатньо для достовірного підтвердження висунутих вище загальних припущень.

На рис. 2 представлені спектри фотоструму CdS:Cu-монокристалів, опромінених нейтронами ( $\Phi \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ) після додаткового опромінення рентгенівськими променями і відпалених із різною тривалістю відпалу при  $T \approx 300$  К. Криві СРФ CdS:Cu мало відрізняються від спектрів нейтронно опромінених нелегованих зразків, за винятком незначних відмінностей, до яких можна віднести: максимуми домішкової фотопровідності в CdS:Cu дещо більше зміщені ( $\lambda_m \approx 580\text{--}600$  нм) в довгохвильову область спектра порівняно з такими в нелегованих CdS ( $\lambda_m \approx 550\text{--}580$  нм); після тривалого відпалу (2–3 місяці) опромінених додатково рентгенівськими променями зразків в інфрачервоній частині спектра в області  $\lambda_m \approx 1,18$  мкм (1,05 eV) виникає максимум фотоструму (III) (рис. 3), який відсутній у нейтронно опромінених CdS-монокристалах, відпалених за тих же умов.



**Рис. 2.** Залежність спектрального розподілу фотоструму при  $T \approx 292$  К нейтронно опроміненого монокристала CdS:Cu ( $\Phi \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ) після додаткового опромінення рентгенівськими променями від тривалості ізотермічного відпалу при  $T \approx 300$  К: 1 – до опромінення; 2 – відразу після опромінення; 3 – через тиждень; 4 – через 4 тижні; 5 – через 6 тижнів; 6 – через 8 тижнів; 7 – через 12 тижнів після рентгенівського опромінення



**Рис. 3.** Спектральний розподіл фотоструму при  $T \approx 300$  К (1) і  $77$  К (2) нейтронно опроміненого ( $\Phi \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ) монокристала CdS:Cu, активованого рентгенівською радіацією та ізотермічно відпаленого ( $T \approx 300$  К) упродовж трьох місяці

На рис. 3 представлені спектри (при низьких і високих температурах) нейтронно опроміненого ( $\Phi \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ) легованого монокристалла, активованого рентгенівською радіацією та відпаленого при  $T \approx 300 \text{ K}$  впродовж трьох місяців. Максимуми фотоструму спектральних кривих CdS:Cu-монокристалів мають складну не гаусову форму й, очевидно, представляють собою суперпозицію близько розміщених (нерозділених) максимумів. При зниженні температури від 300 K до 77 K спостерігається зміщення максимуму фотоструму на величину  $\sim 0,17 \text{ eV}$  в область більших енергій, що можна пояснити, як і для CdS, температурним збільшенням ширини забороненої зони.

Очевидно, що за домішкову фотопровідність в області  $\sim 580\text{--}600 \text{ нм}$  ( $T \approx 300 \text{ K}$ ) у легованих монокристалах сульфїду кадмію відповідальні КД. Наявність такої домішкової фотопровідності у відпалених протягом трьох місяців активованих монокристалах CdS:Cu (рис. 3) свідчить про неповний відпал КД у CdS:Cu (про що згадувалося вище).

У ближній інфрачервоній області II в CdS:Cu (як і в CdS) спостерігається розмитий широкий максимум фотоструму з  $\lambda_m \approx 800 \text{ нм}$  ( $\sim 1,55 \text{ eV}$ ) із напівшириною дещо меншою, ніж у CdS (рис. 3). Однакове спектральне положення максимумів може засвідчувати про однакову природу комплексів власних дефектів, які утворюються при активованому рентгенівському відпалі КД у нелегованих і легованих Cu зразках CdS. Слід відзначити, що саме таким енергетичним положенням рівня, який зумовлює домішкову фотопровідність II, характеризуються центри червоної фотолюмінесценції в монокристалах сульфїду кадмію, за які відповідальні бівакансії  $-(V_{Cd} - V_S)$  або  $(Cu_{Cd} - V_S)$  [2; 4; 5].

