

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;

**О. В. Якимчук** – аспірант 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

### **Рентгеностимульований відпал радіаційних дефектів у нелегованих монокристалах CdS, опромінених швидкими нейтронами**

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

Досліджувався вплив рентгенівських променів на стабільність радіаційних дефектів у нейтронно опромінених (із  $E \approx 1$  MeV) спеціально нелегованих монокристалах сульфиду кадмію. Кластери дефектів (КД), утворені нейтронною радіацією в CdS-монокристалах, виявилися стабільними структурними пошкодженнями, які практично не змінюють свої параметри протягом тривалого часу зберігання при кімнатній температурі (~5–8 років), що пояснюється структурою КД, ядро якого складається переважно з вакансій кадмію ( $V_{Cd}$ ), оточених на периферії міжвузловими атомами кадмію ( $Cd^+$ ).

Додаткове опромінення кристалів CdS із КД квантами рентгенівських променів веде до перебудови дефектних утворень у нейтронно опромінених зразках і прискорює їх відпал. Інтерпретація експериментальних результатів проведена в рамках загальноприйнятих закономірностей механізмів радіаційного дефектоутворення і радіаційно-стимульованих процесів з урахуванням особливостей моделі неупорядкованих систем.

**Ключові слова:** монокристали CdS, нейтронна радіація, кластери дефектів, відпал дефектів.

#### **Давидюк Г. Є., Мирончук Г. Л., Якимчук О. В., Шаварова А. П. Рентгеностимульований отжиг радиационных дефектов в нелегированных монокристаллах CdS, облученных быстрыми нейтронами.**

Исследовалось влияние рентгеновских лучей на стабильность радиационных дефектов в нейтронно облученных ( $E \approx 1$  МэВ) специально нелегированных монокристаллах сульфида кадмия. Кластеры дефектов (КД), образованные нейтронной радиацией в CdS-монокристаллах, оказались устойчивыми структурными повреждениями, которые практически не изменяют своих параметров при комнатной температуре в течении длительного времени (~5–8 лет), что обусловлено стабильностью структуры КД, в ядре которого доминируют вакансии кадмия ( $V_{Cd}$ ), окруженные на периферии междоузельными атомами кадмия ( $Cd$ ).

Дополнительное облучение кристаллов CdS квантами рентгеновских лучей ведет к преобразованию структурных повреждений в нейтронно облученных образцах и ускорению их отжига. Интерпретация экспериментальных результатов производилась в рамках общепринятых закономерностей механизмов радиационного дефектообразования и радиационно-стимулированных процессов с учетом особенностей модели неупорядоченных систем.

**Ключевые слова:** монокристаллы CdS, нейтронная радиация, кластеры дефектов, отжиг дефектов.

#### **Davidyuk G. Ye., Myronchuk G. L., Yakimchuk O. V., Shavarova G. P. X-ray Stimulated Annealing of Radiation Defects in Undoped Single Crystals of CdS, Irradiated by Fast Neutrons.**

The influence of X-rays on the stability of radiation defects in neutron irradiated by neutrons (with  $E \approx 1$  MeV) specially undoped single crystals of cadmium sulfide has been studied. Clusters of defects (CD), formed by neutron radiation in CdS-crystals are revealed to be stable structural damages, which practically do not change their parameters after long time (~5–8 years) storage at room temperature, because of the structure of the CD, which core consists mainly of cadmium vacancies ( $V_{Cd}$ ) surrounded by interstitial cadmium atoms ( $Cd^+$ ).

Additional irradiation of CdS crystals with CD by X-rays leads to a restructuring of defects in neutron irradiated samples and accelerates their annealing. Interpretation of experimental results is conducted in the framework of generally accepted patterns of mechanisms of radiation defects formation and radiation induced processes with regard to the features of the model of disordered systems.

© Давидюк Г. Є., Мирончук Г. Л., Якимчук О. В., Шаварова Г. П., 2012

**Key words:** CdS single crystals, neutron radiation, clusters of defects, annealing.

**Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми.** Зростання внеску ядерної енергетики й інших пов'язаних з опроміненням техногенних факторів у технічну сферу діяльності суспільства ставить у ряд перспективних наукових напрямків дослідження впливу ядерної радіації на фізичні властивості напівпровідникових матеріалів електронної техніки, призначеної для функціонування в полях підвищеної ядерної радіації. До матеріалів із більш стійкими до опромінення параметрами порівняно з елементарними напівпровідниками належать напівпровідникові сполуки, зокрема бінарні халькогенідні напівпровідники групи  $A^{II}B^{VI}$ . Часто як модельний матеріал для вивчення їх оптичних і фотоелектричних властивостей вибирають сульфід кадмію, що характерно в нашій роботі.

Незважаючи на те, що дослідженню механізмів радіаційного дефектоутворення в напівпровідникових сполуках присвячено велику кількість робіт, серед них нараховується не більше двох десятків, які стосуються впливу нейтронної радіації на фізичні властивості широко використовуваних у техніці халькогенідів групи  $A^{II}B^{VI}$ . Важливою проблемою є дослідження низькотемпературного відпаду структурних дефектів, який відновлює вихідні параметри опроміненого напівпровідникового матеріалу і продовжує термін його використання в електронних приладах. Саме цій проблемі присвячене наше дослідження.

**Формування мети та завдання статті.** Мета – встановити механізм низькотемпературного відпаду, стимульованого рентгенівською радіацією, крупномасштабних дефектів в опромінені швидкими нейтронами ( $E \approx 1$  MeV) монокристалах сульфиду кадмію; завдання – дослідити зміну оптичних і фотоелектричних параметрів у нейтронно опромінені спеціально нелегованих монокристалах CdS у процесі ізотермічного низькотемпературного відпаду дефектів.

**Матеріали і методика експерименту.** Предметом дослідження слугували нелеговані монокристали CdS, попередньо опромінені швидкими реакторними нейтронами із середньою енергією  $E \approx 1$  MeV і дозою  $\Phi \approx 3 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup>. Монокристали вирощувались в Інституті монокристалів НАН України (м. Харків) і мали параметри елементарної комірки, які характерні для досконалих матеріалів.

