

Особенности оптических и фотоэлектрических свойств специально не легированных и легированных Cu монокристаллов CdS

© Г.Е. Давидюк, В.В. Божко, Г.Л. Мирончук[†], Л.В. Булатецкая, А.Г. Кевшин

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

(Получена 11 сентября 2007 г. Принята к печати 26 сентября 2007 г.)

Приведены экспериментальные результаты по исследованию влияния быстрых реакторных нейтронов на спектры поглощения света, фотопроводимость и люминесценцию специально не легированных и легированных медью монокристаллов сульфида кадмия. Показано, что образованные при нейтронном облучении кластеры дефектов проявляют гетерирующие свойства для легко мигрирующих оптически активных примесей в решетке кристалла. Дефекты в нейтронно-облученных образцах отжигаются в две стадии. На первой стадии ($\sim 100\text{--}150^\circ\text{C}$) происходит отжиг точечных дефектов, на второй — ($\sim 250\text{--}420^\circ\text{C}$) отжигаются в основном кластеры дефектов, при их распаде происходит обогащение решетки вакансиями кадмия и серы.

PACS: 78.55.Et, 61.72.Cc, 78.30.Fs, 71.55.Gs, 61.80.Hg, 61.82.Fk

1. Введение

В представленной работе приведены экспериментальные результаты по исследованию влияния быстрых реакторных нейтронов на спектры поглощения света, фотопроводимость и люминесценцию специально не легированных и легированных медью монокристаллов сульфида кадмия, а также данные исследования температурных интервалов отжига нейтронно-образованных дефектов. Выбор CdS в качестве материала для исследования был продиктован удобством измерения в этих веществах многих оптических и фотоэлектрических параметров и их широким использованием в различных системах фоторегистрирующей и сенсорной техники, нелинейной оптики.

2. Условия эксперимента

Объемные, специально не легированные монокристаллы CdS выращивались из расплава очищенного порошка CdS под давлением 180 атм инертного газа в Институте монокристаллов НАН Украины (г. Харьков). Для улучшения стехиометрического состава и снятия ростовых механических напряжений выращенные монокристаллы термохимически обрабатывались в парах серы. Полученные таким способом кристаллы имели высокую холловскую подвижность $\mu_H \approx 1600\text{--}1800 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при $T \approx 80 \text{ К}$, малую удельную электропроводность $\sigma_d \approx 10^{-9}\text{--}10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (при $T \approx 293 \text{ К}$) и слабую фоточувствительность.

Структурные исследования, проведенные с помощью рентгеновского дифрактометра HZ6-4A, показали, что параметры кристаллической решетки наших образцов ($a = 4.1369 \text{ \AA}$, $c = 6.7157 \text{ \AA}$) оказались очень близкими к таким, которые приведены в литературе [1] для совершенных монокристаллов CdS.

Легированные медью монокристаллы CdS:Cu выращивались таким же методом, как и CdS. Легирование осуществлялось добавкой в смесь исходного порошка загрузки определенного количества соединения Cu_2S в расчете получения монокристаллов с концентрацией меди $N_{\text{Cu}} \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Образцы для измерения вырезались или скалывались в направлении гексагональной оси c . Размеры образцов в зависимости от вида экспериментальных исследований лежали в пределах $(5\text{--}10) \times (2\text{--}4) \times (0.2\text{--}1.2) \text{ мм}$. Для снятия приповерхностного поврежденного слоя после механической обработки поверхности образцы полировались алмазными пастами и протравливались. Измерения люминесценции осуществлялись на свежесколотых поверхностях.

В качестве контактов для электрических измерений использовались индиевые контакты или контакты из галлий-индиевой эвтектики. Контакты наносились на свежеработанные поверхности методом наплавления или втирания. Омичность контактов в каждом частном случае специально проверялась. Облучение электронами с энергией $E \approx 1.2 \text{ МэВ}$ осуществлялось на электро-трансформаторном ускорителе ЭЛТ-1.5 при плотности тока электронного луча $j = 1 \text{ мкА/см}^2$ в непрерывном режиме при комнатной температуре.

Облучение быстрыми реакторными нейтронами осуществлялось в заполненном водой вертикальном канале атомного реактора ВВРМ Института ядерных исследований НАН Украины (г. Киев). Температура при облучении не поднималась выше $T \approx 70^\circ\text{C}$.

