

Особенности подпорогового дефектообразования в монокристаллах CdS и CdS:Cu при рентгеновском облучении

© Г.Л. Мирончук[¶], Г.Е. Давидюк, В.В. Божко, В. Кажукаускас*,

Волинский национальный университет им. Леси Украинки,
43025 Луцк, Украина

* Вильнюсский университет,
LT-10222 Вильнюс, Литва

(Получена 7 июля 2009 г. Принята к печати 29 сентября 2009 г.)

Представлены экспериментальные результаты исследования влияния электронной радиации с энергией электронов 230 кэВ, рентгеновских квантов в энергиями 8.06, 17.5 кэВ и закалки образцов на образование и перестройку центров медленной рекомбинации неравновесных носителей заряда (так называемых r -центров) в специально не легированных и легированных медью ($N_{Cu} \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$) монокристаллах CdS. Показано, что за r -центры ответственны дефекты в кадмиевой подрешетке кристалла, а именно вакансии V_{Cd} и близкие к ним по параметрам дефекты Cu_{Cd} . При рентгеновском облучении как нелегированных, так и легированных Cu монокристаллов CdS имеет место подпороговое дефектообразование вакансий кадмия и Cu_{Cd} в местах искаженных и ослабленных межатомных связей — „слабых местах“ возле крупных структурных повреждений решетки технологического или иного происхождения. Начиная с температуры закалки 170°C заметное влияние на спектр центров медленной рекомбинации оказывают термообразованные V_{Cu} и вторичные дефекты Cu_{Cd} . При температурах закалки больших 250°C заметный вклад в спектр оптического гашения фотопроводимости вносят термовведенные свободные (вдали от структурных повреждений) r -центры — V_{Cd} и Cu_{Cd} .

Медленные или так называемые r -центры рекомбинации, роль которых выполняют глубокие компенсированные акцепторы [1–3], ответственны за оптические фотоэлектрические свойства многих халькогенидных полупроводников, используемых в различных областях электронной и оптоэлектронной техники.

Поэтому изучение влияния различных видов радиации на изменение концентрации r -центров и их преобразование является важной задачей создания радиационно стойких фоточувствительных материалов.

В работе изучались в основном подпороговые механизмы образования r -центров в специально не легированных и легированных медью монокристаллах сульфида кадмия, который часто используется как модельный материал для полупроводников группы $A^{II}B^{VI}$.

Монокристаллы CdS были получены из расплава специально очищенного порошка под давлением $1.88 \cdot 10^7 \text{ Па}$ в Институте монокристаллов НАН Украины (г. Харьков). Легирование Cu осуществлялось в процессе выращивания образцов. Согласно паспортным данным, концентрация примеси Cu в монокристаллах составляла $N_{Cu} \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При электронном облучении температура образцов не поднималась выше $\sim 290 \text{ К}$. Облучение рентгеновскими лучами осуществлялось на установке УРС55 с использованием ламп двух типов — с медным анодом ($\lambda = 1.54178 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $h\nu = 8.06 \text{ кэВ}$) и молибденовым анодом ($\lambda = 0.71069 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $h\nu = 17.5 \text{ кэВ}$). Температура образцов при облучении не поднималась выше $\sim 300 \text{ К}$.

В настоящее время считается общепринятым, что r -центрами в монокристаллах CdS, которые ответственны за оптическое гашение фотопроводимости (ОГФ) в областях $\lambda_{m1} = 0.9\text{--}1.0 \text{ мкм}$ и $\lambda_{m2} = 1.35\text{--}1.45 \text{ мкм}$, являются вакансии кадмия (V_{Cd}^-), или близкие по параметрам центры (Cu_{Cd}^-), созданные атомами замещения Cu. При этом максимум ОГФ с λ_{m2} обусловлен возбужденным состоянием дырки на центре рекомбинации и вымораживается при низкой температуре [1–4].

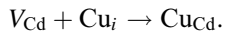
Облучение специально не легированных монокристаллов CdS и легированных CdS:Cu электронами с энергией $E = 1\text{--}1.2 \text{ МэВ}$, которая больше пороговых энергий смещения атомов из узлов кристаллической решетки CdS, но при этом не образуются кластеры дефектов (КД), ведет к возникновению ОГФ с характерными, описанными выше максимумами [2]. Это свидетельствует об образовании в облученных монокристаллах CdS и CdS:Cu точечных дефектов V_{Cd}^- и Cu_{Cd}^- , ответственных за максимумы ОГФ λ_{m1} и λ_{m2} .