Більш широкий спектральний інтервал домішкової фотопровідності II в CdS може бути пов'язаний із більш широким спектром комплексів дефектів, із яких не всі реалізуються в CdS:Cu. Щодо домішкового максимуму в області III з  $\lambda_m \approx 1120 \text{ нм}$  ( $\sim 1,03 \text{ eV}$ ) (рис. 3), який не спостерігається у відпалених CdS, то можна припустити, що він зумовлений глибокими дефектними центрами в CdS:Cu з енергією активації  $E_A \approx E_C - 1 \text{ eV}$ . Уважають, що за такі центри відповідальні преципітати (скупчення)  $Cd_i$  [8] у зразках, багатих міжвузловими атомами кадмію, до яких належать леговані Cu кристали (про що повідомлялося вище). За високих температур центри з  $\lambda_m \approx 1120 \text{ нм}$  відіграють роль центрів рекомбінації і не проявляються у фотопровідності, при зниженні температури вони переходять у глибокі пастки для електронів, заповнюються електронами і зумовлюють під час фотоіонізації пік фотоструму III, що добре узгоджується з експериментальними даними (рис. 3).

На рис. 4 і 5 представлені спектри оптичного гашення фотопровідності (ОГФ) опромінених нейтронами ( $\Phi \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ) монокристалів CdS і CdS:Cu відповідно після активованого рентгенівськими променями ізотермічного відпалу при  $T \approx 300 \text{ K}$  упродовж трьох місяців. Насамперед інтенсивність ОГФ у CdS:Cu в середньому  $\sim$  в 4 рази більша, ніж у CdS, що може бути зумовлено більшою концентрацією очуливліючих (центрів повільної рекомбінації) в CdS:Cu, роль яких більше відіграють  $Cu_{Cd}$ , ніж у CdS, де центрами повільної рекомбінації є  $V_{Cd}$  із меншою концентрацією внаслідок анігіляції пар Френкеля (розглядалося вище). Складний характер спектрів гашення, а також їхня залежність від температури зразків засвідчують, що в процесах гашення беруть участь термоактиваційні процеси. Наявність декількох максимумів ОГФ, складна форма спектрів, очевидно, свідчить про існування декількох центрів повільної рекомбінації в CdS та CdS:Cu, роль яких відіграють  $V_{Cd}$ ,  $Cu_{Cd}$  і дефектні комплекси, природу котрих на основі наявних у нас експериментальних фактів установити не вдалося. При цьому слід відзначити, що максимумами спектрів ОГФ, які визначають енергію фотоіонізації дірок із центрів у валентну зону (вказану в дужках біля відповідних максимумів), у чистих та легованих кристалах близькі за положенням. Це підтверджує висновок про близькість параметрів центрів рекомбінації  $V_{Cd}$  і  $Cu_{Cd}$  у CdS і CdS:Cu-монокристалах. Подібні спектри ОГФ спостерігались у неопромінених та опромінених швидкими електронами монокристалах сульфїду кадмію [3; 5]. У більшості випадків гашення фотопровідності в області  $0,95\text{--}1 \text{ мкм}$  ( $\sim 1,2\text{--}1,3 \text{ eV}$ ) пов'язують зі збудженням дірок із центрів повільної рекомбінації у валентну зону в області  $1,4\text{--}1,6 \text{ мкм}$  ( $\sim 0,8\text{--}0,9 \text{ eV}$ ) із переходами дірок з основного стану центра рекомбінації в збуджений із наступною термоіонізацією їх у валентну зону. ОГФ у цій області, як правило, виморожується за низьких температур, що спостерігається в нашому випадку для максимумів із  $0,86 \text{ eV}$  і  $0,90 \text{ eV}$  для CdS і CdS:Cu, відповідно (рис. 4 і 5).

