

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ

Д. На правах рукопису

Давидюк Георгій Євлампійович

**Електричні і оптичні
властивості монокристалів
сульфіду кадмію з дефектами
радіаційного походження**

01.04.10 — фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Київ 1995

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00755762 (W)

Національна академія наук України
Інститут фізики напівпровідників

На правах рукопису

Давидюк Георгій Євlampійович

Електричні і оптичні
властивості монокристалів
сульфіду кадмію з дефектами
радіаційного походження

01.04.10 - фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Київ 1995

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті ядерних досліджень НАН України (м.Київ) і на кафедрі фізики Волинського університету (м.Луцьк).

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
професор Литовченко П. Г.,
доктор фізико-математичних наук,
професор Єрмолович І. Б.,
доктор фізико-математичних наук,
Шаховцов В. І.

Провідна організація: Чернівецький державний університет

Захист відбудеться "29" вересня 1995 р. о 14¹⁵ годині
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д50.001 при Інституті
фізики напівпровідників НАН України за адресою: 252650 МСП,
Київ 28, проспект Науки, 45.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Інституту фізики
напівпровідників НАН України.

Автореферат розісланий "5" липня 1995 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

ІШЕНКО С.С.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність теми.

Халькогенідні напівпровідникові сполуки групи A_2B_6 внаслідок сукупності ряду властивостей, таких як велика ширина забороненої зони, велика ймовірність випромінювальної рекомбінації, висока фоточутливість, тощо, знайшли широке використання як матеріали, на основі яких виготовляють різні елементи сучасної електроніки, оптоелектроніки, нелінійної оптики. Вони входять як головні компоненти в промислові кристалофосфори.

Однією з основних проблем сучасної фізики твердого тіла є пошук ефективних засобів ціленаправленого управління властивостями напівпровідників. Розв'язання цієї проблеми, крім всебічного дослідження фундаментальних фізичних властивостей кристалів, включає також вивчення їх дефектної структури.

Одержання заданого дефектно-домішкового складу, як правило, реалізується шляхом цілеспрямованого легування або зміни стехіометрії кристалів в процесі високотемпературної термообробки. Інтерпретація природи дефектно-домішкових центрів в таких матеріалах зустрічає ряд труднощів, пов'язаних, головним чином, з високою активністю неконтрольованих реакцій між дефектами і залишковими домішками. Особливо це стосується напівпровідників групи A_2B_6 , технологія вирощування яких ще не дозволяє одержувати структурнодосконалі кристали з достовірним ступенем чистоти.

Такі недоліки в значній мірі відсутні при радіаційному методі введення дефектів, оскільки при температурах опромінення $T < 300\text{K}$ рухливості більшості неконтрольованих домішок і дефектів решітки в сполуках A_2B_6 невисокі. Тому методи радіаційної фізики широкозонних напівпровідників, які дозволяють створювати в кристалах дефекти певного типу в строго контрольованих умовах опромінення, є високоефективними і актуальними.

Системне дослідження радіаційних дефектів в бінарних сполуках A_2B_6 почалося набагато пізніше, ніж в елементарних напівпровідниках, і з меншою результативністю. Це частково обумовлене тим, що для більшості матеріалів даного типу застосування методу ЕПР обмежується малим часом спін-решіткової релаксації. При цьому найбільш ефективними є комплексні

дослідження якомога більшої кількості фізичних параметрів згадка як до, так і після його опромінення, що реалізується в нашій роботі.

Ідентифікація методом ЕПР первинних радіаційних дефектів в сполуках ZnO , BeO , ZnS , ZnSe , CdS , які відрізняються між собою широким спектром фізичних параметрів, показала, що структура власних точкових дефектів в цих матеріалах дуже подібна.

Тому в багатьох випадках при дослідженні радіаційних дефектів в бінарних напівпровідниках A_2B_6 як модельний матеріал, в силу відомих його особливостей, використовується CdS , який також був об'єктом досліджень в нашій роботі.

Незважаючи на значну кількість робіт, присвячених радіаційним дефектам в монокристалах сульфід кадмію, повної картини процесу радіаційного дефектоутворення в цих напівпровідниках не існує.

В більшості випадків дослідження радіаційних дефектів в сполуках A_2B_6 проводилися після опромінення їх порівняно невеликими дозами γ - і електронної радіації ($\Phi < 10^{17} \text{ см}^{-2}$), при яких концентрація введених дефектів мало відрізнялася від концентрації неконтрольованих домішок. Очевидно, саме цим можна пояснити розбіжності, які існують в літературі щодо інтерпретації фізико-хімічної природи радіаційних пошкоджень в цих матеріалах.

Практично недослідженими залишаються питання стабільності радіаційних дефектів в CdS -монокристалах в області кімнатної і більш високих температур, які є робочими для приладів, виготовлених на основі даних напівпровідників.