Исследуемые образцы облучались в откаченных до давления $10^{-5} \text{ мм.рт.ст.}$ кварцевых ампулах, помещенных в кадмиевый пенал толщиной 1 мм, который отсекал медленные нейтроны.

Согласно паспортным данным атомного реактора, средняя энергия быстрых нейтронов составляла 2 МэВ. После нейтронного облучения образцы становились радиоактивными и выдерживались в специальных камерах не менее 8 месяцев, за которые в результате распада

[†] E-mail: ftt@lab.univer.lutsk.ua

радиоактивных элементов их радиоактивность уменьшалась до безопасного уровня. Исследование электрических и оптических свойств осуществлялось с помощью стандартных методик.

Следует заметить, что при облучении быстрыми нейтронами монокристаллов CdS возникают посторонние примеси, которые образуются в результате трансмутации некоторых ядер после их неупругого взаимодействия с нейтронами. Наиболее типичной ядерной реакцией является реакция нейтронов с атомами кадмия (n, γ), при которой возникает изотоп In^{115} . Но, как показано в работе [2], концентрация образованных атомов In при пересчете на дозу облучения $\Phi \approx 10^{18}$ н/см² составляет $N_{\text{In}} \approx 6 \cdot 10^{14}$ см⁻³, что лежит в пределах концентрации неконтролируемых примесей и значительно меньше концентрации структурных дефектов, образованных нейтронной радиацией. В дальнейшем при анализе результатов облучения эти дефекты учитываться не будут.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Некоторые результаты проведенных нами исследований по изучению влияния нейтронной радиации на физические свойства монокристаллов сульфида кадмия представлены в работах [3–7]. Показано, что при облучении быстрыми реакторными нейтронами в малой области кристалла, которая называется кластером дефектов (КД), возникает большая концентрация структурных дефектов [3,4]. Появляется электрическое поле объемного заряда КД, ответственное за дополнительное образование хвостов плотности состояний возле краев разрешенных зон, которые влияют на собственные оптические переходы в облученных образцах [5]. Механизмы образования структурных повреждений в нейтронно-облученных монокристаллах CdS были рассмотрены в работах [6,7]. В работе [5] экспериментально установлено, что в нейтронно-облученных, легированных Cu образцах CdS размытие края собственного поглощения (КП) несколько меньше, чем в чистых кристаллах, облученных в тех же условиях. Делается предположение, что легко мигрирующие по решетке CdS атомы Cu оседают на КД, как на стоки, частично „залечивая“ эти образования дефектов, которые ответственны за размытие края поглощения.

В представленной работе приводятся новые экспериментальные результаты, которые подтверждают сделанный в предыдущих работах важный вывод о „залечивании“ легирующими примесями крупных структурных дефектов, образованных нейтронной радиацией, а также некоторые новые данные о перестройке структуры дефектов в нейтронно-облученных образцах в процессе их отжига.

На рис. 1 показано спектральное распределение коэффициентов поглощения света в нейтронно-облученном,

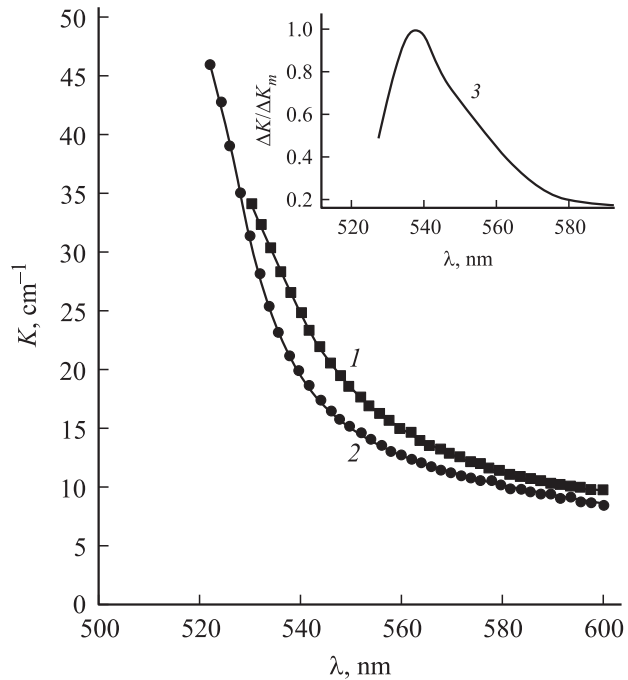


Рис. 1. Спектральное распределение коэффициентов поглощения света в монокристаллах CdS и CdS:Cu, облученных нейтронами дозой $\Phi = 10^{18}$ н/см² при $T = 293$ К: 1 — CdS; 2 — CdS:Cu ($N_{\text{Cu}} = 10^{18}$ см⁻³); 3 — спектральное распределение $\Delta K/\Delta K_m$, где $\Delta K = K_1 - K_2$ (K_1, K_2 — коэффициенты поглощения света в CdS и CdS:Cu соответственно).

