

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;

С. П. Данильчук – аспірант Волинського національного університету імені Лесі Українки;

В. В. Божко – кандидат фізико-математичних наук, професор 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

Відпал електрично активних дефектів у нейтронно-опромінених монокристалах CdS

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

Встановлено основні стадії відпалу радіаційних дефектів, відповідальних за електропровідність опромінених швидкими реакторними нейтронами монокристалів CdS . Показано, що на першій стадії відпалу $\sim 100\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ відбувається зменшення концентрації точкових дефектів, а при вищих температурах $\sim 200\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ відпалюються кластери дефектів. Після відпалу радіаційних дефектів, утворених нейтронною радіацією, електропровідність зразка контролюється мілкими донорами – атомами In , які утворюються внаслідок трансмутації атомів Cd , що зазнали непружних зіткнень з нейтронами. Інтерпретацію експериментальних результатів проведено у рамках моделі неупорядкованих систем.

Ключові слова: халькогеніди, дефекти, нейтронна радіація, електричні властивості.

Давидюк Г. Е., Данильчук С. П., Божко В. В., Шаварова А. П. Отжиг электрически активных дефектов в нейтронно облученных монокристаллах CdS . Определены основные стадии отжига радиационных дефектов, ответственных за электропроводимость облученных быстрыми реакторными нейтронами монокристаллов CdS . Показано, что на первой стадии отжига $\sim 100\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ происходит уменьшение концентрации точечных дефектов, тогда как при более высоких температурах $\sim 200\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ отжигаются кластеры дефектов. После отжига радиационных дефектов, образованных нейтронной радиацией, электропроводимость образцов контролируется мелкими донорами – атомами In , которые образуются вследствие трансмутаций атомов Cd после неупругих соударений с нейтронами. Интерпретация экспериментальных результатов базируется на модели неупорядоченных систем.

Ключевые слова: халькогениды, дефекты, нейтронная радиация, электрические свойства.

Davidyuk H. Ye., Danilchuk S. P., Bojko V. V., Shavarova A. P. The Annealing of Electrically Active Defects in Monocrystals CdS Irradiated by Fast Pile Neutrons. The main stages of annealing of radiation defects responsible for the conductivity of single crystals CdS irradiated by fast pile neutrons has been established. It has been shown, that in the first stage of annealing ($\sim 100\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$) the concentration of point defects decreases, whereas at higher temperatures ($\sim 200\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$) defect clusters anneal. After annealing of radiation defects, formed by neutron radiation, electrical conductivity of the samples is controlled by shallow donor atoms In , which arise due to transmutation of Cd atoms after inelastic collisions with neutrons. The interpretation of experimental results is based on the model of disordered systems.

Key words: chalcogenides, defects, neutron radiation, electrical properties.

Постановка наукової проблеми та її значення. Створення радіаційно стійких матеріалів електронної техніки є важливою технологічною проблемою фізики напівпровідників. За останні 50 років було опубліковано велику кількість наукових робіт, присвячених дослідженню радіаційних дефектів, в основному, в елементарних напівпровідниках, таких як германій і кремній. Разом з тим, великий клас напівпровідникових сполук, які знайшли широке використання в електроніці, залишився поза

увагою радіаційної фізики. Тому дослідження радіаційних дефектів, утворених нейтронною радіацією в бінарних халькогенідних сполуках, таких як, наприклад, CdS , є важливою проблемою створення базового радіаційно стійкого і фоточутливого матеріалу оптоелектроніки і належить до пріоритетних напрямків розвитку науки і техніки в Україні.

Мета статті – встановити особливості впливу нейтронної радіації на електричні властивості монокристалів CdS і визначити основні стадії відпалу утворених при цьому радіаційних дефектів.

Завдання – на основі аналізу експериментальних результатів побудувати фізичну модель механізмів утворення і відпалу радіаційних дефектів у монокристалах CdS , опромінених швидкими реакторними нейтронами.

Методика і техніка фізичного експерименту. Основні дослідження проводили на монокристалах CdS , одержаних методом зонної сублімації в атмосфері інертного газу під тиском 180 атм в Інституті монокристалів НАН України (м. Харків). Для покращення стехіометрії і зняття механічних ростових напруг зразки відпалювали в атмосфері сірки. Опромінення швидкими реакторними нейтронами здійснювали в заповненому водою каналі атомного реактора ВВР-М Інституту ядерних досліджень НАН України (м. Київ). Температуру під час опромінення не піднімали вище 70 °С. Зразки опромінювались у вакуумованих кварцових ампулах. Для відсікання потоку повільних нейтронів ампули поміщали у кадмієві пенали з товщиною стінок 1 мм. Усередині пеналів енергія швидких реакторних нейтронів становила 1 МеВ. Після нейтронного опромінення для зняття радіоактивного фону до санітарно-допустимої норми кристали витримували у так званих гарячих камерах 6–8 місяців.

Для електричних вимірювань наносили контакти з галій-індієвої евтектики методом втирання у поверхню зразка.

Відпал зразків здійснювали у муфельній печі з регульованою температурою ($\pm 0,1$ K) у потоці парів азоту.

Вимірювання електричних параметрів відбувалось на добре апробованих установках на постійному сигналі.

Виклад основного матеріалу та обґрунтування отриманих результатів дослідження. Температурну залежність питомої електропровідності ($\sigma(T)$) не опроміненого й опроміненого швидкими реакторними нейтронами дозою 10^{21} см⁻² монокристалів CdS представлено на рисунку 1.

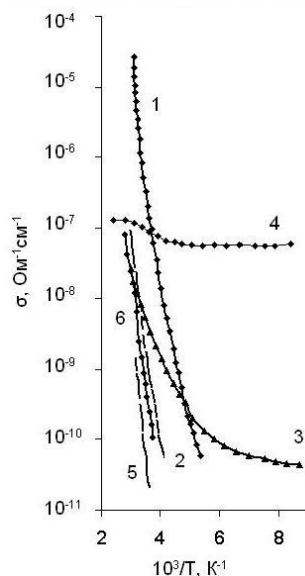


Рис. 1. Температурна залежність темної питомої електропровідності монокристала CdS , опроміненого швидкими реакторними нейтронами, дозою 10^{21} см⁻² (1, 2, 3, 4) і неопроміненого (5, 6). До відпалу (1, 5) і після відпалу (2, 3, 4), опроміненого при температурах 180 °С, 300 °С і 400 °С відповідно, (6) – неопроміненого, відпаленого при 400 °С

Усі монокристали і до опромінення, і після нейтронного опромінення та відпалу належали до високоомних напівпровідників n-типу провідності. Температурні залежності Холлівської рухливості електронів (μ) у неопромінених і опромінених кристалах наведено на рисунку 2.