Также было показано, что облучение монокристаллов CdS электронами с большей энергией ($E > 10 \text{ МэВ}$), при котором вместе с точечными дефектами образуются КД, ведет к изменению специфики спектрального распределения ОГФ [5]. Кроме максимума гашения с λ_{m1} (связанного со свободными вакансиями V_{Cd}^- в решетке CdS), возникает широкая размытая полоса гашения в интервале $1 < \lambda < 1.8 \text{ мкм}$ (рис. 1, а, кривая 1), которая не вымораживается при понижении температуры. Считается, что за эту полосу ответственны r -центры (V_{Cd}^-), которые находятся в области электрических и упругих полей сильно искаженной кластерами дефектов части решетки кристалла. В нашей работе приводятся дополнительные данные для облученных электронами

[¶] E-mail: ftt@univer.lutsk.ua, galka.muronchuk@rambler.ru

с $E = 10$ МэВ монокристаллов CdS:Cu (рис. 1, *a*, кривая 2). При практически одинаковом спектральном распределении ОГФ его величина в легированных образцах оказалась выше, чем в чистых монокристаллах (рис. 1, *a*, кривые 1,2).

Медь в CdS принадлежит к амфотерным примесям, что обуславливает появление в решетке легированных образцов межузельных атомов меди (Cu_i) [6]. По-видимому, большая величина ОГФ в легированных монокристаллах объясняется взаимодействием радиационно введенных V_{Cd} с Cu_i , при котором образуются центры Cu_{Cd} , ответственные за гашение фотопроводимости [7,8]:



В чистых образцах, вследствие отсутствия Cu_i , имеет место в основном „аннигиляция“ V_{Cd} с межузельными атомами кадмия (Cd_i), образованными в паре с последними, что ведет к залечиванию значительной части радиационно введенных точечных дефектов.

Было установлено, что во многих случаях при неупругом соударении бомбардирующих частиц с атомами последние могут покидать свои места, имея энергию, меньшую пороговой энергии смещения из узлов кристаллической решетки полупроводника (E_d). Такие механизмы в литературе обычно называются подпороговыми механизмами образования дефектов. Явления, связанные с подпороговым дефектообразованием, рассматривались во многих работах, например [9–11].

В нашей работе приводятся экспериментальные результаты по образованию r -центров рекомбинации в монокристаллах CdS и CdS:Cu под действием облучения электронами подпороговой энергией, рентгеновскими квантами, а также в процессе закалки образцов.

Как следует из рис. 1, *a* (кривая 3) и *b* (кривая 2), облучение монокристаллов CdS:Cu электронами с энергией 230 кэВ, которая меньше величины E_d для смещения атомов Cd из узлов кристаллической решетки ($E_d^{Cd} = 290$ кэВ), но при этом большая, чем $E_d^S = 125$ кэВ, необходимая для смещения атомов S, мало влияет на величину ОГФ, хотя при этом имеет место образование дефектов в серной подрешетке. Подобные результаты были получены для образцов CdS. Это, по-видимому, подтверждает тот факт, что ответственными за ОГФ с $\lambda_{m1} \approx 0.9$ –1.0 мкм и $\lambda_{m2} \approx 1.35$ –1.45 мкм являются точечные дефекты в кадмиевой подрешетке, а именно дефекты V_{Cd}^- и Cu_{Cd}^- , которые практически не образуются при облучении электронами с энергией, меньшей пороговой энергии смещения атомов Cd из узлов решетки CdS.

Иные результаты нами были получены при рентгеновском облучении монокристаллов сульфида кадмия (рис. 1, *b*). При этом энергия рентгеновских квантов (8.06 и 17.5 кэВ) существенно меньше пороговой энергии смещения атомов Cd и S из узлов кристаллической решетки CdS.

Как следует из рис. 1, *b*, более интенсивное подпороговое дефектообразование имеет место в легированных

медью образцах CdS (кривые 3 и 4), в которых при рентгеновском облучении в течение 150 ч наблюдалось увеличение ОГФ до 30–35%, тогда как в нелегированных монокристаллах CdS при тех же условиях оно возрастало до 10–15% (кривая 5). Характерной особенностью ОГФ, облученных рентгеновскими квантами монокристаллов CdS:Cu является наличие только одного размытого максимума ОГФ в спектральном интервале $1 < \lambda < 1.7$ мкм, который, как и для кристаллов, облученных электронами с $E > 10$ МэВ, характерен для r -центров (Cu_{Cd}), находящихся в области электрических и упругих полей искаженной крупными дефектами части кристаллической решетки CdS:Cu.