специально не легированном („чистом“) и легированном Cu образцах. Как следует из рисунка, поглощение в области, которая примыкает к краю собственного поглощения, в чистом образце (кривая 1), больше, чем в легированном кристалле (кривая 2). Максимум такого дополнительного поглощения приходится на область $\lambda_m = 537$ нм (кривая 3). Как известно, поглощение света вблизи КП обусловлено наличием в решетке дефектов больших размеров, таких как поры, дислокации, вакансионные скопления и другие [8].

Очевидно, к таким дефектам относятся и КД, что подтверждается ростом коэффициента поглощения света в околокраевой области после нейтронного облучения монокристаллов CdS и CdS:Cu [7]. Меньшее поглощение света в легированных образцах по сравнению с чистыми, облученными такой же дозой (особенно в области $\lambda_m = 537$ нм) свидетельствует, что легко мигрирующие атомы Cu оседают на КД, как на эффективных стоках в монокристаллах CdS:Cu, и „залечивают“ дефекты (а именно уменьшают количество разорванных межатомных связей, ответственных за оптические переходы), а также механические напряжения возле КД, что в меньшей мере присуще чистым нейтронно-облученным CdS. Следует заметить, что впервые „залечивание“ структурных дефектов“ наблюдалось в аморфных образцах германия и кремния, легированных атомами водорода [9].

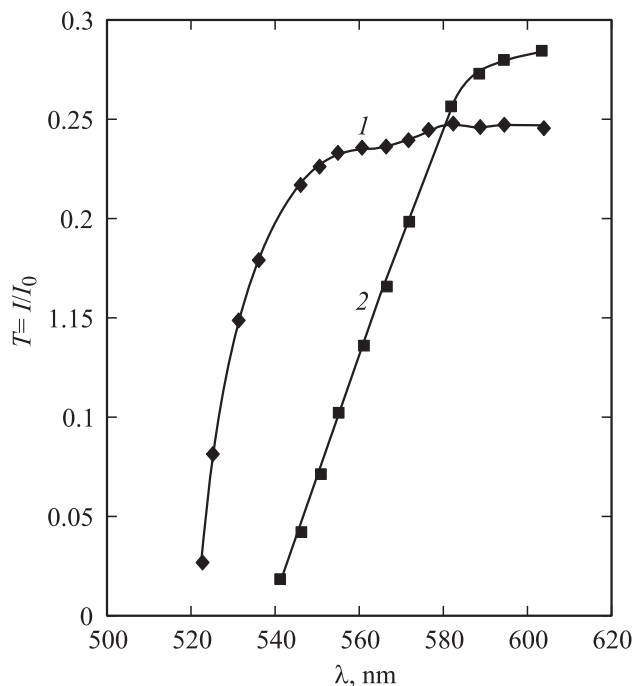


Рис. 2. Спектры пропускания света не облученного и облученного нейтронами дозой $\Phi = 10^{18}$ н/см² монокристаллов CdS:Cu при $T = 293$ К: 1 — необлученный CdS:Cu; 2 — облученный нейтронами CdS:Cu. I — интенсивность света, прошедшего через кристалл; I_0 — интенсивность света, падающего на кристалл. Толщина кристаллов составляет 1.9 мм.