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування результатів дослідження.** Дефектний стан зразків оцінювався за формою спектральної залежності коефіцієнта поглинання світла ( $K(\nu)$ ) в області краю поглинання (КП), яка чутлива до структурних дефектів кристалічної ґратки. Для всіх зразків CdS  $K(\nu)$  в області КП описувалась експоненційною функцією:

$$K(\nu) \sim \exp\left(-\frac{E_g - h\nu}{\Delta_0}\right), \quad (1)$$

де  $E_g$  – параметр, близький до ширини забороненої зони при наближенні до 0 К;

$\Delta_0$  – характеристична енергія, яка залежить від дефектності матеріалу.

У більшості напівпровідників  $\Delta_0$  пропорційна температурі:

$$\Delta_0 = cT, \quad (2)$$

де  $c$  – деякий сталий параметр.

Уперше залежність (1) спостерігалась в іонних кристалах і дістала назву правила Урбаха. До нейтронного опромінення при  $T \approx 77$  К для всіх монокристалів CdS значення  $\Delta_0 \approx 0,035$ – $0,04$  eV. Після опромінення і витримки зразків у «гарячих» камерах (протягом  $\sim 5$  місяців для розпаду радіоактивних ізотопів)  $\Delta_0$  зросло до  $0,085$ – $0,10$  eV для  $\Phi \approx 10^{18}$ – $3 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup> і наближалось до значення  $\Delta_0$ , яке є характерним для аморфних або склоподібних напівпровідників. Крім того,  $\Delta_0$  виявилось практично сталим (не залежним від  $T$ ). Це свідчить про домінування статичного безпорядку над динамічним. Через деякий час зберігання зразків ( $\sim 5$ – $8$  років) було проведено вимірювання їхніх параметрів і встановлено, що вони (в межах  $\sim 10$ – $15$  %) практично не змінилися порівняно з тими, які були відразу після опромінення і витримки в «гарячих» камерах. Це свідчить про високу термостабільність (при кімнатній температурі) утворених нейтронами структурних дефектів у монокристалах CdS.

Структурні пошкодження, утворені швидкими нейтронами в напівпровідниках, вивчалися багатьма авторами і проаналізовані в монографії [1]. Унаслідок пружної взаємодії нейтронів із ядрами речовини виникають каскадні зміщення атомів, які ведуть до утворення кластерів дефектів (КД) – невеликих областей із високою концентрацією точкових дефектів ( $\sim$  до  $10^{20}$  см<sup>-3</sup>). Найбільш поширеною моделлю КД є модель вакансійного кластера. Такий КД складається з практично сферичного

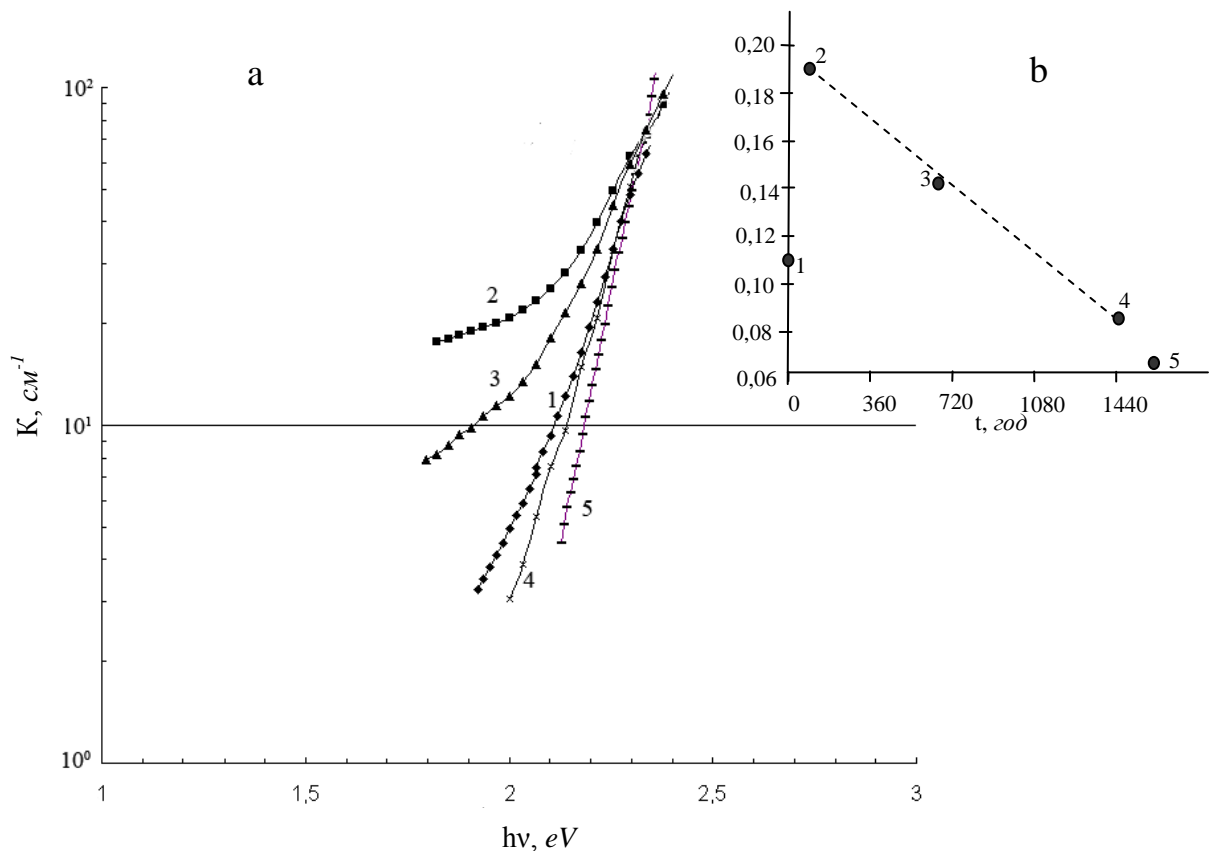
ядра (розміром декілька десятків нм) і периферійної оболонки, збагаченої міжвузловими атомами. КД утворює поле просторового заряду, зумовлене зарядженими дефектами в кластері, яке модулює краї дозволених зон.