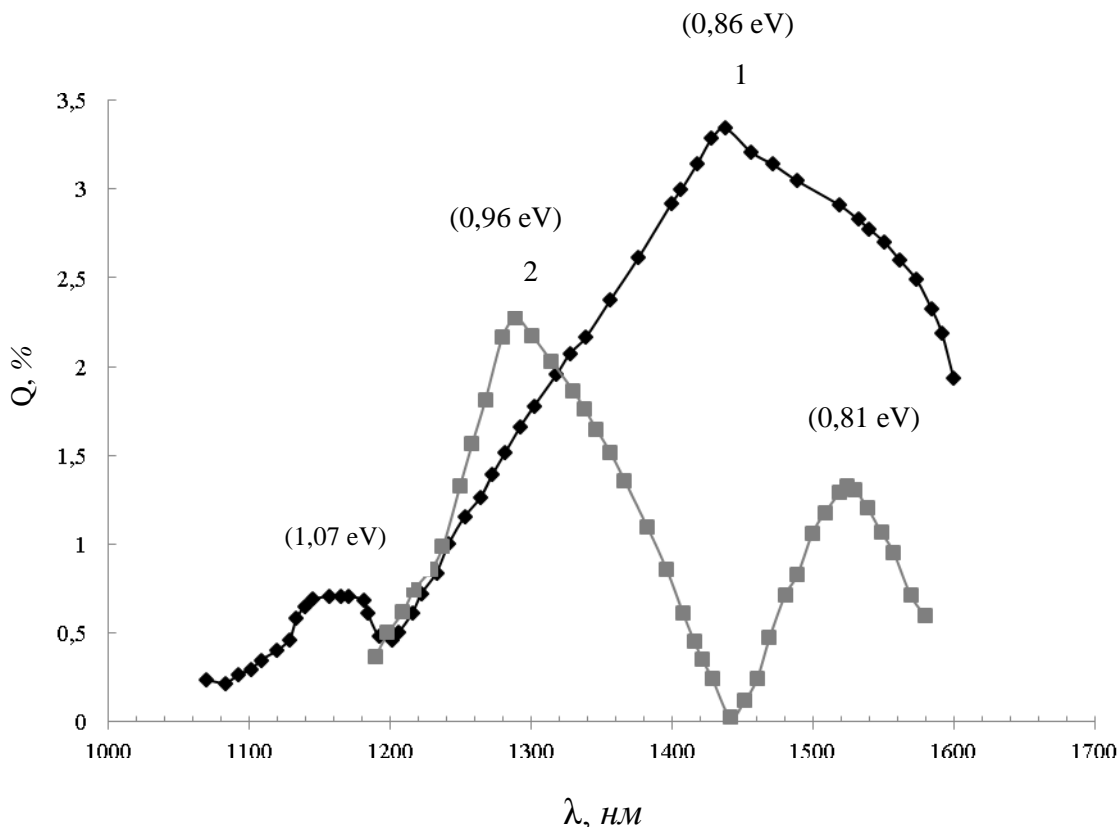


Рис. 4. Криві оптичного гашення фотопровідності при  $T \approx 300$  K (1) і  $T \approx 77$  K (2) нейтронно опроміненіх ( $\Phi \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ), активованих рентгенівськими променями і відпалених ( $\sim 300$  K) упродовж трьох місяців монокристалів CdS