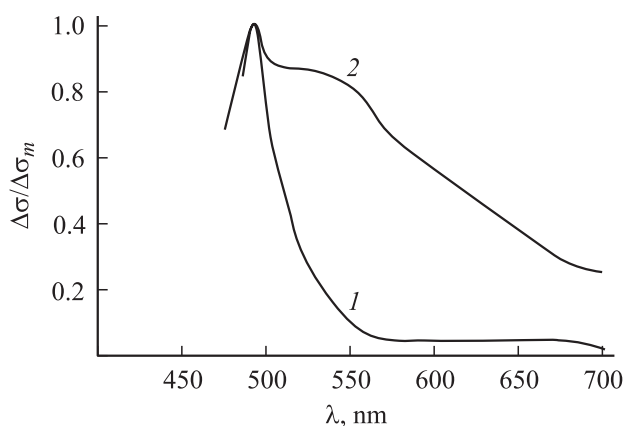


Рис. 3. Спектральное распределение фотопроводимости монокристаллов CdS:Cu при $T = 100$ К. Образцы: 1 — облученный нейтронами, $\Phi = 10^{18}$ н/см², 2 — необлученный. $\Delta\sigma = \sigma_1 - \sigma_d$, где σ_1 и σ_d — проводимость на свету и в темноте соответственно. $\Delta\sigma_m$ — величина $\Delta\sigma$ в максимуме спектрального распределения.

На рис. 2 представлены спектры пропускания света не облученных и облученных нейтронами монокристаллов CdS:Cu. Как следует из рис. 2, нейтронное облучение легированных образцов ведет также к просветлению (увеличению пропускания света) в спектральной области с $\lambda \gtrsim 580$ нм, что подтверждает геттерные свой-

ства КД, которые могут связывать разные примеси, в частности атомы Cu, ответственные за оптические переходы в этой области [10]. Очевидно, именно этим

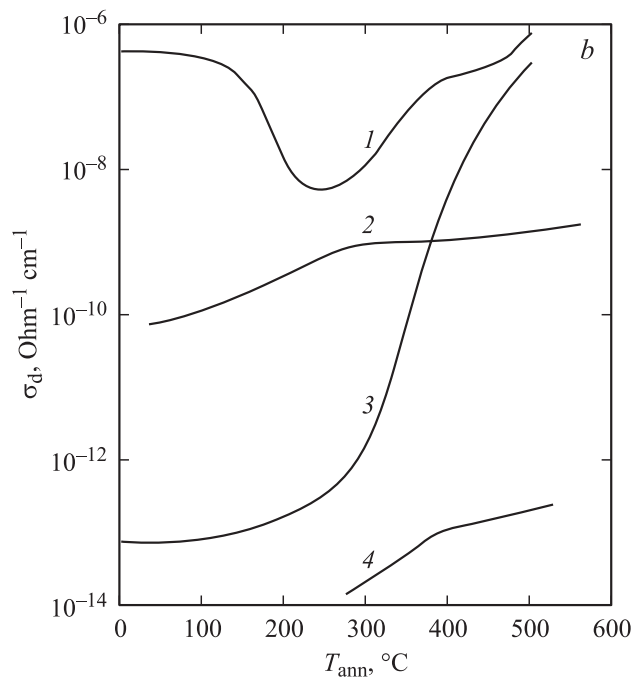
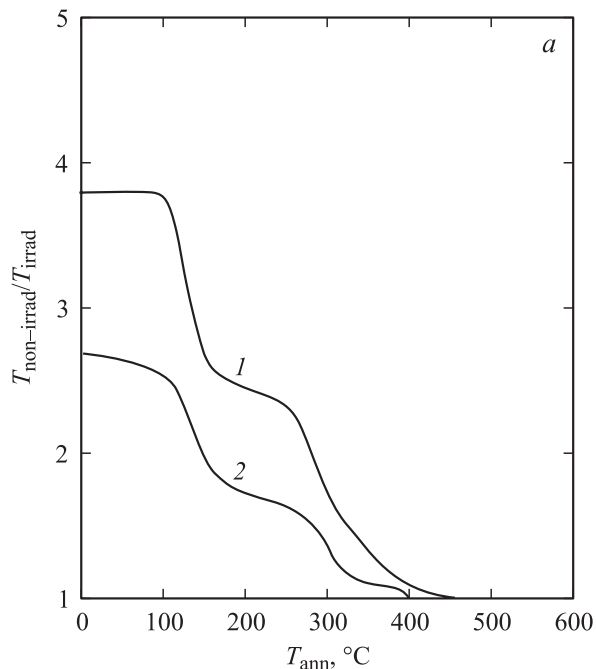


Рис. 4. Изохронный отжиг отношения пропускания ($T_{\text{non-irrad}}/T_{\text{irrad}}$) около края собственного поглощения на длине волны $\lambda = 559$ нм (а) и темновой проводимости σ_d (b) не облученных и облученных нейтронами монокристаллов CdS: a — для образцов, облученных нейтронами дозами $\Phi = 3.3 \cdot 10^{18}$ н/см² (1), $\Phi = 0.8 \cdot 10^{18}$ н/см² (2). b — для нейтронно-облученного дозой $\Phi = 3.3 \cdot 10^{18}$ н/см² (1) и необлученного (2) образцов при $T = 293$ К; 3, 4 — для облученного дозой $\Phi = 3.3 \cdot 10^{18}$ н/см² (3) и необлученного (4) образцов при $T = 100$ К.