За оптичні переходи в області КП, які описуються формулою (1), відповідальні КД із великою концентрацією структурних дефектів [1, 7]. Подібне не спостерігається при опроміненні CdS великими дозами електронів ( $\Phi > 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ), при якому не утворюються КД [7]. Було оцінено середні розміри області просторового заряду КД у CdS ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ), встановлено температуру відпау кластерів дефектів ( $400\text{--}450 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

У роботі [8] показано, що опромінення монокристалів CdS із КД високоенергетичними електронами ( $E \approx 1 \text{ MeV}$ ) з енергією, більшою порогової енергії зміщення атомів Cd і S із вузлів кристалічної ґратки, веде до руйнування КД при кімнатній температурі. Важливим є встановлення можливості існування подібного ефекту під час опромінення зразків із КД частинками підпорогової енергії. Ми використовували для цих цілей рентгенівські промені з енергією квантів, не достатньою для зміщення атомів Cd і S із вузлів кристалічної ґратки CdS.

У наших експериментах монокристали CdS, опромінені швидкими реакторними нейтронами інтегральним потоком  $\Phi \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ , додатково опромінювалися рентгенівськими променями з енергією квантів  $h\nu = 8,06 \text{ KeV}$ . Після рентгенівського опромінення для зняття збудження електронної підсистеми, зумовленого іонізуючою і збуджуючою дією рентгенівських квантів кристали витримувались у темноті 50–80 год, за які кристалічна ґратка опроміненого зразка релаксувала до квазірівноважного стану. Після цього вимірювалися темнове значення електропровідності  $\sigma_T$ , спектральний розподіл фотопровідності ( $\Delta\sigma = \sigma_c - \sigma_T$ ) і  $K(\nu)$  в області КП як основного параметра, пов'язаного зі структурними дефектами матеріалу.

На рис. 1а представлено спектри поглинання світла в області КП нейтронно опроміненого монокристала CdS ( $\Phi \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ) до опромінення рентгенівськими променями (1) і залежність  $K(\nu)$  від часу зберігання при кімнатній температурі зразків, додатково опромінених квантами рентгенівських променів (2, 3, 4, 5). На вставці рис 1b показано значення характеристичної енергії  $\Delta_0$ , визначеної з формули (1) для зразків, представлених на рис. 1а.



**Рис. 1. а)** Спектри поглинання світла при 292 К в області КП нейтронно опроміненого ( $\Phi \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ) монокристала CdS: 1 – до опромінення рентгенівськими променями; 2, 3, 4 – після додаткового опромінення рентгенівськими променями і наступного зберігання при  $T \approx 292 \text{ К}$  протягом 50; 720; 1440 год, відповідно; 5 – зразок 4, додатково повторно опромінений рентгенівськими променями;

**б)** залежність  $\Delta_0$  нейтронно опроміненого монокристала CdS від часу зберігання після додаткового опромінення рентгенівськими променями (точки відповідають кривим, зображеним на рис. 1а)

Як видно з графіків, представлених на рис. 1а і б, рентгенівська активація нейтронно опромінених монокристалів CdS переводить їх дефектний стан зі стабільного в нестабільний, який після припинення дії рентгенівської радіації характеризується порівняно швидким відпадом КД (протягом  $\sim 1500$  год) при кімнатній температурі. Кінетика такого відпаду носить складний характер. На початковій стадії відпаду, безпосередньо після рентгенівського опромінення, відбувається значне зростання  $\Delta_0$  (точки 1 і 2), що проявляється в розмитті КП (крива 2). При подальшому зберіганні активованих рентгенівськими променями опромінених зразків відбувається зменшення із часом  $\Delta_0$ , зумовлене відпадом нейтронно утворених дефектів. Слід зазначити, що кванти рентгенівських променів як частинки з підпороговою енергією не спроможні створювати достатньої концентрації нових структурних дефектів, відповідальних за зміну значення  $\Delta_0$ . Під дією таких частинок, як правило, відбувається перебудова наявних дефектів і їх комплексів (так звані радіаційно-стимульовані процеси). Після витримки ( $T \approx 292 \text{ К}$ ) опромінених зразків протягом  $\sim 1440\text{--}1500$  год (криві 4 і 5) положення спектральної кривої  $K(\nu)$  і значення  $\Delta_0$  практично співпадають із такими для вихідних кристалів (до нейтронного опромінення), що свідчить про відпал нейтронно наведених дефектів у CdS під впливом активуючої дії рентгенівських променів.

Параметр  $\Delta_0$  визначається розподілом просторових зарядів КД, які створюють випадкове поле в напівпровіднику [11]. Висока стабільність значення  $\Delta_0$  у нейтронно опромінених кристалах свідчить про стабільність зарядового стану дефектів у кластері. Зменшення стабільності дефектних утворень під дією квантів рентгенівських променів, очевидно, пояснюється перерозподілом заряджених центрів у кластері і, відповідно, величини поля просторового заряду КД та пов'язаного з ним значення  $\Delta_0$ . Ми вважаємо, що даний експериментальний факт можна найбільш раціонально пояснити на основі моделі вакансійного кластера [1].

Як було показано в роботах [4; 8], ядро КД у нейтронно опромінених монокристалах CdS переважно складається з кадмієвих вакансій, які на периферії оточені міжвузловими атомами кадмію. Положення рівня Фермі в КД становить  $E_F \approx E_c - 0,41 \text{ eV}$  [4], що добре узгоджується з оптичними переходами в інфрачервоній області спектра нейтронно опромінених зразків ( $h\nu \approx 0,43 \text{ eV}$ ) [9]. Катіонні вакансії в CdS ( $V_{Cd}$ ) є глибокими акцепторами з енергією залягання біля середини забороненої зони, міжвузлові атоми  $Cd_i$  – мілкі донори. Тому, згідно з положенням  $E_F$  у КД, вакансійне ядро несе негативний заряд, поле якого екранується позитивним зарядом міжвузлових атомів  $Cd_i$  на периферії кластера. Така система зумовлює локалізацію електричного поля просторового заряду КД у невеликій області з лінійними розмірами  $\sim 100\text{--}200 \text{ \AA}$  [10] і невеликим відхиленням вільної енергії опромінених зразків від рівноважного значення. Цим, очевидно, пояснюється висока стабільність кластерів дефектів в опромінених кристалах.