О возможности образования дефектов в полупроводниках под действием частиц с подпороговой энергией в местах кристаллической решетки с искаженными межузельными связями, возле дислокаций („слабые места“) сообщалось в работе [9]. В таких местах пороговая энергия образования дефектов значительно меньше, чем в неповрежденной части кристалла. В работе [12] было показано, что значительную роль в усилении механизма подпорогового дефектообразования при рентгеновском облучении p -InSb играют легирующие атомы германия. Подобные черты дефектообразования наблюдались и в наших широкозонных халькогенидных соединениях, свидетельствуя, по-видимому, о существовании общих закономерностей подпороговых механизмов образования дефектов в различных полупроводниках.

Таким образом, можно утверждать, что образование точечных дефектов рентгеновскими квантами в монокристаллах CdS происходит в „слабых местах“, а именно возле крупных структурных повреждений КСП кристаллической решетки. Значительную роль при этом играют легирующие примеси, в частности Cu. Отсутствие гашения фотопроводимости с $\lambda_{m1} \approx 0.9$ –1 мкм, в облученных монокристаллах CdS:Cu (рис. 1, *b*, кривые 3 и 4), свидетельствует о незначительной скорости введения рентгеновскими квантами свободных дефектов V_{Cd} и Cu_{Cd} (ответственных за λ_{m1} ОГФ), которые находятся вдали от крупных повреждений решетки.

Небольшое значение ОГФ в специально не легированном CdS (рис. 1, *b*, кривая 5) свидетельствует о неэффективности подпорогового дефектообразования в чистых монокристаллах. Последний факт можно объяснить меньшей концентрацией КСП и соответственно „слабых мест“ в нелегированных высококачественных монокристаллах CdS, каковыми являлись наши образцы. Легированные кристаллы всегда имеют большую концентрацию дислокаций, включений другой фазы (CuS), скоплений дефектов и других КСП. Такие крупные повреждения решетки являются хорошими стоками для различных атомов, в частности Cu [13–15].

Кроме рассмотренных выше причин, увеличивающих интенсивность подпорогового дефектообразования в легированных Cu образцах, следует учитывать и другие процессы, влияющие на подпороговое дефектообразование. Введенные радиацией V_{Cd} в области КСП в моно-