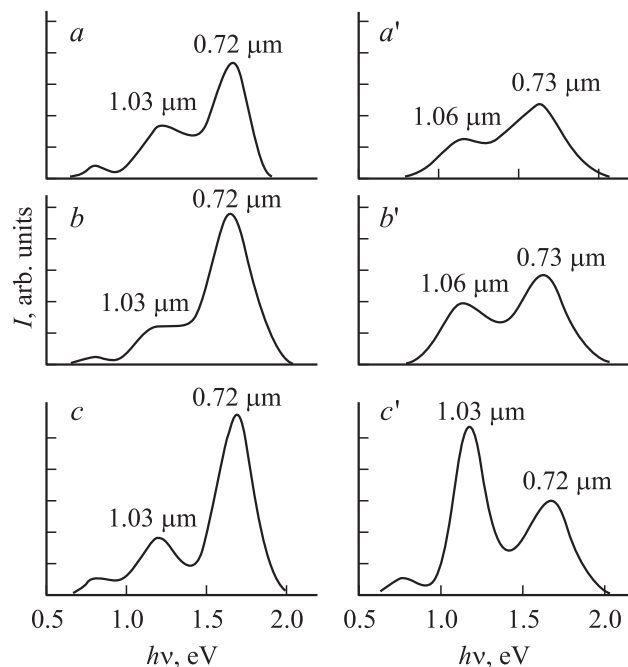


Рис. 5. Спектры люминесценции монокристаллов CdS при 77 К, не облученного (*a, b, c*) и облученного быстрыми нейтронами дозой $\Phi = 3 \cdot 10^{18}$ н/см² (*a', b', c'*): до отжига (*a, a'*) и после отжига при температурах $T_{\text{ann}} = 200$ (*b, b'*) и 400°С (*c, c'*). При каждой температуре отжиг длился 10 мин.

объясняется уменьшение примесной фотопроводимости в монокристаллах CdS:Cu после их нейтронного облучения (рис. 3, кривая 1).

На рис. 4 представлены отношения пропускания не облученных ($T_{\text{non-irrad}}$) и облученных нейтронами образцов CdS (T_{irrad}), а также темновая электропроводность этих монокристаллов в процессе изохронных отжигов. Как следует из рис. 4, *a* (кривые 1 и 2), изменение пропускания, за которое ответственны структурные дефекты, образованные нейтронной радиацией, происходит в две стадии.

Первая стадия отжига начинается при температуре $T_{\text{ann}} \approx 90$ –100°С и заканчивается при 150–160°С. Начало второй стадии относится к температурам $T_{\text{ann}} \approx 250$ –260°С и ее окончание определяется температурой 420–450°С. После второй стадии отжига пропускание облученного и необлученного образцов становится одинаковым (рис. 4, *a*), что свидетельствует о полном отжиге образованных нейтронной радиацией дефектов.

Мы считаем, что на первой стадии (которая наблюдается также в электронно-облученных образцах) происходит отжиг точечных дефектов, которые вместе с КД образуются при нейтронном облучении. При этом отжигаются доныры (рис. 4, *b*, кривые 1 и 3), которые ионизируются при $T \gtrsim 293$ К, но заполнены электронами при низкой температуре $T \approx 100$ К, что обуславливает их вклад в σ_d только при комнатной температуре. На первой стадии отжига отсутствуют существенные изменения в