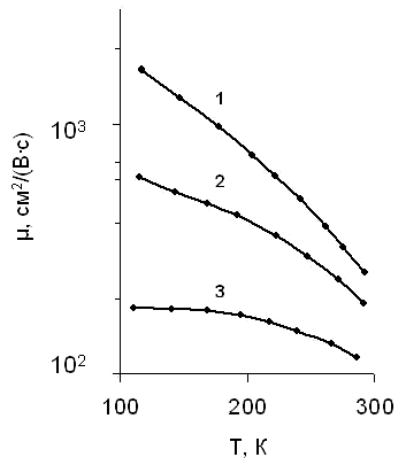


Рис. 2. Температурна залежність Холлівської рухливості електронів у CdS-монокристалах: 1 – до опромінення; 2, 3 – після опромінення швидкими нейтронами дозами $\Phi=10^8 \text{ см}^{-2}$ і $\Phi=2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ відповідно

Як показали наші дослідження, монокристали CdS з різними вихідними параметрами фізичних величин після опромінення швидкими реакторними нейтронами дозами $\Phi \geq 10^8 \text{ см}^{-2}$ набувають, практично, однакових електричних, оптичних і фотоелектричних властивостей [1–4]. Це, очевидно, означає, що після великих доз нейтронного опромінення концентрація радіаційних дефектів стає домінуючою над концентрацією різних структурних дефектів технологічного походження.

Залежності $\sigma(T)$ спеціально не легованих високоомних зразків, кристалографічні параметри яких мало відрізнялися від таких, що є характерними для кристалів CdS високої якості [9], показано на рисунку 1. У неопромінених монокристалах залежність $\sigma(T)$ в координатах $\lg \sigma - \frac{10^3}{T}$ добре екстраполюється прямою лінією (рис. 1, крива 5). У реальних напівпровідниках, особливо напівпровідникових сполуках, технологія одержання яких не така досконала, як для елементарних напівпровідників, завжди наявні неконтрольовані дефекти донорного і акцепторного типів. Як відомо [10], для моделі напівпровідника з донорними й акцепторними центрами при $N_D > N_A$ концентрацію електронів у зоні провідності визначають за формулою:

$$n = \left(\frac{N_D - N_A}{N_A / g} \right) N_C \exp \left(- \frac{E_f}{kT} \right) \quad (1)$$

де N_D і N_A – концентрація донорів і акцепторів відповідно; g – фактор виродження донорного рівня; E_f – енергія активації (енергія Фермі); $N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* k T}{h} \right)^{3/2}$ – ефективна щільність станів

біля дна зони провідності (у випадку параболічних зон); m_n^* – ефективна маса електрона в зоні провідності. Фактор виродження g визначено для невеликої кількості домішок у різних напівпровідниках, і він близький до одиниці. Тому для практичних цілей часто беруть $g \approx 1$, що не вносить великих змін у точність визначення n порівняно з іншими факторами, зокрема пов'язаними відсутністю відомостей про концентрацію неконтрольованих домішок.

Питому електропровідність зразків визначають:

$$\sigma = e n \mu_n, \quad (2)$$

де μ_n – Холлівська рухливість електронів.

Враховуючи формулу (1), одержимо:

$$iP = iP_0 \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right), \quad (3)$$

$$\text{де } \sigma_0 = \frac{N_D - N_A}{N_A} e N_C \mu_n \quad (4).$$

На основі встановленого експериментального значення $\sigma \approx 10^{-18} \text{ см}^2$, визначили (використовуючи формулу (4)) значення множника $\left(\frac{N_D - N_A}{N_A}\right) N_C$. Він виявився рівним для неопромінених зразків при $T \approx 300 \text{ K}$:

$$\frac{N_D - N_A}{N_A} N_C \approx 2,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}. \quad (5)$$

Враховуючи теоретичне значення N_C , визначене для кристалів CdS при кімнатних температурах $N_C \approx 210 \text{ см}^{-3}$ одержимо:

$$\frac{N_D - N_A}{N_A} = 1,25 \approx 1, \quad (6)$$

тобто вихідні високоомні монокристали CdS належать до частково компенсованих напівпровідників з концентрацією донорів $N_D \approx 2N_A$.

Як правило, в реальних напівпровідниках $n \ll N_A$. У цьому випадку [10] значення E_f визначене із нахилу залежності $\lg \sigma$ від $\frac{10^3}{T}$, яке виявилось рівним $\sim 0,86 \text{ eV}$ (рис. 1, крива 5), співпадає з енергією залягання останнього частково заповненого носіями глибокого рівня. Це можна інтерпретувати як закріплення рівня Фермі на глибокому рівні в інтервалі температур, який відповідає сталому значенню E_f (200–300 K) [10], що підтверджується експериментально незмінністю нахилу $\lg \sigma$ від $\frac{10^3}{T}$ у цьому температурному інтервалі (крива 5).

Після опромінення нейтронами дозою $\Phi \approx 310 \text{ см}^{-2}$ питома електропровідність кристалів зростає в $\sim 10^4$ раз, при цьому нахил залежності $\sigma(T)$, який визначає енергію активації провідності E_f , дещо змінюється: від $\sim 0,87 \text{ eV}$ до $\sim 0,92 \text{ eV}$ при зміні температури від 200 до 300 K (рис. 1, крива 1), тобто близький до такого в неопромінених зразках. Значення σ_0 , визначене за формулою (3), для високодефектних опромінених зразків виявилось рівним $\sigma_0 \approx 10^{-18} \text{ см}^2$.

Нейтронна радіація зменшує рухливість електронів провідності (μ), яка при великих дозах набуває характерної для опромінених кристалів CdS температурної залежності, представленої на рисунку 2 (крива 3), а саме зниження температури від 300 до $\sim 200 \text{ K}$ веде до незначного зростання μ , яке при подальшому зниженні температури виходить на сталі значення. Слід відзначити, що подібну залежність спостерігають також для деяких сильно легованих різними домішками напівпровідників [11, 12].

Для оцінки концентрації дефектів, утворених нейтронною радіацією, ми використовували відомі моделі радіаційних пошкоджень твердих тіл, які представлено в монографіях [12–15].