Не вивченою залишається проблема взаємодії радіаційних дефектів з легуючими домішками в халькогенідних сполуках, від характеру якої залежать основні властивості опромінених легованих кристалів. Невідомі також роботи, в яких досліджувалася б роль областей розупорядкування (ОР), що виникають в процесі каскадних зміщень атомів решітки бінарних сполук A_2B_6 при опроміненні їх важкими частинками.

Актуальною була і залишається проблема макронеоднорідностей в напівпровідниках. Разом з тим, невідомі роботи, в яких досліджувалася б природа різних макронеоднорідностей технологічного походження і вплив на ці неоднорідності радіації в бінарних сполуках A_2B_6 .

Тому наші дослідження радіаційних дефектів в монокристалах CdS -модельному напівпровіднику для широкозонних бінарних

халькогенідних сполук - є актуальним і доцільним як в науковому, так і в практичному аспектах.

Метою роботи було встановлення на базі експериментальних досліджень механізмів дефектоутворення при високотемпературному опроміненні ($T=300\text{K}$) CdS-монокристалів γ - квантами, електронами різних енергій (1-2 і 10MeB), протонами і швидкими реакторними нейтронами, створення моделей радіаційних пошкоджень і вивчення їх впливу на фізичні властивості досліджуваних матеріалів.

У відповідності з поставленою метою в роботі проводилось:

1. Експериментальне дослідження параметрів центрів радіаційного походження.

2. Встановлення ролі атомів міді, які належать до активних домішок в CdS-монокристалах і часто присутні в цих матеріалах як неконтрольовані, в процесах радіаційного дефектоутворення.

3. Дослідження температурної стабільності радіаційних пошкоджень і їх перебудови при високотемпературному відпалі ($T>300\text{ K}$) опромінених CdS і CdS:Cu - монокристалів.

4. Вивчення природи радіаційних дефектів і їх впливу на фізичні властивості монокристалів сульфід кадмію, опромінених протонами ($E=46\text{MeB}$) і швидкими реакторними нейтронами.

5. Експериментальне дослідження особливостей процесу дефектоутворення в CdS- монокристалах при їх опроміненні в залежності від початкового дефектного стану.

6. Вивчення природи макронеоднорідностей технологічного походження в CdS - монокристалах і впливу на ці неоднорідності γ - і нейтронної радіації.

Комплексність досліджень забезпечувалася рядом експериментальних методик, які базувалися на вимірюванні мікротвердості, часу життя нерівноважних носіїв заряду, ефекти Холла, дослідженні електричних, фотоелектричних, магнітних властивостей, фотолюмінесценції, її поляризаційних характеристик, спектрів збудження, спектрів відбивання і поглинання світла.

Контроль за розподілом макронеоднорідностей здійснювався за допомогою зондових вимірювань. Структурна досконалість і концентрація неконтрольованих домішок оцінювались на основі рентгеноструктурного і маспектроскопічного аналізу.

В роботі використовувалися, в основному, великі дози

опромінення ($\Phi > 10^{17} \text{см}^{-2}$), що дозволяло створювати власну концентрацію дефектів решітки значно більшою за концентрацію неконтрольованих домішок та вихідних дефектів зразка.

Достовірність одержаних результатів забезпечувалась комплексним характером досліджень на основі добре апробованих сучасних методик, з використанням в окремих випадках спектроскопії високої роздільної здатності при гелієвих температурах, машинною обробкою експериментальних даних і математичною обґрунтованістю оцінки похибок вимірювань, доброю відтворюваністю результатів і їх співпаданням в незалежних експериментах.

Наукова новизна роботи.

1. Вперше було показано, що при великих дозах електронного опромінення $\Phi > 10^{18} \text{ел/см}^2$, коли домінуючими дефектами стають радіаційні дефекти, рівень Фермі (E_F) в різних монокристалах CdS виходить на граничне положення, яке рівне $E_F = E_c - (0,77 \pm 0,02) \text{eV}$.

2. Вивчено вплив домішки міді на процеси дефектоутворення при опроміненні сульфиду кадмію електронами і швидкими реакторними нейтронами. Створені несуперечливі моделі радіаційних пошкоджень в цих напівпровідниках, в тому числі і такі, які включають атоми міді.

3. Вперше проведено аналіз високотемпературних стадій відпалу ($T > 300 \text{K}$) радіаційних дефектів в опроміненних електронами і швидкими реакторними нейтронами CdS - монокристалах. Визначені стадії і енергії активації відпалу. Створена модель механізмів високотемпературного відпалу радіаційних дефектів в монокристалах CdS.

4. Показано, що електронне опромінення невеликими дозами ($E = 1,2 \text{MeV}$, $\Phi = 10^{16} \text{ел/см}^2$) CdS - монокристалів, які мають в решітці нестехіометричний кадмій, веде до покращення його стехіометричного складу.

5. Вперше на основі аналізу широкого спектру параметрів CdS - монокристалів, опроміненних швидкими реакторними нейтронами, доведено факт існування в цих матеріалах областей розпорядкування. Аналізується модель ОР, на основі якої в рамках теорії протікання пояснено особливості електропровідності в опроміненних монокристалах CdS і визначені основні параметри

ОР в цих матеріалах.