максимумах спектров люминесценции, за которые ответственны вакансии решетки кристалла (рис. 5, *b* и *b'*), за исключением незначительного смещения в длинноволновую область спектральных максимумов в облученных образцах. Последнее является характерным признаком дефектных полупроводников. На второй стадии отжига (которая отсутствует в электронно-облученных образцах) отжигаются КД. Распад КД ведет к обогащению решетки мелкими донорами, которые ионизируются как при $T \approx 293$ К, так и при $T \approx 100$ К, приводя к росту σ_d при этих температурах (рис. 4, *b*, кривые 1 и 3). Одновременно в спектрах люминесценции отожженных нейтронно-облученных образцов (рис. 5, *c, c'*) доминирующим становится максимум люминесценции с $\lambda_m = 1.03$ мкм, за который, как известно [11], ответственны вакансии кадмия (V_{Cd}). Поэтому можно утверждать, что при распаде КД происходит обогащение решетки кристалла V_{Cd} (глубокие акцепторы), которые вместе с вакансиями серы (V_{S}) составляют наиболее поврежденную область КД — его ядро. Мы также предполагаем, что при высоких температурах отжига часть более подвижных V_{Cd} могут выходить на поверхность или разные стоки. Менее подвижные V_{S} (мелкие доноры) остаются в решетке, что обуславливает раскомпенсацию образца и рост σ_d на второй стадии отжига КД (рис. 4, *b*).

4. Заключение

В результате взаимодействия быстрых реакторных нейтронов с атомами кристаллической решетки монокристаллов CdS образуются кластеры дефектов, которые являются эффективными стоками для некоторых легирующих примесей. Геттерные свойства кластеров дефектов ответственны за уменьшение концентрации легко мигрирующих оптически активных примесей в решетке кристалла. Дефекты в нейтронно-облученных образцах отжигаются в две стадии. На первой стадии ($T_{\text{ann}} \approx 100$ –150°С) происходит отжиг точечных дефектов, на второй ($T_{\text{ann}} \approx 250$ –420°С) — отжигаются в основном кластеры дефектов и при их распаде происходит обогащение решетки вакансиями кадмия и серы.

Работа выполнена в рамках договора М/216-2007.

Список литературы

- [1] В.Л. Рот. *Кристаллография*. В кн.: *Физика и химия соединений A^{II}B^{VI}*, под ред. С.А. Медведева (М., Мир, 1970) с. 103.
- [2] А.П. Галушка, И.Б. Ермолович, Н.Е. Корсунская, И.Д. Кознозенко, М.К. Шейнкман. *ФТП*, **8** (4), 1040 (1966).
- [3] А.П. Галушка, Г.Е. Давидюк. *ФТП*, **9**, 2276 (1975).
- [4] А.П. Galushka, G.E. Davidyuk. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **10**, 933 (1977).
- [5] Г.Е. Давидюк, А.П. Галушка, В.С. Манжара, Н.С. Богданюк. *Изв. вузов. Физика*, **7**, 37 (1980).
- [6] А.П. Галушка, Г.Е. Давидюк, В.С. Манжара. *ФТП*, **12**, 2278 (1978).

- [7] Г.Е. Давидюк, Н.С. Богданюк. Изв. вузов. Физика, **2**, 19 (1984).
- [8] Н.Р. Кулиш, М.П. Лисица, Н.И. Малыш, Б.М. Булах. ФТП, **24** (1), 25 (1990).
- [9] В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, Р. Кайпер, А.Г. Миронова, Р. Эндерлайн, Б. Эссер. *Электронная теория неупорядоченных полупроводников* (М., Наука, 1981) с. 65.
- [10] Р. Бьюб. *Фотопроводимость твердых тел* (М., Иностран. лит., 1962) с. 199.
- [11] М.Е. Шейнкман, И.Б. Ермолович, Г.Л. Беленский. ФТТ, **10** (9), 2628 (1968).

Редактор Т.А. Полянская

The peculiarities of optical and photoelectric properties of CdS monocrystals specially undoped and doped by Cu

*H.Ye.Davidyuk, V.V. Bozhko, G.L. Mironchuk,
L.V. Bulatetska, A.G. Kevshin*

Lesya Ukrainka Volyn State University,
43025 Lutsk, Ukraine

Abstract The experimental results of investigations of the influence of quick reactor neutrons on the spectrum of the light absorption, photoconduction and luminescence of CdS monocrystals specially undoped and doped by copper are presented. It is shown, that the clusters of flaws formed at a neutron irradiation demonstrates the getteric properties of easily migrating of the optical active impurities in a crystal lattice. The defects in sample irradiated by neutrons have been annealed in two stages. On first stage ($\sim 100-150^{\circ}\text{C}$) occurs the annealing of point defect, on second stage ($\sim 250-420^{\circ}\text{C}$) are annealed basically cluster defect. Under their disintegration enrichment of the lattice by vacancies of cadmium and sulphurs occurs.