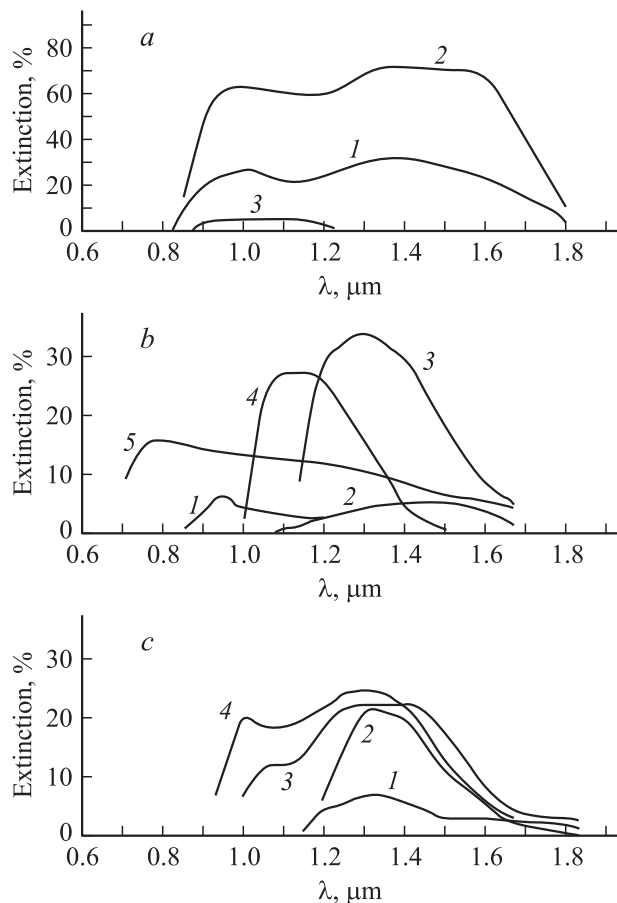


Рис. 1. Спектральное распределение оптического гашения фотопроводимости монокристаллов CdS и CdS:Cu при $T = 300$ К. ($N_{Cu} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$). *a* — электронное облучение: 1 — CdS, $E = 10$ МэВ, $\Phi = 4 \cdot 10^{16} \text{ эл/см}^2$; 2 — CdS:Cu, $E = 10$ МэВ, $\Phi = 4 \cdot 10^{16} \text{ эл/см}^2$; 3 — CdS:Cu, $E = 230$ кэВ, $\Phi = 4 \cdot 10^{16} \text{ эл/см}^2$ (кривая 1 взята из работы [5]). *b* — рентгеновское облучение: 1 — необлученный CdS, 2 — необлученный CdS:Cu; 3 — CdS:Cu, облученный рентгеновскими квантами в течение 150 ч (медная трубка, $\lambda = 1.54178 \cdot 10^{-10}$ м), 4 — CdS:Cu, облученный рентгеновскими квантами в течение 150 ч (молибденовая трубка, $\lambda = 0.71069 \cdot 10^{-10}$ м), 5 — CdS, облученный рентгеновскими квантами в течение 150 ч (медная трубка, $\lambda = 1.54178 \cdot 10^{-10}$ м). *c* — влияние отжига: 1 — неотожженный CdS:Cu; 2, 3, 4 — CdS:Cu, отожженный и закаленный при температурах 170, 220, 250°C соответственно.

кристаллах CdS:Cu, взаимодействуя с более подвижными, чем дефекты Cd_i , атомами меди, образуют центры Cu_{Cd} , ответственные за ОГФ в спектральной области $1 < \lambda < 1.7$ мкм (рис. 1, *b*, кривые 3 и 4). При этом уменьшается концентрация стоков (которыми являются V_{Cd}) для Cd_i . В чистых образцах вследствие аннигиляции V_{Cd} и Cd_i (пар Френкеля), происходит значительный отжиг введенных радиацией дефектов.

Заслуживает внимания факт смещения максимума ОГФ в легированных образцах в коротковолновую область спектра при увеличении энергии квантов рентгеновских лучей (рис. 1, *b*, кривые 3 и 4). Мы предполагаем,

что это обусловлено разным пространственным распределением дефектов, образованных квантами разных энергий в области КСП. Более высокоэнергетические кванты рентгеновской трубки с молибденовым анодом в отличие от менее энергетических (с медным анодом) могут разрушать более сильные межатомные связи в периферийной части области вокруг КСП, где влияние электрических и упругих полей на положение r -центра (Cu_{Cd}) в зоне иное, чем в области более искаженных, слабых связей вблизи КСП, которые разрушаются квантами обеих трубок.

К неупругим механизмам образования дефектов в твердых телах следует отнести образование собственных дефектов решетки при прогревании и закалке образцов. Авторы работы [9] полагают, что концентрацию V_{Cd} в монокристаллах CdS можно увеличить, прогревая образцы при температурах выше 200°C. В работе [16] показано, что закалка прогретых при температурах 250–400°C монокристаллов CdS ведет к увеличению концентрации V_{Cd} .

Как следует из рис. 1, *c*, увеличение температуры закалки образцов CdS:Cu ведет к увеличению концентрации r -центров (Cu_{Cd}), ответственных за ОГФ, которые образуются вследствие взаимодействия термически введенных V_{Cd} с атомами меди. Анализ спектрального распределения ОГФ (рис. 1, *c*, кривые 1–4), свидетельствует, что при невысоких температурах закалки образование V_{Cd} (и соответственно Cu_{Cd}) наблюдается в основном в „слабых местах“ наиболее искаженной области вокруг КСП. С увеличением температуры происходит уширение области ОГФ, свидетельствуя об образовании V_{Cd} в более удаленных от КСП местах с более сильными межатомными связями. При высоких температурах закалки $T \gtrsim 250^\circ\text{C}$ на спектральной кривой ОГФ появляется максимум с $\lambda_{ml} \approx 1$ мкм (кривая 4 на рис. 1, *c*), ответственный за свободные вакансии или дефекты Cu_{Cd} , что хорошо подтверждается результатами работы [16] по исследованию люминесценции в закаленных образцах сульфида кадмия.