6. Відкрито ефект насичення дефектів при опроміненні монокристалів CdS великими дозами нейтронів ($\Phi > 3 \cdot 10^{18}$ н/см²).

7. Вперше проведено всебічний аналіз макронеоднорідностей технологічного походження в CdS- монокристалах, встановлено їх природу і досліджено вплив на їх розподіл електронної і нейтронної радіації.

Практична цінність роботи полягає в такому:

1. Експериментально обгрунтовано метод підвищення радіаційної стійкості спеціально нелегованих і легованих міддю зразків CdS, пов'язаний з встановленням граничного положення рівня Фермі в кристалах з домінуючою концентрацією радіаційних дефектів.

2. Встановлення факту насичення концентрації дефектів при великих дозах нейтронного опромінення CdS-монокристалів ($\Phi > 3 \cdot 10^{18}$ н/см²) відкриває перспективу використання його в якості радіаційно стійкого матеріалу для виготовлення датчиків даного виду радіації.

3. Велика енергія активації темної електропровідності $E = 1$ eV в опроміненних швидкими нейтронами CdS - монокристалах ($\Phi > 10^{18}$ н/см²) може бути основою для розробки на базі даного матеріалу чутливих терморезисторів в області $T < 300$ K, в якій радіаційні дефекти термостабільні.

4. Висока чутливість інтенсивностей і параметрів зеленої, червоної люмінесценції в CdS і CdS:Cu - монокристалах до дози і виду опромінення, а також до відпалу опромінених кристалів відкриває широкі можливості радіаційного управління люмінесцентним спектром кристалофосфорів, виготовлених на основі CdS.

5. Зменшення макронеоднорідностей технологічного походження в CdS - монокристалах при нейтронному опроміненні ($\Phi > 10^{18}$ н/см²) і відпалі опромінених зразків ($t = 400^\circ$ C) відкриває новий спосіб одержання однорідних, високофоточутливих монокристалів великих розмірів.

Практичну значимість може мати факт покращення структури сильно дефектних і нестехіометричних у вихідному стані CdS-монокристалів після їх γ - і електронного опромінення.

6. Одержані в роботі результати можуть виявитися корисними в

інтерпретації основних механізмів радіаційного дефектоутворення і моделей радіаційних пошкоджень в інших бінарних халькогенідних сполуках A_2B_6 .

Положення, що виносяться на захист:

1. Відповідальними за граничне положення рівня Фермі ($E_F = E_c - (0,77 \pm 0,02) \text{ eV}$) в монокристалах сульфиду кадмію, опромінених великими дозами швидких електронів ($\Phi > 10^{18} \text{ н/см}^2$), є пари Френкеля в підрешітці кадмію (ПФ).

2. Комплексація первинних точкових дефектів в підрешітці кадмію, введених γ - і електронною радіацією в монокристалах CdS, веде до утворення швидких центрів рекомбінації. За ізотропні центри зеленої люмінесценції відповідальні міжвузлові атоми сірки.

3. Відпал дефектів в γ - і електронно опромінених кристалах відбувається в декілька стадій:

а) стадія відпалу при $t = 100^\circ\text{C}$ обумовлена "анігіляцією" пар Френкеля в підрешітці кадмію;

б) при $t > 100^\circ\text{C}$ відбувається відпал дефектів в підрешітці сірки, який супроводжується перетворенням ізотропних центрів 3-люмінесценції в анізотропні складні комплекси, відповідальні за нові смуги крайового випромінювання.

4. Механізми взаємодії атомів міді з радіаційними дефектами в монокристалах CdS:Cu, опромінених легкими і важкими частинками, в результаті яких утворюються швидкі і повільні центри рекомбітації, перебувають існуючі і виникають нові комплекси дефектів, відповідальні за центри люмінесценції з $\lambda_{\text{м}} = 0,720 \text{ мкм}$, $\lambda_{\text{м}} = 0,808 \text{ мкм}$, $\lambda_{\text{м}} = 1,03 \text{ мкм}$ і $\lambda_{\text{м}} = 1,6-2,0 \text{ мкм}$.

5. Відповідальними за утворення "хвостів" густини станів, які примикають до країв дозволених зон, за зміщення в довгохвильову область і збільшення напівширини різних смуг люмінесценції, а також за появу залишкової провідності і ін. є області розупорядкування, які виникають в CdS- монокристалах при опроміненні їх швидкими реакторними нейтронами або протонами з $E = 46 \text{ MeV}$.

6. Відпал і перебудова областей розупорядкування відбувається в дві стадії: до $180^\circ-200^\circ\text{C}$ відпалюються точкові дефекти, при більш високих температурах (до $400^\circ-450^\circ\text{C}$) відбувається розпад областей розупорядкування і збагачення решітки CdS вакансіями сірки і

кадмію.