Пружне розсіяння нейтронів з енергією близько 1 MeV на ядрах речовини можна розглянути в таких моделях, як розсіяння на абсолютно твердих сферах. В ізотропному пружному наближенні повний переріз такого пружного розсіювання визначають за формулою [14, 15]:

$$\sigma = 4\pi R_C^2, \quad R_C \approx 1,5 \cdot 10^{-13} A^{1/3} \text{ см}, \quad (7)$$

де R_C – радіус ядра; A – атомна маса ядра (в а.о.м).

Максимальна енергія T_M , яку може передати ядру при ізотропному пружному розсіюванні нейтрон з енергією E_n (за умови, що атомна маса нейтрона в багато разів менша атомної маси ядра), визначають за формулою [14]:

$$T_M = \frac{4A}{(A+1)^2} E_n = \alpha E_n. \quad (8)$$

Ефективний поперечний переріз зміщення атома речовини при його пружному зіткненні з нейтроном становить [13]:

$$\sigma_d = \Phi \left(1 - \frac{T_d}{T_M} \right), \quad (9)$$

де T_d – порогова енергія зміщення атома із вузла кристалічної ґратки (становить 7,3 eV і 8,7 eV для атома кадмію і сірки, відповідно [16, 17]). Оскільки, згідно з нашими розрахунками, для енергії швидких реакторних нейтронів ($E_n \approx 1 \text{ MeV}$), $T_M \approx 310 \text{ eV}$ і $1 \cdot 10^4 \text{ eV}$ для атомів Cd і S відповідно, то формулу (9) з хорошим наближенням можна представити у вигляді:

$$\sigma_d \approx \sigma. \quad (10)$$

Якщо потік нейтронів з енергією E_n проходить через тонку пластинку матеріалу (саме такими є наші зразки товщиною $\sim 0,2-1,0 \text{ мм}$), то при цьому втрата їх енергії на всьому шляху через кристал мала і можна вважати $E_n \approx \text{const}$. У такому випадку середнє число первинно зміщених нейтронами атомів речовини (N_3) визначають за формулою [13]:

$$N_3 = \sigma_{cd} n_{cd} \Phi + \sigma_s n_s \Phi, \quad (11)$$

де σ_{cd} і σ_s – ефективний переріз зміщення атомів Cd і S при пружному розсіюванні нейтронів на атомах кристалу; n_{cd} і n_s – концентрація атомів кадмію і сірки в монокристалі CdS; Φ – інтегральний потік нейтронів з енергією E_n .

Для розрахунку повного числа зміщень атомів речовини необхідно врахувати зміщення, які відбуваються первинно вибитими атомами кадмію і сірки. У такому випадку повне число зміщень атомів кристалічної ґратки N_{II} становитиме:

$$N_{II} = \bar{v}_{cd} N_3 + \bar{v}_s N_3, \quad (12)$$

де \bar{v}_{cd} і \bar{v}_s – середнє число зміщень, утворених одним вибитим атомом кадмію або сірки відповідно.

Розрахунком функції $\bar{v}(E_n)$ займалось багато авторів. Найчастіше використовують розрахунки, які виконали Кінчин і Піз [14]. У нашому випадку, при опроміненні нейтронами з $E_n \approx 1 \text{ MeV}$ важливими є такі формули, що впливають з їх розрахунків:

$$\bar{v}(E_n) = \begin{cases} \alpha E_n / 4T_d \text{ при } 2T_d / \sigma \leq E_n \leq L_C / d, \\ L_C / 4T_d (2 - L_C / \alpha E_n) \text{ при } L_C / d \leq E_n, \end{cases} \quad (13)$$

де L_C – така енергія атома, вибитого нейтроном, вище якої вся енергія тратиться на збудження електронів, а нижче витрачається на зміщення атомів речовини.

Дінс і Вінйард запропонували такий наближений вираз для визначення L_C [14]:

$$L_C \approx A k e. \quad (14)$$

З розрахунків, проведених для монокристалів CdS, опромінених швидкими нейтронами з $E_n \approx 1 \text{ MeV}$, випливає:

$$\bar{v}_{cd} \approx 1 \cdot 10^3; \quad \bar{v}_s \approx 26 \cdot 10^3 \quad (15)$$

Використовуючи формулу (12) і значення, взяті з (15), одержали для дози нейтронного опромінення $\Phi \approx 310 \text{ eV}^2$ повне число зміщених атомів в одиниці об'єму монокристала CdS:

$$N_{II} \approx 4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}. \quad (16)$$

Вважалося, згідно з нашими розрахунками, проведеними за формулою (7) з врахуванням (10), що σ_{cd} і σ_s рівні $\sim 6510^4 \text{ см}^2$ і 2810^4 см^2 відповідно.

Величина N_D добре узгоджується зі значенням концентрації дефектів у найбільш пошкоджених ділянках (кластерах дефектів – КД), які виникають при нейтронному опроміненні в інших кристалах, наприклад, в елементарних напівпровідниках *Si* і *Ge* [15].

Отже, нейтронно опромінені монокристали *CdS* є дефектними напівпровідниками, які проявляють властивості неупорядкованих систем [19, 20]. Це веде до появи хвостів щільності станів, що примикають до країв дозволених зон і зон локалізованих станів у забороненій зоні напівпровідника. Сказане вище добре узгоджується з експериментальними результатами, зокрема, у формуванні краю смуги власного поглинання світла (КП), який описує правило Урбаха [1, 6–8]:

$$K(\omega) \propto \left(\frac{E_g}{\Delta_0} - \frac{\omega}{\Delta_0} \right)^2 \quad (17)$$

Параметр Δ_0 , який дістав назву характеристичної енергії, визначає ступінь розмиття КП і є мірою розпорядкування кристалічної ґратки, E_g – стала величина, близька до ширини забороненої зони напівпровідника. До опромінення експериментально визначене значення Δ_0 (при $T \approx 292 \text{ K}$) становило $\sim 0,04 \text{ eV}$ [6–8]. Після нейтронного опромінення дозою $\Phi \approx 310^8 \text{ см}^{-2}$ Δ_0 набуває значень $\sim 0,086\text{--}0,096 \text{ eV}$ у різних кристалах, що є характерним для багатьох неупорядкованих систем (аморфних і склоподібних напівпровідників) [19, 21].

Автори роботи [20], розглядаючи міжзонні переходи в кристалічних напівпровідниках із хаотично розподіленими в просторі атомами заряджених домішок, показали, що КП у сильно легованих матеріалах описується залежністю (17), причому між Δ_0 і концентрацією заряджених точкових дефектів n_t існує зв'язок, який виражений формулою:

$$\Delta_0 = 2,2(n_t a_B^3)^{2/5} E_B, \quad (18)$$

де $a_B = \frac{\hbar^2}{m e^2}$ – борівський радіус електрона в кристалі;

$E_B = \frac{m e^4}{2 \varepsilon^2 \hbar^2}$ – борівська енергія.