Різними методами, включаючи ЕПР, було показано, що міжвузлові атоми в халькогенідних напівпровідниках більш рухливі, ніж вакансії.

При температурному відпалі дефектів у нейтронно опромінених кристалах CdS із підвищенням температури внаслідок зростання рухливості  $Cd_i$  і  $V_{Cd}$  відбувається розкладання кластерів дефектів, яке завершується при температурах  $\sim 400\text{--}450 \text{ }^\circ\text{C}$  [8]. При цьому спостерігається зменшення параметра  $\Delta_0$  у формулі (1), що свідчить про зростання впорядкованості кристалічної ґратки CdS і зменшення впливу полів просторових електричних зарядів КД, які відпалюються, на оптичні переходи в області КП.

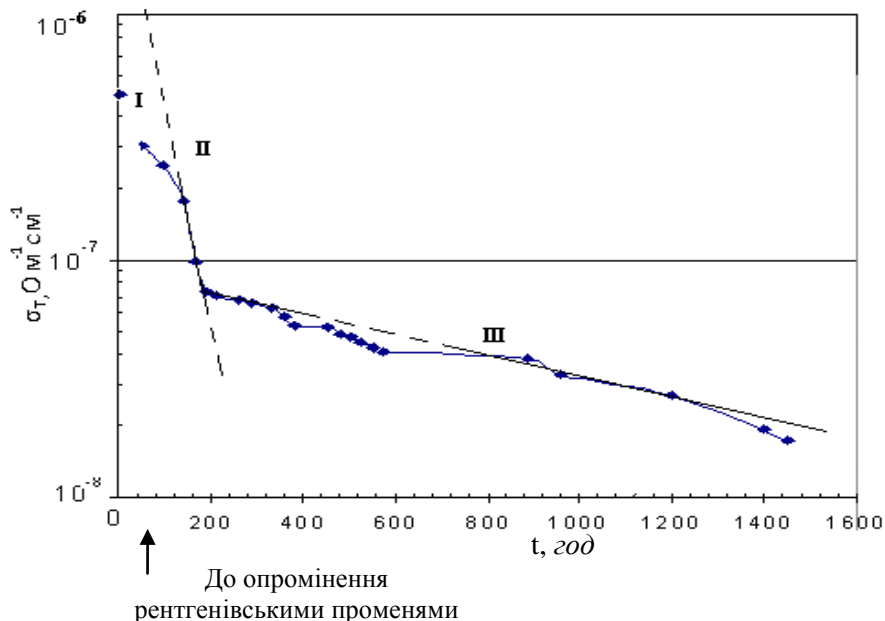
Деякі інші процеси відбуваються при низькотемпературному ( $\sim 292\text{--}300 \text{ К}$ ) відпалі дефектів у нейтронно опромінених монокристалах CdS, активованих опроміненням рентгенівськими променями. Ми вважаємо, що вперше спостережуване нами явище такого відпаду можна пояснити, врахувавши різні рухливості точкових дефектів, що входять до складу кластера ( $Cd_i$  і  $V_{Cd}$ ) під впливом збудження кристалічної ґратки рентгенівськими променями. Ефекти радіаційної стимульованої дифузії точкових дефектів у твердих тілах та інші процеси, ініційовані збудженням кристалічної ґратки під дією опромінення високоенергетичними частинками, включаючи кванти рентгенівських променів, –

добре відомі в науковій літературі факти [1; 2]. Тому можна припустити, що при опроміненні рентгенівськими променями монокристалів CdS із КД міжвузлові атоми  $Cd_i$ , які є більш рухливими, при збудженні кристалічної ґратки, особливо в області спотворених міжатомних зв'язків біля КД, покидають периферійну область кластера, зменшуючи екранування електричного поля негативно заряджених  $V_{Cd}$ , які знаходяться в ядрі КД. При цьому зростає протяжність та напруженість поля просторового заряду оголеного ядра КД, що, у свою чергу, веде до збільшення впливу випадкового електричного поля на просторовий розподіл потенціальної енергії електрона в кристалі і, відповідно, до збільшення  $\Delta_0$  [12], що добре підтверджується нашими експериментальними даними (рис. 1а і б, точка та крива 2). При зберіганні таких зразків (тобто відпали при кімнатній температурі), унаслідок втрати екрануючої дії заряду ядра оболонкою КД, посилюються некомпенсовані кулонівські сили відштовхування між вакансіями в ядрі, і воно втрачає свою стабільність та розпадається на вільні  $V_{Cd}$ , про що свідчить розгоряння люмінесценції з  $\lambda_m \approx 1,03$  мкм, за яку, як відомо, відповідальні  $V_{Cd}$ . Розпад КД веде до зникнення поля просторового заряду кластера, що зумовлює зменшення  $\Delta_0$ . При відпалі радіаційних дефектів, тобто прямуванні системи до більш рівноважного стану, відбувається виділення термічної енергії (ефект Вігнера), що, окрім згаданих вище причин, може прискорити розпаданя КД.

$Cd_i$ , які покидають оболонку КД, утворюють із різними дефектами кристалічної ґратки і неконтрольованими домішками нові дефектні комплекси, осідають на різних стоках (особливо на великомасштабних уключеннях), виходять на поверхню зразка. Очевидно, стоками для  $Cd_i$  після припинення дії рентгенівської радіації можуть бути також ядра КД, які втратили периферійну «атмосферу» з  $Cd_i$ . Достовірність останнього припущення зростає, коли врахувати, що  $Cd_i$  та ядро КД мають протилежний заряд і взаємно притягуються між собою. Експериментальним підтвердженням сказаного може слугувати той факт, що повторне опромінення зразків після тривалого зберігання (1440 год) рентгенівськими променями веде до швидкого наближення кристалу до стану з вихідними параметрами, рис. 1а і б (криві і точки 4 та 5), тобто відбувається зменшення екранування заряду ядер залишкових КД, які повторно захопили  $Cd_i$ , і їхній швидкий розпад.

Низькотемпературний активований рентгенівською радіацією відпал дефектів у нейтронно опромінених CdS супроводжується змінами електричних і фотоелектричних властивостей зразків.