7. Зменшення швидкості введення дефектів при опроміненні CdS -монокристалів великими дозами реакторних нейтронів обумовлене зростанням ролі відпаду дефектів, поряд з їх утворенням при великій концентрації областей розупорядкування, які перекриваються.

8. Відповідальними за макронеоднорідності технологічного походження в CdS- монокристалах є мілкі електронні пастки і швидкі центри рекомбінації. Неоднорідності першого типу під впливом γ -радіації зростають, другого - зменшуються. Нейтронне опромінення великими дозами веде до зменшення неоднорідностей любого виду.

Апробація роботи.

Основні результати, представлені в дисертації, доповідались на: республіканській нараді "Оптичні і електричні властивості широкозонних напівпровідників" (Київ, 1972р.), III Всесоюзній нараді "Проблеми фізики сполук A_2B_6 " (Вільнюс, 1972р.), Всесоюзному симпозиумі з радіаційних дефектів в напівпровідниках (Мінськ, 1972р.), II Каїрській конференції з фізики твердого тіла (Каїр, 1973р.), IV всесоюзній нараді "Фізика, хімія і технічне використання напівпровідників A_2B_6 " (Одеса, 1976р.), міжнародній конференції з радіаційних ефектів в напівпровідниках (Югославія, Дубровнік, 1976р.), республіканській нараді "Радіаційні пошкодження в твердих тілах" (Київ, 1977р.), всесоюзній конференції "Радіаційні ефекти в твердих тілах" (Ашхабад, 1977р.), III всесоюзній нараді "Дефекти структури в напівпровідниках" (Новосибірськ, 1978р.), всесоюзному семінарі "Радіаційні ефекти в напівпровідникових приладах" (Баку, 1980р.), Республіканському семінарі "Впровадження у виробництво досягнень науки в області прикладної спектроскопії" (Луцьк, 1984р.), щорічних наукових конференціях професорсько-викладацького складу Волинського університету, першій Міжнародній науково-технічній конференції з фізики халькогенідних напівпровідників (Чернівці, 1994р.), науковому семінарі сектора фотоелектричних явищ в напівпровідниках інституту фізики напівпровідників НАН України (1994р.), науковому семінарі сектора фізики твердого тіла інституту ядерних досліджень НАН України (1994р.).

Публікації. Основний матеріал дисертації відображений в 50 наукових працях та авторському свідоцтві.

Особистий внесок автора. В роботі узагальнені результати досліджень, виконаних автором та співробітниками його наукової групи. В спільних роботах, що увійшли в дисертацію, автору належить ініціатива у постановці задач, виборі напрямків досліджень, безпосередня участь в їх виконанні, гловідна роль в обробці та інтерпретації одержаних результатів.

Структура та обсяг роботи.

Дисертація складається з вступу, шести розділів та висновків, містить 360 сторінок машинописного тексту, в тому числі 80 рисунків, 9 таблиць і бібліографію з 422 назв.

Зміст роботи.

У вступі обгрунтовано актуальність теми дослідження, сформульовані мета та задачі роботи, а також основні положення, які виносяться на захист, висвітлено наукове і практичне значення дисертації.

Перший розділ присвячений короткому чисвітленню основних проблем, зв'язаних з процесами утворення радіаційних дефектів і їх впливом на фізичні властивості кристалофосфорів A_2B_6 взагалі і CdS -монокристалів зокрема.

На основі розрахунків втрат енергії γ -променів Co^{60} і швидких електронів ($E=1,2MeV$) в CdS -монокристалах робляться висновки про механізми дефектоутворення в цих напівпровідниках.

Приведено результати по вивченню впливу підпорогових факторів (лазерної радіації) на дефектну структуру опромінених електронами ($E=1,2MeV$, $\Phi=2 \cdot 10^{17}$ ел./ cm^2) монокристалів CdS . Показано, що освітлення тонких кристалів імпульсами рубінового лазера (з густиною потужності в кожному імпульсі $(5-7) \cdot 10^7$ Вт/ cm^2 і тривалістю імпульса $t=20нс$) веде до відпалу радіаційних дефектів по схемі, тотожній з термічним відпадом.

Другий короткий розділ присвячений деяким питанням методики і техніки фізичного експерименту, загальній характеристиці досліджуваних зразків, методам контролю вихідних параметрів кристалів. Приводиться розрахунок оптимальної товщини кристалу

CdS, при якій можна вважати введення дефектів рівномірним по всьому об'ємі при опроміненні електронами з енергією $E=(1-2)\text{MeV}$.