На рис. 2 приведены спектры ОГФ, а на рис. 3 зависимости величины максимума гашения монокристаллов CdS:Cu от времени облучения (пропорционального дозе) квантами лампы с медным анодом. Аналогичные результаты были получены для квантов рентгеновской лампы с молибденовым анодом.

Как следует из рис. 3, дозовая зависимость величины максимума ОГФ носит нелинейный характер.

Мы предполагаем, что дозовую зависимость, представленную на рис. 3, можно объяснить следующим образом. В начале облучения (до ~ 100 ч) происходит медленное нарастание ОГФ, обусловленное, как мы считаем, взаимодействием введенных радиацией вакансий V_{Cd} не только с атомами меди, но и с неконтролируемыми примесями, для которых КСП являются хорошими стоками. После истощения неконтролируемых примесей, образовавших с V_{Cd} оптически неактивные центры, на этапе ~ 100 –150 ч облучения происходит интенсивное

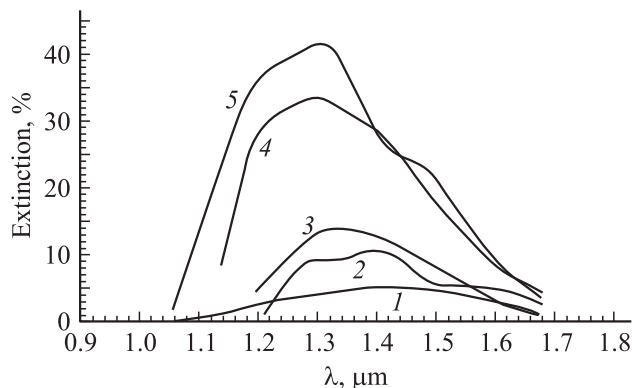


Рис. 2. Спектры оптического гашения фотопроводимости при $T = 300^\circ \text{K}$ в монокристаллах CdS:Cu: 1 — до облучения; 2–5 — после облучения квантами рентгеновской трубки с медным анодом в течение времени t , ч: 2 — 50, 3 — 100, 4 — 150, 5 — 200.

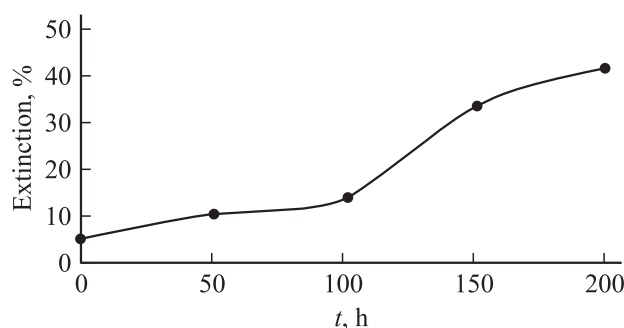


Рис. 3. Зависимость величины максимума в спектрах оптического гашения фотопроводимости в монокристаллах CdS:Cu при $T = 300^\circ \text{K}$ от времени облучения квантами рентгеновской трубки с медным анодом.

взаимодействие радиационно-образованных V_{Cd} и Cu_i , для которых они являются хорошими стоками. Это ведет к интенсивному увеличению концентрации центров Cu_{Cd} и соответственно к ОГФ. После истощения концентрации Cu_i в области КСП ($t \gtrsim 150$ ч облучения) замедляется взаимодействие последних с V_{Cd} и соответственно скорость введения центров Cu_{Cd} , связанных с ОГФ.

В заключение отметим, что образование центров медленной рекомбинации, с большой асимметрией эффективных сечений захвата неравновесных дырок и электронов (к которым принадлежат центры Cu_{Cd}^-), ведет к очувствлению слабофоточувствительных в исходном состоянии кристаллов [1].

Проведенные нами исследования показали, что после рентгеновского облучения монокристаллов CdS:Cu происходит увеличение их фоточувствительности в 10–15 раз для различных кристаллов во всей области спектрального распределения фотопроводимости. Этот факт дополнительно свидетельствует об образовании рентгеновскими квантами центров Cu_{Cd} , играющих роль r -центров медленной рекомбинации в кристаллах сульфида кадмия.

Таким образом, образование дефектов рентгеновскими квантами в монокристаллах CdS происходит в области наиболее ослабленных и искаженных межатомных связей в местах вблизи крупных структурных поврежденной решетки („слабых местах“).