Вважаючи центри, утворені радіацією, однозарядними дефектами, використовуючи експериментально встановлене значення Δ_0 , було визначено їх концентрацію – n_t . Після нейтронного опромінення дозою $\Phi \approx 310^8 \text{ см}^{-2}$ вона виявилась рівною:

$$n_t = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}. \quad (19)$$

Як випливає з (19), число радіаційних дефектів через деякий час після опромінення (~ 6 місяців) майже в $2 \cdot 10^2$ раз менше від розрахованої за формулою (16) концентрації первинно зміщених атомів.

Така ситуація є звичайною в опроміненних напівпровідниках [15]. Первинно утворені дефекти, маючи високу рухливість, взаємодіють між собою та різними домішками, утворюють вторинні стабільні комплекси, а також частково відпалюються або мігрують і осідають на різних стоках, включаючи поверхню зразка. Найбільш рухливими в халькогенідних сполуках є міжвузлові атоми металів, які вибиваються при опроміненні з вузлів катіонної підґратки кристала [13].

Не менш важливу роль можуть відігравати радіаційно-стимульовані процеси, які супроводжують опромінення зразка.

Опромінення монокристалів *CdS* швидкими нейтронами, яке завжди супроводжується γ -опроміненням, здійснювали в атомному реакторі у вакуумованих кварцових ампулах при температурі не вищій 70°C . Помічено, що відполіровані поверхні зразків після такого опромінення покриваються майже непроникним для світла темним нальотом (рис. 3, крива 1). Внаслідок полірування поверхні зникав наліт. Після збільшення температури відпалу (t_e) кристала

пропускання світла опроміненним зразком зростало і при $t_0 = 450$ °С практично досягало такого ж значення, як у неопроміненого кристала, крім короткохвильової спектральної ділянки біля КП (крива 4), що свідчить про відпал основних дефектів, утворених нейтронною радіацією, відповідальних за поглинання світла.

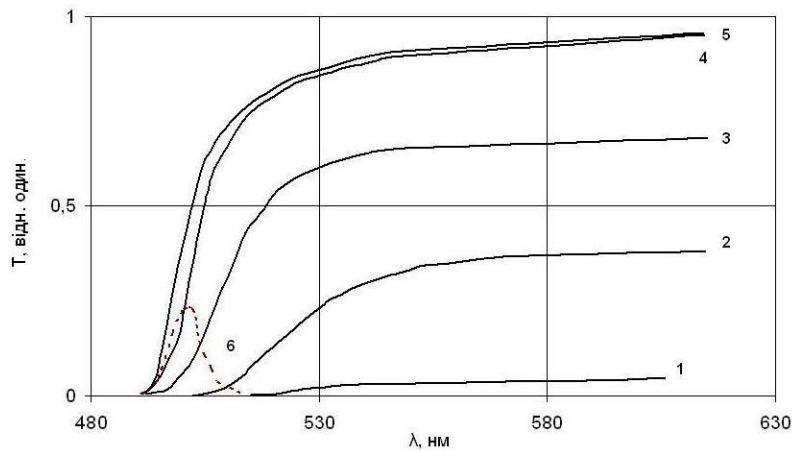


Рис. 3. Спектри пропускання світла (T) при 77 К монокристалів CdS : 1 – після опромінення швидкими реакторними нейтронами дозою $1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$; 2 – того ж опроміненого, але після полірування поверхні; 3, 4 – того, що і 2, відпаленого при $t_0 = 300$ °С і 460 °С відповідно; 5 – не опроміненого; пунктиром показано відношення $T_{\text{неоп}}/T_{\text{оп}}$ після відпалу обох зразків при 460 °С

Відпал здійснювали в азотній атмосфері 10 хв при кожній температурі відпалу.

Як впливає зі сказаного вище, нейтронно опромінені кристали CdS є високо дефектними матеріалами з властивостями, які їх наближають до неупорядкованих систем. Тому використання формули (1), яка виведена на основі зонної моделі твердих тіл (що передбачає строге впорядкування кристалічної ґратки), є некоректним для нейтронно опромінених CdS . Більш коректними слід вважати формули, які є наслідком теорії неупорядкованих систем, розробленої багатьма авторами і представленої в основних деталях у роботах [19, 20]. Згідно з викладеним у [19], у неупорядкованих системах біля середини забороненої зони формується вузька ($\Delta E \approx 0.1 \text{ eV}$) зона дефектних локалізованих станів, яка закріплює в широкому температурному інтервалі рівень Фермі. Температурна залежність електропровідності таких систем описується експоненціальною функцією, подібною до (3), але значення передекспоненціального множника при цьому залежить від характеру електронних переходів із рівня E_f у зону провідності (для матеріалів n -типу, якими є сполуки CdS):

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right) \quad (19)$$

Якщо значення $\Delta E \approx 0.1 \text{ eV}$ (правило Штуке), то реалізуються електронні переходи із зони локалізованих станів біля E_f у делокалізовані (не локалізовані) стани (на рівень протікання) зони провідності. Рівень протікання розділяє делокалізовані стани і локалізовані стани у хвостах зони провідності. Як показали експериментальні дослідження [19], залежність (19) і, відповідно, правило Штуке добре виконуються в області температур, близьких до кімнатної для великої кількості аморфних напівпровідників і сполук. Очевидно, саме такий випадок є важливий для нейтронно опромінених великими дозами монокристалів CdS (рис. 1, крива 1). Визначене нами значення передекспоненціального множника (про що йшлося вище) становило $\sim 10^4 \text{ см}^{-2}$, що близьке до інтервалу значень σ_0^n , встановленого правилом Штуке.