В третьому розділі представлені результати дослідження радіаційних дефектів, утворених в спеціально не легованих монокристалах сульфіду кадмію під дією γ - і електронного опромінення. Вимірювання холлівської рухливості електронів в CdS-монокристалах показало, що її зменшення стає помітним після опромінення великими дозами квантів і електронів ($\Phi > 10^{19}\text{кв./см}^2$, $\Phi > 10^{17}\text{ел./см}^2$) і лише в області низьких температур ($T < 250\text{K}$), при цьому експериментальна крива найкраще співпадає з теоретичною, якщо вважати, що розсіювання електронів відбувається на точкових двошарядних центрах ($N = 2 \cdot 10^{16}\text{см}^{-3}$, при $\Phi = 5 \cdot 10^{19}\text{кв./см}^2$), якими можуть бути міжвузлові атоми ($\text{Cd}_{\text{I}}^{2+}$). Оцінені швидкості введення заряджених розсіюючих центрів. Вони виявилися рівними $4 \cdot 10^{-4}\text{кв.}^{-1}\text{см}^{-1}$ і $1,8 \cdot 10^{-3}\text{ел.}^{-1}\text{см}^{-1}$ при γ - і електронному опроміненні відповідно, що узгоджується з теоретичними розрахунками, проведеними з використанням відомих в літературі перерізів утворення первинних точкових дефектів в CdS-монокристалах.

На основі дослідження спектрів термостимульованої провідності (ТСП), температурної залежності темнкової провідності і спектрального розподілу фотопровідності (СРФ) було встановлено, що при γ - і електронному опроміненні вводяться електронні пастки з $E_c-(0,44 \pm 0,02)\text{eV}$, $E_c-(0,52 \pm 0,02)\text{eV}$, $E_c-(0,8 \pm 0,1)\text{eV}$ і глибокі діркові центри з $E_v+(0,32 \pm 0,02)\text{eV}$. Мала концентрація дефектів, відповідальних за пастки з $E_c-0,44\text{eV}$ і $E_c-0,52\text{eV}$ ($N < 10^{14}\text{см}^{-3}$, при $\Phi = 2 \cdot 10^{16}\text{ел./см}^2$) свідчить, що вони не можуть бути первинними точковими дефектами, утвореними радіацією. На основі порівняння енергії іонізації радіаційних дефектів в CdS-монокристалах з енергетичним спектром дефектів в зразках, відпалених в різних атмосферах, а також на основі аналізу залежності швидкості введення дефектів від енергії γ -квантів (Co^{60} , Cs^{137}), енергії електронів $(1-1,8)\text{MeV}$ робиться висновок відносно природи дефектів, відповідальних за пастки. Зокрема за центри з $E_c-0,8\text{eV}$, швидкість введення яких на ~ 2 порядки вища швидкості введення інших дефектів, відповідальні прості точкові дефекти в підрешиці кадмію, ці ж дефекти визначають температурну залежність темнкової провідності опромінених зразків. При збільшенні дози γ -квантів

Со⁶⁰ і електронів з $E=1,2\text{MeV}$ рівень Фермі у всіх досліджуваних зразках, незалежно від його вихідного положення ($E_f=E_c-(0,4\pm0,85)\text{eV}$) прямує до граничного значення $E_f=E_c-(0,77\pm0,02)\text{eV}$ (при $T=290\text{K}$) і займає його при дозах $\Phi>10^{18}\text{ел./см}^2$. Показано, що граничне положення рівня Фермі в опромінених зразках, коли домінуючу роль починають грати радіаційні дефекти, визначається енергетичним спектром ПФ в кадмієвій підрешітці.

Дослідження дозових залежностей інтенсивностей різних смуг люмінесценції в багатьох спеціально не легованих CdS - монокристалах при опроміненні γ -квантами і електронами з $E=1,2\text{MeV}$ показало, що червона (Ч, $\lambda_m=720\text{nm}$) і інфрачервона (ІЧ-1, $\lambda_m=1,03\text{мкм}$) смуги люмінесценції чутливі до вихідного дефектно-домішкового стану зразків. В найбільш досконалих і чистих кристалах вони практично не змінюються при опроміненні. В менш чистих зразках, вирощених з люмінофорних порошоків із значним фоном неконтрольованих домішок і дефектів, а також в зразках, попередньо опромінених нейтронами, смуга люмінесценції з $\lambda_m=1,03\text{мкм}$ після γ - і електронного опромінення помітно зростала. Незначна зміна інтенсивності ІЧ-1 -люмінесценції в найбільш досконалих і чистих зразках при їх опроміненні пояснюється утворенням зв'язаних пар Френкеля в підрешітці кадмію, що зменшує концентрацію вільних V_{Cd} , відповідальних за цю люмінесценцію [1]. Зростання інтенсивності цієї ж люмінесценції при опроміненні менш досконалих і дефектних кристалів обумовлене виходом частини Cd на різні стоки, якими є дефекти структури (особливо кластери дефектів в нейтронно опромінених зразках), що веде до зростання концентрації вільних радіаційно утворених V_{Cd} .