Утрата кластером «атмосфери» з  $Cd_i^{2+}$  під впливом рентгенівської радіації відбувається без зміни їхнього заряду, оскільки міжвузлові атоми, перебуваючи і в КД, і в матриці кристала, є мілкими іонізованими при  $T \approx 300$  К донорами, знаходяться в однаковому зарядовому стані. Тому слід сподіватися, що рентгенівське опромінення зразків мало впливатиме на їхню темнову електропровідність, останнє підтверджується експериментально (рис. 2, область I).



**Рис. 2.** Залежність питомої темної електропровідності від часу ізотемпературного відпалу при  $T \approx 292$  К радіаційних дефектів у нейтронно опромінених монокристалах CdS ( $\Phi \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ) після додаткового опромінення рентгенівськими променями

На кривій відпалу  $\sigma_T$  (рис. 2) можна виділити три ділянки, які, на нашу думку, описуються трьома різними процесами. Ділянка I пов'язана з релаксацією електронної підсистеми кристала, збудженої рентгенівським випромінюванням. Процеси відпалу електропровідності на ділянках II і III можна описати залежністю  $\sigma_T(t)$ , яка виражається формулою:

$$\sigma_T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (3)$$

де  $\sigma_0$  – деякий сталий коефіцієнт, який приймає значення  $\sim 4 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  на ділянці II і  $\sim 10^6 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  на – III;  $\tau$  – час релаксації, рівний  $\tau_1 \approx 1,8 \cdot 10^5 \text{ с}$  (II) і  $\tau_2 \approx 3,5 \cdot 10^6 \text{ с}$  (III).

Щодо ділянки II, то ми вважаємо, що вона може бути пов'язаною з дифузією Cd<sub>i</sub> (після рентгенівського опромінення) на різні стоки. Міжвузлові атоми кадмію (позитивно заряджені катіони), осідаючи на стоках, забирають електрони із зони провідності, зменшуючи значення  $\sigma_T$ , яке в такому випадку пропорційне концентрації  $N$  вільних Cd<sub>i</sub><sup>2+</sup>. Більшість авторів вважає [3], що процеси відпалу дефектів такого характеру описуються кінетикою першого порядку, яку можна апроксимувати простою експоненційною функцією:

$$\frac{dN}{dt} = -KN \quad (4)$$

$$\text{і } K = \alpha D, \quad (5)$$

де  $N$  – концентрація дефектів, або параметр, який залежить від  $N$  у момент часу  $t$ ;  $\alpha$  – сталий коефіцієнт, який визначається геометрією стока;  $D$  – коефіцієнт дифузії. Розв'язком рівняння (4) є:  $N = N_0 \exp(-Kt)$ , або в нашому випадку:  $\sigma_T = \sigma_0 \exp(-Kt)$  (6). Співставляючи формулу (6) із (3), отримаємо:

$$K = \frac{1}{\tau}. \quad (7)$$

Слід відзначити, що формули (4) і, відповідно, (6) справедливі, якщо стоки для дефектів мають необмежену ємність. У нашому випадку таким стоком для Cd<sub>i</sub> можна вважати поверхню зразка (паралелепіеда). Показано [5], що для прямокутного паралелепіеда коефіцієнт  $\alpha$  визначається формулою:

$$\alpha = \pi^2 \left( \frac{1}{A^2} + \frac{1}{B^2} + \frac{1}{C^2} \right), \quad (8)$$

де  $A, B, C$  – довжини ребер паралелепіеда.

Враховуючи наведені вище формули, ми на основі наших експериментальних фактів, використовуючи формули (7) і (5), визначили значення  $D$ , яке виявилось рівним  $D \approx 3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ .

Дослідженню сомодифузії Cd в CdS присвячено декілька робіт. Але у всіх роботах значення енергії активації дифузії виявилось різним і таким, що знаходиться в досить великому інтервалі енергій від  $\sim 0,6$  до  $\sim 2$  еВ [10]. Це пояснюється різними механізмами дифузії, дефектним складом кристала, природою і концентрацією різних домішок тощо. Ми скористалися роботою Вудбері, який для виявлення дифузійних профілів використав методику радіоактивних ізотопів [10]. Він установив, що в області температур від 700 до 1150 °С коефіцієнт сомодифузії Cd в CdS визначається співвідношенням:

$$D = 3 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right). \quad (9)$$

Уважаючи, що формула (9) справедлива для температур, близьких до  $\sim 300$  К, ми для експериментально отриманого значення  $D \approx 3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$  визначили енергію активації дифузії кадмію. Вона виявилася рівною  $E_A \approx 0,56$  еВ. Бойн та ін. [10], проводячи електрофізичні вимірювання на кристалах CdS, оброблених у парах кадмію, зробили висновок, що залежність провідності зразків від