Якісно зростання σ (в $\sim 10^4$ разів) опромінених кристалів CdS порівняно з неопроміненними (рис. 1, криві 1 і 5) можна пояснити, якщо врахувати, що при бомбардуванні мішені швидкими нейтронами, крім утворення структурних дефектів, відбувається їх просторове розділення, тобто виникають вакансійні кластери дефектів (КД), які можна добре спостерігати в електронному мікроскопі в опромінених Si , Ge , $GaAs$ і $InSb$ [22, 23]. Утворення КД у CdS -монокристалах

висвітлено у роботах [2, 7, 8]. Середній діаметр найбільш пошкодженої ділянки КД (ядра) становить $\sim 50 \text{ \AA}$ і мало залежить від природи більшості напівпровідників [15]. Якщо вважати, що кожен розсіяний на атомах речовини швидкий нейтрон утворює каскад зміщень, який формує сферичний КД, діаметром $\sim 50 \text{ \AA}$, то, використовуючи формулу (11) і визначені значення σ_{eff} і σ_{eff} , можна оцінити частку об'єму кристала, яка зайнята кластерами дефектів, тобто найбільш пошкоджена ділянка. Вона дорівнювала $\sim 2-3\%$. Отже, можна стверджувати, що електропровідність нейтронно опроміненого зразка, в основному, контролює менш пошкоджена матриця кристала, яка займає 97–98 % об'єму всього матеріалу.

Під час утворення структурних дефектів, особливо біля КД, відбуваються деформації кристалічної ґратки і, як наслідок, виникають поля механічних напруг. Автори робіт [12; 24], аналізуючи вплив радіаційних дефектів на Холлівську рухливість вільних носіїв заряду в германії, легованого домішками V групи, зробили висновок про існування нового механізму розсіювання носіїв заряду, який визначається їх взаємодією з ділянками механічних напруг біля дефектів. Роль таких дефектів, на їх думку, виконують крупні комплекси, які складаються з чотирьох вакансій і атома V групи. Особливістю нового механізму розсіювання є слабка залежність рухливості від температури, що спостерігалось експериментально. Аналогічну температурну залежність μ прослідковували в сильно легованих напівпровідниках [11], це ми спостерігали і в опроміненіх великими дозами нейтронів кристалах CdS (при $T < 200 \text{ K}$) (рис. 2, крива 3).

Порушення такої залежності при високих $T > 200 \text{ K}$, очевидно, обумовлено домінуванням розсіювання вільних електронів на фононах і заряджених дефектних центрах, концентрація яких, внаслідок термоіонізації, зростає з підвищенням температури. Сказане вище підтверджує припущення про вплив пружних полів, створених КД, на розсіювання вільних носіїв заряду.

Утворені нейтронним опроміненням КД у CdS збагачені вакансіями кадмію (V_{Cd}) [7]. Вибиті з ядра кластера атоми, згідно з найбільш поширеними моделями КД [15], розміщуються на периферії останнього або збагачують матрицю кристала (відбувається розділення дефектів). Оскільки утворені при цьому міжвузлові атоми кадмію (Cd_i) у CdS кристалах є мілкими іонізованими донорами, то матриця, яка контролює електропровідність зразка, збагачується донорними центрами. Необхідно зауважити, що нейтронне опромінення під час нецентрального зіткнень з передачею невеликої енергії атомові речовини може приводити до утворення пар Френкеля, які також виникають внаслідок γ -радіації з енергією квантів декілька MeV , що супроводжує реакторне опромінення. Частина пар у матриці опроміненого зразка розпадається, додатково збагачуючи останню міжвузловими атомами і вакансіями, але загальна концентрація міжвузлових атомів у матриці буде більшою за концентрацію вакансій. Саме зростанням концентрації донорів – Cd_i порівняно з концентрацією акцепторів – V_{Cd} (які в основному зосереджені в КД) можна пояснити зростання електропровідності дефектних опроміненіх кристалів CdS . Це узгоджується з формулою (1), яку виведено для однорідних зразків. Близькість значення E_f ($0,86 - 0,92 \text{ eV}$) в неопроміненіх і нейтронно опроміненіх зразках засвідчує можливість однакової природи дефектів, які закріплюють E_f у матриці біля середини забороненої зони.

Як відомо, в CdS дефектами, що створюють енергетичні рівні біля середини забороненої зони, є V_{Cd} і деякі центри, до складу яких вона входить [25]. На основі висвітленого можна припустити, що зона локалізованих станів, яка закріплює E_f , пов'язана з катіонними вакансіями і дефектними комплексами на їх основі, які присутні в різних кількостях і в неопроміненіх, і в опроміненіх монокристалах CdS . Це не суперечить висловленому в роботі [20] припущенню щодо вакансійної природи дефектів, які відповідальні за локалізовані стани в неупорядкованих напівпровідниках.

Флуктуація концентрації заряджених донорів – Cd_i в матриці опроміненого зразка і поля КД спричиняють виникнення випадкового електричного поля, яке модулює краї дозволених зон і відповідальне за утворення хвостів щільності станів [19, 20], що беруть участь у формуванні власних оптичних переходів (формула (17)).

У випадку термозбудження електронів з центрів, близьких до положення E_f , в зоні локалізованих станів у нелокалізовані стани (на рівень протікання E_{II}) зони провідності, що відбувається в нейтронно опромінених зразках CdS , електропровідність кристала визначається концентрацією електронів на рівні протікання. Положення рівня протікання E_{II} залежить від флуктуації концентрації заряджених центрів, яка може змінюватися з температурою зразка [15]. Тому ми вважаємо, що плавне зростання значення енергії активації (E_f) від 0,87 eV ($T = 200 K$) до 0,92 eV ($T = 300 K$) в опромінених кристалах при підвищенні T пов'язане з додатковою термоіонізацією дефектних центрів, на які багаті опромінені зразки, що, відповідно, приводить до підвищення E_{II} і пов'язаного з цим значення E_f . Розглянута вище особливість $\sigma(T)$ є характерною для всіх нейтронно опромінених кристалів CdS і нелегованих, і легованих різними домішками.

Ізохронний відпал опромінених зразків тривалістю 10 хв (при кожній температурі) в потоці парів азоту викликає суттєву зміну температурної залежності σ (рис. 1), що свідчить про перебудову і відпал дефектів, утворених нейтронною радіацією. Оскільки при високотемпературній обробці багатьох напівпровідників, зокрема CdS , спостерігають зміни їх фізичних параметрів [15], то для об'єктивного аналізу процесів відпалу дефектів в опромінених кристалах досліджували також зміни $\sigma(T)$ в неопромінених зразках, відпалених при тих самих температурах (рис. 1 і 4).