Лінійність дозової залежності інтенсивності З - люмінесценції з $\lambda_m=514\text{nm}$ (при дозах, $\Phi<10^{17}\text{ел./см}^2$), найбільша швидкість введення центрів, відповідальних за цю люмінесценцію, яка однакова як в чистих, так і в легованих Cu зразках, свідчать, що за ці центри люмінесценції відповідальні прості точкові дефекти, утворені електронною радіацією в підрешітці сірки (міжвузлові атоми сірки (S_i) або розподілені ПФ). Дані висновки підтверджуються вимірюваннями спектрів збудження і поляризаційних характеристик З-люмінесценції.

Дослідження спектрів екситонної люмінесценції при $T=4,2\text{K}$ показало, що при електронному опроміненні вводяться нейтральні (Cd) і іонізовані донори, а також нейтральні акцептори, зв'язані з S_{I} , швидкість введення яких в $\sim 1,8$ рази більша від швидкості введення нейтральних донорів. При γ - і електронному опроміненні CdS -монокристалів утворюються швидкі безвипромінювальні центри рекомбінації (S - центри), які при великих дозах $\Phi > 10^{17} \text{ел./см}^2$ зменшують фоточутливість зразків і ведуть до гашення інтенсивностей всіх смуг люмінесценції. Розраховуючи концентрацію S-центрів (по формулах, представлених в [2]), яка необхідна для гашення 3-люмінесценції, найбільш інтенсивної в опроміненних кристалах при 77K, було показано, що вона повинна бути не меншою концентрації 3-центрів. Оскільки при електронному опроміненні з $E=1,2\text{MeV}$ перерізи утворення ПФ в обох підрешітках CdS -монокристалів приблизно оданкові, то найбільш ймовірно слід вважати, що роль S-центрів виконують зв'язані ПФ, утворені радіацією в підрешітці кадмію. Вперше на існування зв'язаних ПФ в підрешітці кадмію, які зменшують фоточутливість зразків, вказувалося в роботі [3].

Дослідження високотемпературного відпаду дефектів ($T > 300\text{K}$) в γ - і електронно опроміненних кристалах показало, що існує невелика стадія відпаду при 60°C , але в основному, дефекти відпалюються при $t > 80^\circ\text{C}$. Причому при температурах, близьких до 100°C , кінетика відпаду описується рівнянням:

$$1/N - 1/N_0 = kt, \quad (1)$$

де k - сталий коефіцієнт, t - час ізотермічного відпаду. Рівняння даного типу характерні для бімолекулярних реакцій, які можуть протікати між компонентами ПФ при їх відпалі. Крім того, при відпалі дефектів на даній стадії зменшується темнова концентрація електронів, зростає фоточутливість зразка, рухливість електронів і відпалюються глибокі електронні пастки з $E_c - 0,8 \text{ eV}$. Все це добре узгоджується з відпадом центрів швидкої рекомбінації, за які, згідно нашої моделі, відповідають зв'язані ПФ в підрешітці кадмію. Використовуючи метод перерізів, була визначена енергія активації відпаду S-центрів рекомбінації, вона виявилася рівною $E = (0,75 \pm 0,05) \text{ eV}$.

Відпал дефектів, відповідальних за електронну пастку з

$E_a = 0,44 \text{ eV}$, описується кінетикою першого порядку з енергією активації $E = (1,2 \pm 0,15) \text{ eV}$, що є характерним для розпаду комплексів дефектів.

При температурах відпалу $t > 120^\circ\text{C}$ відбувається складна перебудова центрів 3-люмінесценції. При цьому кінетика відпалу носить складний характер і, очевидно, обумовлена широким спектром реакцій між дефектами різних типів. Дослідження поляризаційних характеристик спектрів люмінесценції і її збудження, а також використання аналізу складних спектрів за методом Аленцева-Фока показало, що поряд із зменшенням концентрації ізоотропних 3-центрів з $\lambda_m = 514 \text{ nm}$ відбувається складна перебудова їх в анізотропні, термостабільні центри з $\lambda_m = 522 \text{ nm}$. Запропонована модель даних центрів люмінесценції і механізм їх утворення. За люмінесценцію з $\lambda_m = 522 \text{ nm}$ відповідають трімери, які утворюються при взаємодії ПФ в підрешітці сірки з Cd , що покидають при $t > 120^\circ\text{C}$ різні стоки. Підтвердженням правильності запропонованої моделі є поява центрів люмінесценції з практично тотожними параметрами при електронному опроміненні низькоомних нестехіометричних кристалів з великою вихідною концентрацією Cd_i .

Поряд з перебудовою 3-центрів люмінесценції при відпалі опромінених зразків розгоряється нова, відкрита нами вперше в нелегованих кристалах, смуга люмінесценції з $\lambda_m = 537 \text{ nm}$, яка досягає максимальної інтенсивності після відпалу при $t = 150^\circ\text{C}$. Центри, відповідальні за цю люмінесценцію, повністю відпалюються при $t = 200^\circ - 220^\circ\text{C}$. Радіаційні дефекти з подібною поведінкою були відкриті в опромінених електронами монокристалах ZnSe [4]. Запропонована модель центра люмінесценції з $\lambda_m = 537 \text{ nm}$, за який відповідає комплекс, що складається з V_{Cd} і неконтрольованого донора.