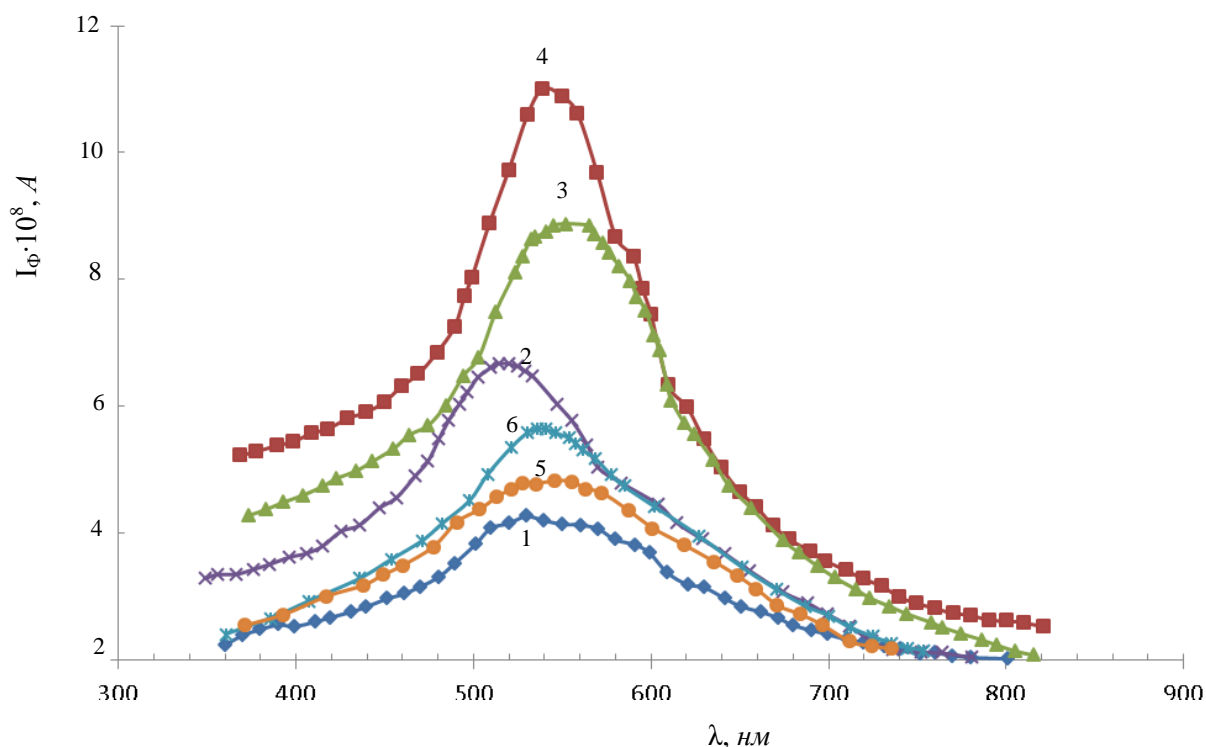
парціального тиску парів Cd можна пояснити, коли вважати, що за зміну  $\sigma_T$  відповідальні міжвузлові атоми кадмію, які діють як двічі заряджені донори. Вони встановили енергію активації самодифузії  $Cd_i^{2+}$ , яка згідно з їхніми даними рівна  $E_A=0,62$  еВ, що близьке до визначеного нами значення  $E_A=0,56$  еВ. Уважають, що велика швидкість дифузії  $Cd_i$  пов'язана з міжвузловим механізмом. Отже, запропоноване нами пояснення механізму відпалу радіаційних дефектів на ділянці II (рис. 2) у нейтронно опромінених монокристалах CdS, активованих рентгенівською радіацією, добре підтверджується розглянутими вище даними за умови міжвузлового переміщення  $Cd_i$  на стоки (поверхню кристала).

Слід відзначити, що стоками для  $Cd_i$ , крім поверхні, можуть бути різні дефекти в об'ємі зразка, а саме дислокації, скупчення дефектів, вакансій або акцепторні домішки, які утворюють із  $Cd_i$  донорно-акцепторні пари (ДА-пари), та ін. Оскільки в середньому відстань до внутрішніх стоків менша, ніж до поверхні, то процес захоплення  $Cd_i$  внутрішніми дефектами буде протікати швидше порівняно з виходом на поверхню зразка. Тому, очевидно, на ділянці I, крім релаксації електронної підсистеми, виникає дифузія  $Cd_i$  до різних внутрішніх стоків, насичуючи їх, що зумовлює складний характер відпалу дефектів на початковій ділянці кривої  $\sigma_T(t)$  (рис. 2).

На ділянці III (рис. 2), очевидно, відбувається дисоціація зарядженого ядра КД і розбігання  $V_{Cd}$ . Повільність відпалу дефектів на цьому етапі можна пояснити невисокою рухливістю вакансій порівняно з рухливістю міжвузлових атомів кристала. Відпал КД на ділянці III супроводжується зменшенням  $\Delta_0$  у формулі (1), що свідчить про послаблення ролі напруженостей випадкових полів просторового заряду КД у формуванні оптичних переходів і добре узгоджується із запропонованою моделлю відпалу – дисоціацією ядер КД.  $V_{Cd}$  у ядрі КД знаходиться в полі електричних зарядів інших близько розміщених вакансій, і її енергетичне положення може відрізнитися від положення вільної вакансії кадмію в матриці зразка. Установлено, що в деяких напівпровідниках, наприклад у кремнії [3], вакансії в КД об'єднуються в комплекси – дивакансії. У рівноважному стані положення  $E_F$  однакове у всіх частинах кристала, але щодо енергетичного рівня  $V_{Cd}$  у ядрі КД і матриці воно буде різним, що визначається різницею потенціалів між ядром КД і матрицею. При розпаді ядра КД змінюється енергетичне положення рівня  $V_{Cd}$  щодо  $E_F$  і, відповідно, її зарядовий стан. Так, відомо, що вільна  $V_{Cd}$  в CdS є подвійним двічі негативно зарядженим акцептором [11]. Тому слід сподіватися, що при дисоціації ядер КД  $V_{Cd}$ , які знаходилися в ядрах, змінюватимуть свій зарядовий стан, наприклад захоплюючи електрони із зони провідності напівпровідника. Ми вважаємо, що саме із цим пов'язане зменшення  $\sigma_T$  на ділянці III кривої відпалу дефектів (рис. 2).

Слід зазначити, що кількість вільних  $V_{Cd}$  у загальному випадку не буде відповідати їхній кількості в КД. Це пояснюється тим, що вільні вакансії є ефективними стоками для різних домішок і дефектів, тому, зв'язуючись із ними, вакансії будуть утворювати різні комплекси дефектів. Центри фотолюмінесценції з  $\lambda_m \approx 720$  нм, за які відповідальні бівакансії ( $V_{Cd}^{2-} V_S^{2+}$ ) в CdS, добре фіксуються в досліджуваних нами кристалах.

При низькотемпературному відпалі нейтронно опромінених кристалів, активованих рентгенівськими променями, спостерігаються зміни фотоелектричних параметрів зразків. На рис. 3. представлено криві спектрального розподілу фотоструму (СРФ) одного з нейтронно опромінених CdS ( $\Phi \approx 3 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup>) після додаткового опромінення рентгенівськими квантами. Як слідує з рисунка (крива 1 і 2), відразу після рентгенівського опромінення відбувається зростання ( $\sim$ у 2 рази) інтенсивності максимуму спектрального розподілу фотоструму з  $\lambda_m \approx 550-580$  нм, яке продовжується протягом місячного зберігання активованого кристала (криві 3, 4). При подальшому відпалі фоточутливість опроміненого зразка зменшується, досягнувши через  $\sim$  3 місяці фоточутливості, яка виникала до опромінення рентгенівськими променями (криві 4–5).