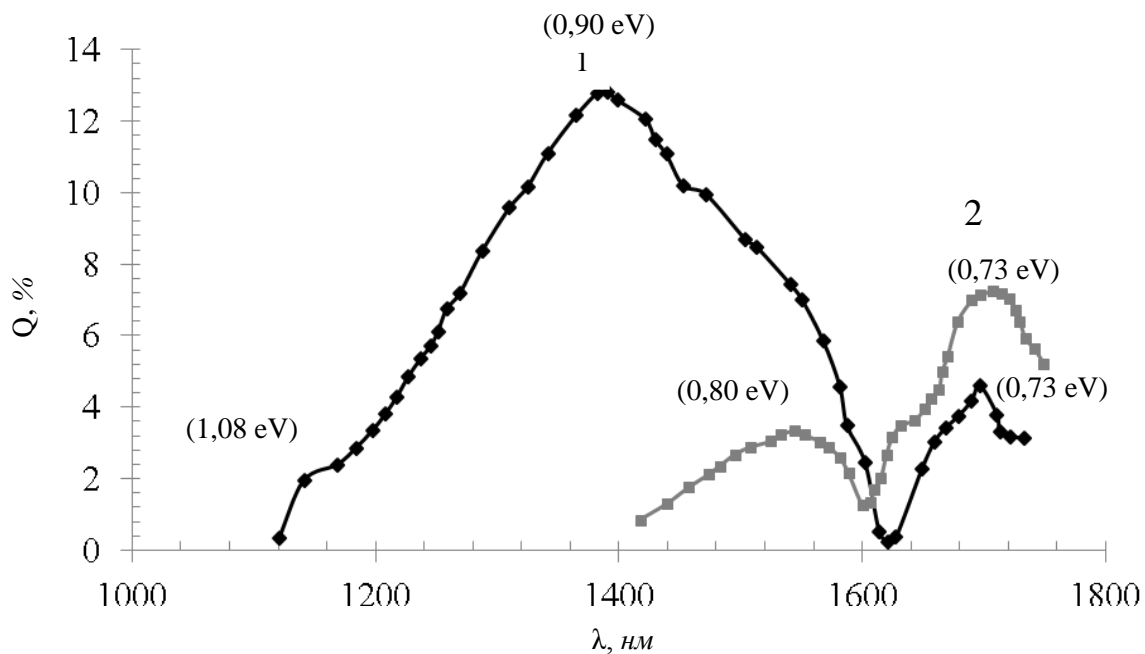


Рис. 5. Криві оптичного гашення фотопровідності при  $T \approx 300$  K (1) і  $T \approx 77$  K (2) нейтронно опроміненіх ( $\Phi \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ) активованих рентгенівськими променями і відпалених ( $\sim 300$  K) упродовж трьох місяців монокристалів CdS:Cu

На відміну від чистих CdS, у легованих зразках добре фіксується максимум ОГФ в області  $\lambda_m \approx 1700$  нм ( $\sim 0,73$  еВ) (рис. 4 і 5). На жаль, ми не змогли встановити природу цих центрів гашення фотопровідності, які спостерігаються і за високих, і за низьких температур.

**Висновки.** Кластери дефектів у нейтронно опромінених нелегованих і легованих атомами Cu монокристалах сульфіду кадмію є стабільними дефектними утвореннями. Стабілізація кластерів зумовлена існуванням у периферійній області навколо вакансійного ядра хмаринки міжвузлових атомів кадмію та міді, які екранують заряд ядра і, відповідно, енергію електричного поля просторового заряду та пружної деформації кластера дефектів.

Атоми Cu стабілізують КД, які, на відміну від чистих зразків, не відпалюються після активації рентгенівськими променями (при  $T \approx 300$  К). Установлена роль атомів Cu в стабілізації кластерів дефектів.

#### *Список використаної літератури*

1. Влияние электронной радиации на оптическое гашение фотопроводимости в легированных Cu монокристаллах CdS / Галушка А. П., Давыдюк Г. Е., Мак В. Т. [и др.] // ФТП. – 1975. – № 9 (11). – С. 2174–2176.
2. Ермолович И. Б. Взаимная связь инфракрасных полос люминесценции в монокристаллах CdS / И. Б. Ермолович, М. К. Шейнкман // ФТП. – 1971. – № 5 (6). – С. 1185–1188.
3. Лашкарев В. Е. Неравновесные процессы в фотопроводниках / В. Е. Лашкарев, А. В. Любченко, М. К. Шейнкман. – Киев : Наук. думка, 1981. – 264 с.
4. Люмінесценція монокристалів CdS, легованих різними домішками / І. Б. Ермолович, Г. І. Матвієвська, Г. С. Пекар, М. К. Шейнкман // Укр. фіз. журн. – 1973. – № 18 (5). – С. 733–741.
5. Перебудова структурних дефектів у нейтронно опромінених монокристалах CdS при збудженні електронної підсистеми квантами рентгенівських променів / Г. Є. Давидюк, Г. Л. Мирончук, О. В. Якимчук, А. В. Сидорук // Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. – 2010. – № 6. – С. 10–17.
6. Свойства неорганических соединений : справочник / под ред. А. И. Ефимова и др. – Л. : Химия, 1983. – 320 с.
7. Физика и химия соединений  $A^IVB^{VI}$  / под ред. С. А. Медведева. – М. : Мир, 1970. – 624 с.
8. Korsunskaya N. E., et al. Photosensitivity Degradation Mechanism in CdS: Cu Single Crystals. Phys. Stat. Sol. – 1980. – A 60(2). – P. 565–572.

Стаття надійшла до редколегії  
08.10.2012 р.