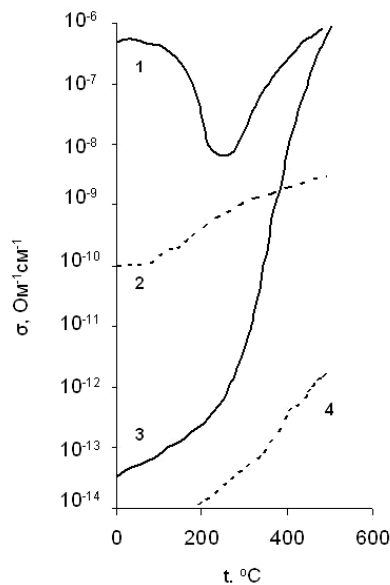


Рис. 4. Залежність значення питомої електропровідності при $\sim 293 K$ (1, 2) і $100 K$ (3, 4) опроміненого дозою $\Phi_{310} \approx 10^{22} \text{ см}^{-2}$ (1, 3) і неопроміненого (2, 4) монокристалів CdS від температури ізохронного відпалу (t °C)

Залежність σ опроміненого дозою $\Phi_{310} \approx 10^{22} \text{ см}^{-2}$ (1, 3) і неопроміненого (2, 4) монокристалів CdS від температури ізохронного відпалу (t °C) представлено на рисунку 4.

Вимірювання питомих електропровідностей здійснювали при $\sim 293 K$ (1, 2) і $100 K$ (3, 4).

Як показано на рисунках 1 і 4, на першій стадії до $200^\circ C$ (рис. 1, крива 2 і рис. 4, криві 1, 3) відбувається інтенсивний відпал радіаційних дефектів у нейтронно опромінених зразках, на відміну від неопромінених, при якому відбувається зменшення σ (при кімнатній температурі $\sim 300 K$) в ~ 500 разів і енергії активації E_f від 0,92 eV до 0,83 eV. Таку ж стадію відпалу спостерігають і в кристалах CdS , опромінених тільки одними γ -квантами або електронами з енергією частинок до $2 MeV$ [26], під час якої не виникають КД, але утворюються точкові дефекти – пари Френкеля. Тому ми вважаємо, що на стадії відпалу до $200^\circ C$ нейтронно опромінених зразків відпалюються точкові дефекти в матриці кристала. Такими точковими дефектами можуть бути найбільш рухливі Cd_i , які при підвищенні температури мігрують до поверхні й інших стоків, осідаючи на них, або вступають у

квазіхімічні реакції з іншими дефектами, включаючи V_{Cd} , заліковуючи останні. При цьому зменшується концентрація заряджених точкових дефектів і пов'язаного з ними розмиття КП (тобто параметра Δ_0 в правилі Урбаха), що спостерігали на першій стадії відпалу нейтронно опромінених кристалів CdS [7]. Як впливає із рисунка 4 (криві 1 і 3), відпал до 200 °С призводить, починаючи з ~ 100 °С, до зменшення $\sigma \sim$ у 500 разів лише при кімнатній температурі (незначне зростання $\sigma \sim$ у 8 разів при 100 K обумовлене в основному зростанням рухливості електронів за рахунок зменшення під час відпалу концентрації дефектів). Таку особливість відпалу $\sigma(T)$ нейтронно опромінених CdS можна пояснити, якщо вважати, що на першій стадії відпалуються дефекти (донори, іонізовані при кімнатній температурі, які заповнені електронами при $T = 100$ K і не впливають на низькотемпературну електропровідність. Такими дефектами можуть бути двічі іонізовані міжвузлові атоми кадмію Cd_i^{2+} , для яких енергія іонізації E_C , згідно з оцінками авторів роботи [27], коливається у межах $0,12 eV \leq E_C \leq 0,26 eV$, що підтверджує наше припущення про відпал Cd_i . Незначне зменшення E_f на першій стадії відпалу може бути пов'язане зі зниженням рівня протікання E_{II} внаслідок зменшення концентрації заряджених центрів, що узгоджується зі зменшенням Δ_0 .

На другій стадії відпалу від 200 до 400 °С відбувається розпад КД і збагачення кристалічної ґратки V_{Cs} , які формували його ядро [7], що підтверджується розгорянням смуги люмінесценції з $\lambda_{fl} \approx 1041 \text{ нм}$, за яку, згідно з [28, 29], відповідальні V_{Cs} . При цьому зменшувалась мікротвердість зразка, яка зростала після опромінення (внаслідок закріплення дислокацій кластерами дефектів) [7].

Вакансії кадмію, що збагачують матрицю кристала CdS на другій стадії відпалу (акцептори), повинні зменшувати питому електропровідність відпалених при $t > 200$ °С зразків, тоді як згідно з експериментальними результатами (рис. 4) відбувається, навпаки, зростання σ при температурах вимірювання 300 і 100 K. Це свідчить про утворення на стадії відпалу 200–400 °С мілких донорів, які іонізовані при високих і низьких температурах і впливають на σ при цих температурах. У відпалених кристалах спостерігається поряд зі зменшенням E_f при кімнатній температурі також зменшення енергії активації електропровідності під час охолодження зразків від 300 до 120 K (рис. 1, крива 3), що проявляється у плавному зменшенні σ зі зменшенням нахилу в координатах $\lg \sigma - \frac{10^3}{T}$ при зниженні температури.

На нашу думку, це можна пояснити виникненням внаслідок взаємодії V_{Cd} (які збагачують об'єм кристала після розвалу КД) з домішками і дефектами комплексів з різною, але близько розміщеною енергією залягання у верхній половині забороненої зони CdS . Роль таких комплексів можуть виконувати розподілені донорно-акцепторні пари (Д-А-пари), акцептором у яких є V_{Cs} , а мілким донором (D) – міжвузлові атоми або атоми неконтрольованих домішок ($V_{Cd}-D^+$). Енергія іонізації таких пар (наприклад, збудження електрона з V_{Cd} на D з наступним дозбудженням у зону провідності) залежить від відстані між компонентами пари і майже квазінеперервно змінюється залежно від останньої. Про можливість існування енергетичних рівнів, пов'язаних з Д-А-парами в опромінених напівпровідниках, вказано в [30, 31]. Донорно-акцепторні пари, відповідальні за фотохімічні реакції, зафіксовано в монокристалах CdS [12, 25]. Автори роботи [31] показали, що в електронно опромінених монокристалах сульфід кадмію після опромінення формуються парамагнітні центри, що пов'язані з Д-А-парами, роль акцептора в яких виконують електронно утворені V_{Cs} .