**Рис. 3.** Залежність спектрального розподілу фотоструму при  $T \approx 292$  К монокристала CdS, опроміненого інтегральним потоком швидких нейтронів  $\Phi \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  і додатково опроміненого рентгенівськими променями, від тривалості ізотемпературного відпалу (при кімнатній температурі): 1 – до опромінення рентгенівськими променями; 2 – після опромінення; 3 – через два тижні; 4 – через місяць; 5 – через три місяці; 6 – зразок 5, опромінений рентгенівськими квантами другий раз

Характерною особливістю всіх нейтронно опромінених кристалів є поява широкого домінуючого при  $T \approx 300$  К максимуму домішкової фотопровідності з  $\lambda_m \approx 550\text{--}580$  нм у різних зразках, який зміщений на  $\sim 0,25\text{--}0,34$  еВ у низькоенергетичну область щодо максимуму власної фотопровідності ( $\lambda_m \approx 520\text{--}514$  нм).

Домішкова фотопровідність у згаданій вище області добре проявляється в електронно опромінених ( $E \approx 1,2$  еВ) монокристалах CdS [11], а також у деяких неопромінених зразках сульфїду кадмію. Згідно з літературними даними, за домішкову фотопровідність із  $\lambda_m \approx 580\text{--}600$  нм відповідальна  $V_{Cd}$  в одному зі своїх зарядових станів, або комплекси, до складу яких вона входить. Енергетичне положення таких центрів знаходиться біля краю валентної зони  $E = E_v + (0,32 \text{ еВ})$ . Більше того, автори роботи [13] теоретично показали, що вільна  $V_{Cd}$  в ідеальному кристалі CdS утворює енергетичний рівень із  $E \approx E_v + 0,35$  еВ, що близьке до одержаного нами значення. Тому, враховуючи отримані різними авторами результати, ми вважаємо, що за домішкову фотопровідність із  $\lambda_m \approx 550\text{--}580$  нм відповідальні вільні вакансії кадмію.

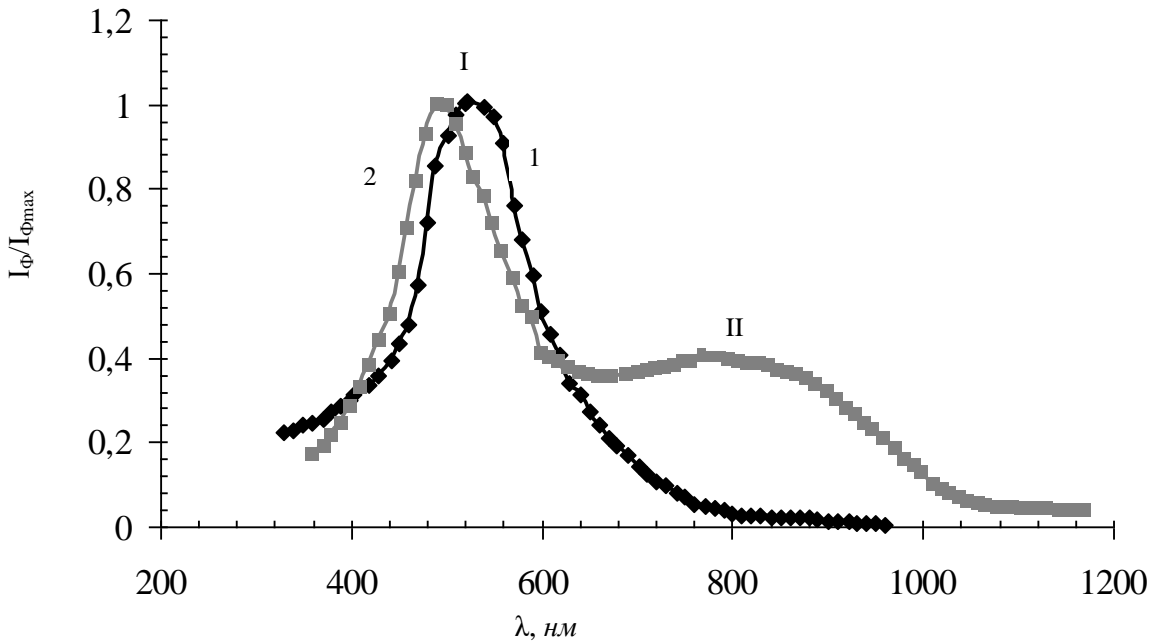
Зростання домішкової фотопровідності після рентгенівського опромінення свідчить про розпад вакансійних ядер КД. Це добре узгоджується із запропонованою нами моделлю, в основі якої лежить утрата кластерами дефектів периферійної атмосфери із  $Cd_i^{2+}$  і прискорення при цьому розпаді ядер. Збагачення кристалічної ґратки  $V_{Cd}$  після розпаду ядер КД узгоджується зі зростанням максимуму фотолюмінесценції з  $\lambda_m \approx 1,03\text{--}1,04$  мкм, за який відповідає катіонна вакансія [10]. Очевидно, поряд зі зростанням концентрації вільних  $V_{Cd}$  у кристалі, які покинули ядро КД при його розпаді, відбувається зворотний процес – їх зменшення за рахунок утворення різних комплексів із дефектами, а також дифузєю  $V_{Cd}$  на різні стоки. На початковій стадії відпалу, коли існує більшість ядер КД, утворених нейтронною радіацією, процес накопичення вільних  $V_{Cd}$  у кристалічній ґратці буде домінувати над процесом їхнього виходу з вільного стану, що зумовлює зростання фоточутливості відпалюваних зразків. Через деякий час ( $\sim 1$  місяць), коли значна кількість ядер КД розпадається, процес зменшення вільних  $V_{Cd}$  за рахунок квазіхімічних реакцій з утворенням комплексів та інших механізмів стає



домінуючим, що проявляється в зменшенні із часом відпалу fotocутливості опромінених зразків, активованих рентгенівською радіацією (оскільки  $V_{Cd}$  відіграють роль очутивлюючих центрів [6], рис. 3).

Як зазначалося вище, частина ядер КД, які не встигли розпастися при відпалі, повторно захоплюють  $Cd_i$ , стабілізуючи свій стан. Додаткове опромінення рентгенівськими квантами таких зразків, які відпалювалися тривалий час, веде до незначного зростання fotocутливості (рис. 3, крива б) за рахунок появи вільних  $V_{Cd}$  унаслідок зменшення екранування залишкових ядер КД міжвузловими атомами  $Cd_i^{+2}$  у полі рентгенівської радіації і їх розпаду КД.