В легированных медью монокристаллах CdS на увеличение концентрации дефектов при облучении рентгеновскими лучами влияет взаимодействие вакансий кадмия, введенных рентгеновскими квантами в „слабых местах“, с атомами меди, при котором образуются атомы замещения Cu_{Cd} , играющие роль центров медленной рекомбинации, ответственных за оптическое гашение фотопроводимости в спектральном интервале длин волн $1 < \lambda < 1.8$ мкм.

Работа выполнена при содействии гранта международного сотрудничества № М 216/2007.

Список литературы

- [1] В.А. Лошкарев, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. *Неравновесные процессы в фотопроводниках* (Киев, Наук. думка, 1981).
- [2] А.А. Галушка, Г.Е. Давидюк, В.Т. Мак, В.И. Куц, Н.С. Богданюк. ФТП, **9** (11), 2174 (1975).
- [3] *Оптические свойства полупроводников*. Справочник, под ред. В.И. Гавриленко, А.М. Грехова, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко (Киев, Наук. думка, 1987).
- [4] Р. Бьюб. *Фотопроводность твердых тел* (М., Изд-во иностр. лит., 1962).
- [5] Г.Е. Давидюк, Н.С. Богданюк, А.П. Галушка. ФТП, **17** (3), 506 (1983).
- [6] А.М. Гурвич. *Введение в физическую химию кристаллофосфоров* (М., Высш., шк., 1982).
- [7] И.Б. Ермолович, М.К. Шейнкман. ФТП, **5** (6), 1185 (1971).
- [8] И.Б. Ермолович, Г.И. Матвиевская, Г.С. Пекар, М.К. Шейнкман. УФЖ, **18** (5), 733 (1973).
- [9] *Точечные дефекты в твердых телах*, под ред. Б.И. Болтакса, Т.В. Машовец, А.Н. Орловва (М., Мир, 1979).
- [10] В.В. Емцев, Т.В. Машовец. *Примеси и точечные дефекты в полупроводниках* (М., Радио и связь, 1981).
- [11] В.С. Вавилов, Н.П. Кекелидзе, Л.С. Смирнов. *Действие излучений на полупроводники* (М., Наука, 1988).
- [12] А.А. Абдулаев, Н.А. Витовский, Т.В. Машовец, Ю.Т. Морозов. ФТП, **9** (1), 68 (1975).
- [13] Г.Е. Давидюк, А.П. Галушка, В.С. Манжара, Н.С. Богданюк. Изв. вузов. Физика, **7**, 37 (1980).
- [14] Н.В. Классен, Ю.А. Осипьян. ФТТ, **14** (12), 3694 (1972).
- [15] Г.С. Давидюк, В.В. Божко, Н.А. Головина, Г.Л. Мирончук, Л.В. Булатецкая. *Науч. весн. ВДУ. Физ. науки*, **4**, 172 (2006).
- [16] В.Н. Бабенцов, И.Я. Городецкий, Н.Е. Корсунская, И.Ю. Шаблий, М.К. Шейнкман. УФЖ, **25** (10), 1747 (1980).

Редактор Т.А. Полянская

Features formation subthreshold defect in CdS and CdS:Cu single crystals at the X-ray irradiation

G.L. Mironchuk, H.Ye. Davidyuk, V.V. Bozhko,
V. Kažukauskas*

Lesya Ukrainka Volyn national university,
43025 Lutsk, Ukraine

* Vilnius University,
LT-10222, Vilnius, Lithuania

Abstract Experimental results of investigation of the influence of 230 keV electron-beam irradiation, 8.06 and 17.5 keV X-ray irradiation as well as quenching of the samples on formation and reconstruction of the centres of slow recombination of nonequilibrium charge carriers in the single crystals of specially undoped and doped with copper ($N_{Cu} \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) cadmium sulfide are presented in the paper. It was shown that defects in the cadmium sublattice of the crystal, namely, V_{Cd} and similar in parameters Cu_{Cd} are responsible for the formation of r -centres. Subthreshold defect formation of the cadmium vacancies in places of distorted and weakened interatomic bonds, „weak sites“ near the large structural damages of the lattice of technological or other origin takes place during X-ray irradiation of the CdS single crystals. Since quenching temperature 170°C appreciable influence on a spectrum of the centers slow recombination render thermally induced formation V_{Cd} and secondary defects which arise in „weak sites“ near large structural damages of crystal lattice CdS. At quenching temperatures greater 250°C the appreciable contribution to a spectrum of optical photoconductivity extinction brings thermally entered free (far from structural damages) the r -centers — V_{Cd} and Cu_{Cd} .