Відпалені при 400 °С нейтронно опромінені зразки характеризуються практично однаковим значенням σ і при температурі 300, і при 100 K (рис. 1, крива 4 і рис. 4, криві 1 і 3). При цьому положення КП і, відповідно, Δ_0 , а також мікротвердість опромінених і відпалених зразків практично не відрізняється від таких у неопромінених кристалах [7]. Це свідчить про відпал при 400–450 °С утворених нейтронною радіацією дефектів, але при цьому опромінені і відпалені при 400 °С

кристали суттєво відрізняються за характером залежності $\sigma(T)$ від неопромінених відпалених при такій самій температурі зразків (рис. 1, криві 4 і 6). Очевидно, в опромінених і відпалених зразках залишається незмінною концентрація утворених радіацією мілких донорів, які проявляються після відпалу різних дефектних центрів, зокрема акцепторів, що компенсували ці термостабільні донори, іонізовані в усьому досліджуваному температурному інтервалі $\sim 100 - 300 K$. Це добре узгоджується з результатами дослідження спектрів пропускання світла монокристаллами CdS при $T \sim 77 K$ (рис. 3). Відпалені при $\sim 460^\circ C$ нейтронно опромінені зразки за спектрами пропускання (крива 4) практично не відрізняються від неопромінених зразків (крива 5), за винятком ділянки біля краю смуги власного поглинання $\sim 488 \text{ нм}$ ($2,54 \text{ eV}$) (крива 6). Додаткове поглинання світла в опромінених і відпалених зразках, що зменшує пропускання на цій ділянці, пов'язане з мілкими донорами, утвореними нейтронною радіацією, які не відпалюються при високих температурах ($\sim 460^\circ C$). Оцінена за максимумом відношення $T_{\infty\text{оп}}/T_{\text{оп}}$ (рис. 3, крива 6) енергія залягання мілких донорів становить $\sim E_D \approx 0,06 \text{ eV}$. Зважаючи на ширину смуги, представлені кривою 6, можна стверджувати, що мілкі донори створюють домішкову зону шириною $\Delta E \approx 0,1 \text{ eV}$ біля дна зони провідності.

Крім пружного розсіювання швидких нейтронів на атомах мішені (CdS), відбувається їх незначне поглинання порівняно з повільними нейтронами на ядрах атомів Cd і S (в основному ядрами Cd , для яких ефективний переріз захоплення нейтронів з $E \approx 1 \text{ MeV}$ найбільший). При цьому за рахунок ядерних перетворень (β -розпаду ізотопів Cd^{115} з періодами напіврозпаду 2, 4 і 43 дні) будуть утворюватися ізотопи атомів In^{115} (концентрація інших ізотопів на декілька порядків менша), які, знаходячись у вузлах катіонної підгратки, є мілкими донорами з $\sim E_D \approx 0,03 - 0,04 \text{ eV}$ [32], що близьке до одержаного нами значення з аналізу спектрів пропускання світла (рис. 3).

Для повного розпаду радіоактивних ізотопів опромінені зразки CdS , як зазначено вище, зберігали в спеціальних камерах протягом ~ 6 місяців.

Користуючись даними, представленими в [33], ми розрахували концентрацію атомів In , утворених у процесі нейтронного опромінення CdS інтегральним потоком $\sim 3 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$. Вона виявилася рівною $\sim 2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$. Крім того, ми оцінили концентрацію електронів в опромінених і відпалених при $400^\circ C$ зразках (яка обумовлює електропровідність, представлену кривою 4 (рис. 1)). З розрахунків випливає, що вона дорівнює $n \approx 10^8 \text{ см}^{-3}$, тобто в ~ 200 раз менша від концентрації атомів In .

На нашу думку, це можна пояснити на основі таких міркувань. Концентрація нейтронно утворених атомів In в CdS далека від межі розчинності, яка становить $\sim 10^{-3}$ мольних долей [9]. Тому нейтронно опромінені кристали є рівномірно легованими атомами In зразками CdS . При високих температурах відпалу ($\sim 400 - 460^\circ C$) атоми In , маючи помітну рухливість [9], можуть виходити на різні стоки, наприклад дислокації та інші, або вступати у квазіхімічні реакції з іншими дефектами і неконтрольованими домішками, утворюючи різноманітні центри, що зменшує їх концентрацію як окремих мілких донорів. Крім того, в опромінених і відпалених монокристалах CdS , очевидно, присутні дефектні комплекси акцепторного типу. У такому частково компенсованому напівпровіднику частина електронів з атомів In (донорів) переходить на акцептори і тільки невелика їх кількість ($N_{In} - N_A$) термозбуджується з донорів у зону провідності, створюючи внаслідок малої енергії іонізації постійну в температурному інтервалі $77 - 100 K$ концентрацію носіїв заряду, яка контролює електропровідність зразка (рис. 1, крива 4). Саме цим, на нашу думку, можна пояснити малу концентрацію електронів у зоні провідності ($\sim 10^8 \text{ см}^{-3}$) порівняно з концентрацією атомів $In \sim 2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$, які є причиною їх існування.

Висновки. Опромінені швидкими реакторними нейтронами інтегральним потоком $\sim 10^8 \text{ см}^{-2}$ монокристали CdS є високоомними напівпровідниками, які проявляють властивості неупорядкованих систем. Висока енергія активації опромінених зразків ($\sim 0,9 \text{ eV}$) свідчить про закріплення рівня Фермі в зоні локалізованих дефектних станів біля середини забороненої зони опромінених CdS . Зроблено припущення про відповідальність за дефектну зону катіонних вакансій і комплексів, пов'язаних з ними, утворених нейтронною радіацією.

Встановлено дві стадії відпалу дефектів в опромінених зразках. На першій стадії $\sim 100 - 200$ °C відпалюються точкові дефекти, найбільш імовірно, пов'язані з міжвузловими атомами кадмію. На другій стадії відпалу (ділянка $\sim 200 - 400$ °C) відпалюються вакансійні кластери дефектів, що веде до збагачення кристалічної ґратки CdS вакансіями кадмію. Після відпалу радіаційних дефектів, наведених нейтронною радіацією ($\sim 400 - 600$ °C), зразки набувають властивостей частково компенсованих напівпровідників, легованих мілкими донорами, роль яких виконують атоми In, що утворюються за рахунок ядерних трансмутацій атомів Cd.