На рис. 4 представлені спектри фотоструму при різних температурах монокристалу CdS, опроміненого нейтронами ( $\Phi \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ), активованого рентгенівськими променями після ізотермічного відпалу впродовж трьох місяців при сталій  $T \approx 300 \text{ K}$ .



**Рис. 4.** Спектральний розподіл фотоструму при  $T=300 \text{ K}$  (1) і  $77 \text{ K}$  (2) опроміненого нейтронами ( $\Phi \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ) монокристалу CdS, активованого рентгенівською радіацією після ізотермічного відпалу тривалістю три місяці при  $T=300 \text{ K}$

Зсув максимуму фотоструму (I) в область більших енергій при зниженні температури зразка практично співпадає з температурною зміною ширини забороненої зони. Основною особливістю опромінених і відпалених зразків є поява при  $T \approx 77 \text{ K}$  широкого розмитого домішкового максимуму фотоструму (II) з  $\lambda_m \approx 800 \text{ нм}$  протяжністю від  $\sim 700 \text{ нм}$  до  $1000 \text{ нм}$ , якому відповідає інтервал енергії  $\sim 1,2\text{--}1,8 \text{ eV}$ . У неопромінених, а також в опромінених швидкими електронами ( $E \approx 1\text{--}2 \text{ MeV}$ ) монокристалах CdS [11], у яких існують тільки точкові дефекти, подібна смуга фотопровідності не спостерігалася. Тому можна вважати відповідальними за домішкову фотопровідність у нейтронно опромінених і відпалених після активації рентгенівськими променями зразках комплекси дефектів, до складу яких уходять  $V_{Cd}$ , що дифундували в кристалічну ґратку з ядра КД при його розпаді або преципітати (скупчення  $Cd_i$ ), які залишилися в ґратці після розпаду КД. Відомо, що такі преципітати створюють у CdS енергетичні рівні з  $E \approx E_C - 1 \text{ eV}$ . На жаль, на основі наявних у нас експериментальних результатів неможливо більш точно деталізувати природу дефектів, які зумовлюють домішкову фотопровідність в області II.

**Висновки.** Отже, стабільні при кімнатній температурі кластери дефектів у нейтронно опромінених кристалах CdS можна перевести в нестабільний стан, який характеризується їхнім прискореним відпалом, опромінивши зразки квантами рентгенівських променів.

Запропонована несуперечлива модель процесів рентгеностимульованого відпалу дефектів, згідно з якою під дією квантів рентгенівських променів відбувається розсмоктування екрануючої атмосфери з  $Cd_i^{2+}$  навколо ядра кластера. Унаслідок зменшення екранування негативно зарядженого ядра позитивними іонами  $Cd_i^{2+}$  виникає (за рахунок енергії кулонівської взаємодії між однойменно зарядженими  $V_{Cd}$  в ядрі) їхнє розбігання, що веде до відпалу КД.

Список використаної літератури

1. Винецкий В. Л. Радиационная физика полупроводников / В. Л. Винецкий, Г. А. Холодарь. – К. : Наук. думка, 1979. – 336 с.
2. Давидюк Г. Є. Вплив опромінення частинками підпорогової енергії на оптичні та фотоелектричні параметри спеціально нелегованих і легованих різними домішками монокристалів сульфїду кадмію / Г. Є. Давидюк, Г. Л. Мирончук. – Луцьк : РВВ «Вежа» ВНУ ім. Лесі Українки. – 2009. – 128 с.
3. Голанд А. Кинетика отжига и теория скоростей / А. Голанд // Точечные дефекты в твердых телах / под ред. Б. И. Болтака и др. – М. : Мир, 1979.
4. Давидюк Г. Е. Особенности электропроводимости облученных большими дозами нейтронов монокристаллов сульфида кадмия / Г. Е. Давидюк, Н. С. Богданюк // Изв. вузов СССР. Физика. – 1984. – № 2. – С. 19–23.
5. Дамаск А. Точечные дефекты в металлах / А. Дамаск, Дж. Динс. – М. : Мир, 1966. – 291 с.
6. Лашкарев В. Е. Неравновесные процессы в фотопроводниках / В. Е. Лашкарев, А. В. Любченко, М. К. Шейнкман. – К. : Наук. думка, 1981. – 264 с.
7. 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, А. П. Галушка, В. С. Манжара, Н. С. Богданюк // Изв. вузов СССР. Физика. – 1980. – № 7. – С. 37–41.
8. Особенности механизма дефектообразования в монокристаллах CdS при облучении большими дозами быстрых реакторных нейтронов / Г. Є. Давидюк, А. Г. Кевшин, В. В. Божко, В. В. Галян // ФТП. – 2009. – № 43 (11). – С. 1441–1495.
9. Фиалковская О. В. Влияние радиационного облучения на инфракрасный спектр поглощения монокристаллов сернистого кадмия / О. В. Фиалковская // Радиационная физика неметаллических кристаллов / под ред. И. Д. Конозенко и др. – Киев : Наук. думка, 1967.
10. Физика и химия соединений  $A^{IV}B^{VI}$  / под ред. С. А. Медведева. – М. : Мир, 1970. – 624 с.
11. Фотопроводимость облученных электронами нелегированных и легированных медью монокристаллов CdS / Г. Е. Давидюк, Н. С. Богданюк, В. Т. Мак, В. В. Божко // Фотоэлектроника. 1990. – № 3. – С. 7–12.
12. Электронная теория неупорядоченных полупроводников / [В. Л. Бонч-Бруевич, Н. П. Звягин, Р. Кайпер и др.]. – М. : Наука, 1981. – 383 с.
13. Tchakpele K. Study of ideal vacancies in CdS and CdSe in the wurtzite structure: Proc. 16 Int Conf. Phys. / K. Tchakpele, J. P. Albert, C. Cout // Semiconductors, Montpellier, 6–10 Sept., 1982. Phys. Sca. – 1983, BS 117–118. – Pt. 1. – P. 200–202.

Стаття надійшла до редколегії  
08.10.2012 р.