При опроміненні низькоомних нестехіометричних $\text{CdS}:\text{Cd}$ -монокристалів невеликими дозами γ -квантів Co^{60} або електронів ($\Phi < 10^{17} \text{ ел./см}^2$) підтверджено факт радіаційно стимульованої дифузії Cd_i , внаслідок якої відбувається наближення зразків до більш стехіометричного стану.

Більшість точкових дефектів, утворених γ -і електронною радіацією в CdS -монокристалах, відпалюється до температур $200^\circ - 250^\circ\text{C}$.

Ми не змогли виявити, навіть при самих великих дозах γ - і електронного опромінення ($5 \cdot 10^{19}$ кв./см² і $5 \cdot 10^{18}$ ел./см²), зміни коефіцієнта поглинання на краю смуги власного поглинання (КП) і зміни енергетичного положення екситонних спектрів відбивання, що можна інтерпретувати як відсутність утворення скупчень дефектів при рівномірному опроміненні спеціально леггованих CdS-монокристалів γ -квантами Co^{60} і електронами з $E=1,2\text{MeV}$.

Опромінення CdS-монокристалів з $E=10\text{MeV}$ ($\Phi=4 \cdot 10^{16}$ ел./см²) веде до сильного зростання і зміни форми спектрів оптичного гашення фотопровідності (ОГФ), тоді як $1,2\text{MeV}$ опромінення таких же самих зразків значно більшими дозами ($\Phi > 10^{17}$ ел./см²) мало впливає на спектр ОГФ (внаслідок малої концентрації вільних V_{Cd}). Сильне зростання інтенсивності, втрата селективності, розширення спектральної області ОГФ при 10MeV опроміненні досліджуваних зразків пояснюється утворенням кластерів дефектів з декількох вакансій, які відповідають за акцепторні центри з широким енергетичним спектром в нижній половині забороненої зони. Підтвердженням правильності даної моделі радіаційних дефектів є розмиття і зсув КП в довгохвильову область після опромінення зразків електронами з $E=10\text{MeV}$, що свідчить про утворення скупчень дефектів, електричне поля яких викривляє краї зон і веде до утворення "хвостів" густини станів, відповідальних за додаткове поглинання на краю смуги власного поглинання.

В четвертому розділі висвітлені результати дослідження радіаційних дефектів в леггованих міддю монокристалах сульфіду кадмію. Показано, що в підрешітці сірки леггованих зразків природа дефектів, утворених електронною радіацією і їх швидкість введення такі ж самі, як і в чистих кристалах з таким же самим характером відпаду.

Присутність легуючої домішки (Cu) збільшує ~в 10 раз швидкість введення дефектів в кадмієвій підрешітці леггованих зразків при їх електронному опроміненні, що пояснюється взаємодією міжвузлових атомів міді (Cu_i) з радіаційно введеними V_{Cd} і утворенням комплексів Cu_{Cd} (про можливість існування яких в неопромінених кристалах повідомлялось в багатьох роботах, наприклад [5]). Дана модель дефектоутворення в $\text{CdS}:\text{Cu}$ -монокристалах узгоджується з іншими експериментальними фактами, а саме, при опроміненні леггованих зразків зменшується

темнова концентрація електронів внаслідок переходу частини Cu_1 (донорів) в катіонні вузли решітки з утворенням акцепторів Cu_{Cd} , а також інтенсивність піку ТСП, за який відповідальні Cu_1 .

Рівень Фермі в $\text{CdS}:\text{Cu}$ -монокристалах при електронному опроміненні виходить на таке саме граничне положення ($E_F = (0,77 \pm 0,02) \text{ В}$, як і в "чистих" зразках, але при дозах, на порядок менших ($\Phi > 10^{17} \text{ ел./см}^2$), що є наслідком більшої швидкості введення дефектів в кадмієвій підрешітці легованих кристалів в порівнянні з "чистими" і близькості енергетичних рівнів V_{Cd} і Cu_{Cd} в забороненій зоні.