Список використаної літератури

1. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел / Р. Бьюб. – М. : Изд-во иностр. лит., 1962. – 559 с.
2. Вавилов В. С. Действие излучений на полупроводники / В. С. Вавилов. – М. : Физматгиз, 1963. – 264 с.
3. Вавилов В. С. Радиационные эффекты в полупроводниках и полупроводниковых приборах / В. С. Вавилов, Н. А. Ухин. – М. : Атомиздат, 1969. – 311 с.
4. Винецкий В. Л. Радиационная физика полупроводников / В. Л. Винецкий, Г. А. Холодарь. – Киев : Наук. думка, 1979. – С. 128–132.
5. Влияние облучения быстрыми нейтронами реактора на оптические свойства CdS-монокристаллов / А. П. Галушка и др. // Физ. и техн. полупр. – 1976. – Т. 10. – Вып. 4. – С. 737–770.
6. Галушка А. П. Особенности фотоэлектрических свойств CdS-монокристаллов, облученных быстрыми нейтронами реактора / А. П. Галушка, Г. Е. Давидюк // Физ. и техн. полупр. – 1975. – Т. 9. – Вып. 12. – С. 2272–2276.
7. Галушка А. П. Образование центров прилипания в CdS-монокристаллах при облучении γ -лучами ^{60}Co и электронами с энергией 1,8 МеВ. / А. П. Галушка, Г. Е. Давидюк // Физ. и техн. полупр. – 1974. – Т. 8. – Вып. 6. – С. 1063–1066.
8. Галушка П. П. «Самозалечивание» радиационных повреждений в CdS – монокристаллах при больших дозах нейтронов реактора / П. П. Галушка, Г. Е. Давидюк, В. С. Манжара // Физ. и техн. полупр. – 1978. – Т. 12. – Вып. 11. – С. 2278–2280.
9. Давидюк Г. Е. Особенности электропроводности облученных большими дозами нейтронов монокристаллов сульфида кадмия / Г. Е. Давидюк, Н. С. Богданюк // Изв. вузов СССР. Физика. – 1984. – № 2. – С. 19–23.
10. Емцев В. В. О возможном механизме рассеяния носителей заряда в германии с точечными дефектами / В. В. Емцев, М. И. Клиnger, Т. В. Машовец // Письма в ЖЭТФ. – 1974. – Т. 19. – С. 575–579.
11. Емцев В. В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках / В. В. Емцев, Т. В. Машовец. – М. : Радио и связь. 1981. – С. 196–203.
12. Ермолович И. Б. Взаимная связь инфракрасных полос люминесценции в монокристаллах CdS / И. Б. Ермолович, М. К. Шейнкман // Физ. и техн. полупр. – 1971. – Т. 5. – В. 6. – С. 1185–1188.
13. Келли Б. Радиационные повреждения твердых тел / Б. Келли. – М. : Атомиздат, 1970. – С. 24–34.
14. Кинчин Г. Н. Смещение атомов в твердых телах под действием излучения / Г. Н. Кинчин, Р. С. Пиз // Успехи физ. наук. – 1956. – Т. 60. – № 4. – С. 590–615.
15. Коноплева Р. Ф. Особенности радиационного повреждения полупроводников частицами высоких энергий / Р. Ф. Коноплева, В. Л. Литвинов, Н. А. Ухин. – М. : Атомиздат, 1971. – 175 с.
16. Лашкарев В. Е. Неровновесные процессы в фотопроводниках / В. Е. Лашкарев, А. В. Любченко, М. К. Шейнкман. – Киев : Наук. думка. – 1981 – 264 с.
17. Люминесценція монокристалів CdS, легованих різними донорами / І. Б. Ермолович та ін. // Укр. фіз. журн. – 1973. – Т. 18. – № 5. – С. 733–741.
18. Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках / А. Милнс. – М. : Мир, 1977. – С. 90–94.
19. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Дэвис. – М. : Мир, 1974. – С. 207–218.
20. Особенности влияния электронной и нейтронной радиации на край полосы собственного поглощения и спектры отражения в чистых и легированных медью монокристаллах сульфида кадмия / Г. Е. Давидюк и др. // Изв. вузов СССР. Физика. – 1980. – № 7. – С. 37–42.
21. Особенности механизма дефектообразования в монокристаллах CdS при облучении большими дозами быстрых реакторных нейтронов / Г. Е. Давидюк и др. // Физ. и техн. полупр. – 2009. – Т. 43. – Вып. 11. – С. 1441–1446.
22. Радиационная физика неметаллических кристаллов / под ред. И. Д. Конозенка и др. – Киев : Наук. думка, 1967. – 452 с.
23. Спектры поглощения и излучения стеклообразных сплавов $(\text{Er}_2\text{Se}_2)_x-(20\text{мол.}\% \text{Ga}_2\text{Se}_3-80\text{мол.}\% \text{GeSe}_2)_{100-x}$ ($0,1\text{мол.}\% \leq x \leq 2,0\text{мол.}\%$) / Г. Е. Давидюк и др. // Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Фіз. науки. – 2009. – № 18. – С. 25–33.

24. Точечные дефекты в твердых телах / под ред. Б. И. Болтакса, Т. В. Машовец, А. Н. Орлова. – М. : Мир, 1979. – С. 96–99.
25. Физика и химия соединений A^{II}B^{VI} / под ред. С. А. Медведева. – М. : Мир, 1970. – С. 107.
26. Фистуль В. И. Сильно легированные полупроводники / В. И. Фистуль. – М. : Наука, 1967. – С. 122–136.
27. Электронная теория неупорядоченных полупроводников / В. Л. Бонч-Бруевич и др. – М. : Наука, 1981. – С. 9–28.
28. Evidence for damage regions in Si, GaAs, InSb – semiconductors bombarded with high energy neutrons / Bertolotti M. et al // J. Appl. Phys. – 1967. – 38. – № 6. – P. 2645–2647.
29. Boyn R. Incorporation of Cd – interstitial Double Donors in CdS Single Crystals / R. Boyn // Phys. Stat. Sol. – 1968. – V. 29. – P. 207–314.
30. Galushka A. P. Peculiarities in the photoelectrical properties of CdS Single crystals irradiated with fast-pile neutrons / A. P. Galushka, G. E. Davidiuk // J. Phys. D.: Appl. Phys. – 1977. – V. 10. – P. 933–940.
31. Kulp B. A. Displacement of the Cadmium Atom in Single Crystal CdS by Electron Bombardement / B. A. Kulp // Phys. Rev. – 1962. – V. 125. № 6. – P. 1865–1869.
32. Kulp B. A. Displacement of the Siffur Atom in CdS by Electron Bombardement / B. A. Kulp, R. H. Kelley // J. Appl. Phys. – 1960. – V. 31. – № 6. – P. 1057–1061.
33. Nature of vacancy defect clusters in chalcogenis semiconductors of A^{II}B^{VI} group irradiated by neutrons / G. E. Davidiuk et al. // J. Phys. Status Solidi C. 6. – 2009. – № 12. – P. 2804–2806.

Статтю подано до редколегії
11.11.2011 р.