Опромінення легованих зразків (на відміну від "чистих") веде до сильного зростання ОГФ і інтенсивності люмінесценції з $\lambda_m = 1,02\text{--}1,04 \text{ мкм}$, що добре узгоджується з літературними даними, згідно яких центри Cu_{Cd} є центрами повільної рекомбінації, за параметрами близькі до таких в CdS , зв'язаних з V_{Cd} . Дозові залежності інтенсивностей гашення в смугах I ($0,86 \text{ мкм}$) і II ($1,4 \text{ мкм}$) різні. Смуга II появляється при дозах опромінення ($\Phi > 6,8 \cdot 10^{16} \text{ ел./см}^2$), етихронно з нею виникає люмінесценція з $\lambda_m = 1,6\text{--}2,0 \text{ мкм}$ (ІЧ-2-люмінесценція). Згідно запропонованої моделі, особливості ОГФ в $\text{CdS}:\text{Cu}$ обумовлені тим, що атоми міді, які переходять із міжвузлового положення у вузли катіонної решітки при електронному опроміненні, можуть знаходитись там у вигляді однозарядних і двошарядних іонів. При малих дозах опромінення утворюються центри Cu_{Cd} , в яких мідь знаходиться в одновалентному стані ($3d^{10}$) Cu^+ , компенсація валентності таких центрів здійснюється донорами, роль яких виконують атоми Cu_1 (відомий в літературі для $\text{ZnS}:\text{Cu}$ факт [6]). При цьому смуга ОГФ II і ІЧ-2-люмінесценція відсутні. При збільшенні дози опромінення, внаслідок зменшення концентрації Cu_1 мідь у вузлах катіонної решітки переходить у двошарядний стан ($3d^9$) Cu^{2+} (аналогічні процеси спостерігалися в $\text{ZnS}:\text{Cu}$ і $\text{CdS}:\text{Cu}$ при відпалі їх у парах сірки [6]). При цьому появляються смуга II і ІЧ-2-люмінесценція, що підтверджує їх зв'язок з внутріцентричними переходами електронів в $3d$ -оболонці двошарядної міді. Дана модель узгоджується з результатами відпалу смуг ОГФ в опроміненіх зразках. Нами вперше в електронно опроміненіх $\text{CdS}:\text{Cu}$ монокристалах при $T = 300 \text{ К}$ була відкрита смуга ОГФ з $\lambda_m = 3,15 \text{ мкм}$, яка виморожується при $T < 140 \text{ К}$. Було досліджено температурну стабільність центрів,

відповідальних за цю смугу.

При електронному опроміненні легованих зразків утворюються швидкі центри рекомбінації, які зменшують fotocутливість опромінених кристалів і при дозах $\Phi > 10^{17}$ ел./см² гасять інтенсивності всіх смуг люмінесценції. Але, на відміну від чистих зразків, в легованих (в яких швидкість введення дефектів більша) при електронному опроміненні КП зміщується в довгохвильову область і описується експоненціальною залежністю:

$$K = K_0 \exp(-(E - \hbar\omega)/E_0), \quad (2)$$

де E_0 - характеристична енергія, рівна при $\Phi \approx 2 \cdot 10^{17}$ ел./см² ($E = 1,2$ МеВ) $\sim 0,06$ еВ. Зміщення КП в опромінених CdS:Cu-монокристалах пояснюється появою "хвостів" густини станів, зв'язаних з утворенням преципітатів Cd, які грають роль ефективних центрів швидкої рекомбінації. Про можливість існування преципітатів Cd в CdS:Cu - монокристалах повідомлялось в роботі [7]. Розпад преципітатів відбувається при відпалі опромінених зразків до 150°-180°С, при цьому зростає темнова концентрація електронів внаслідок появи донорів (Cd), збільшується fotocутливість зразків і відбувається зміщення КП в напрямку до краю поглинання неопроміненого кристала і співпадання з ним при $t = 180^\circ\text{C}$. Було визначено енергетичне положення в забороненій зоні рівнів, зв'язаних з швидкими центрами рекомбінації, воно виявилось рівним:

$$E = E_v + (1,67 \pm 0,02) \text{ еВ.}$$

Вимірювання магнітної сприйнятливості CdS, CdS:Cu і CdS:Cd показало, що парамагнетизм в досліджуваних зразках зв'язаний з ДА-парами. Було встановлено, що під час опромінення відбувається розпад ДА-пар, які зчову утворюються при зберіганні опромінених кристалів з концентраціями значно більшими, ніж до опромінення, а також з нерівномірним розподілом по товщині (з більшою концентрацією в приповерхневому шарі).

Аналіз спектрів червоної люмінесценції в неопромінених і опромінених зразках показав, що червона люмінесценція в CdS:Cu монокристалах складається із двох смуг з $\lambda_M = 720$ нм (КВ) і $\lambda_M = 808$ нм

(КН), які мають різні спектри збудження і поляризаційні характеристики. Електронне опромінення веде до перерозподілу інтенсивностей люмінесценції в цих смугах без зміни їх напівширини. Інтенсивність КВ-люмінесценції зростає, а КН - зменшується при збільшенні дози опромінення. Як відомо [5] за КВ центри відповідальні близькі ДА-пари ($\text{Cu}_{\text{Cd}}^- - \text{V}_\text{s}^+$) або ($\text{V}_{\text{Cd}}^- - \text{V}_\text{s}^+$). Дослідження великої групи зразків, легованих різними домішками, показало, що КН - центри спостерігались лише в легованих міддю кристалах. Ми вважаємо, що за КН-центри відповідальні близькі ДА-пари ($\text{Cu}_{\text{Cd}}^- - \text{Cu}^+$). Такі моделі центрів добре узгоджувались з енергетикою їх випромінювання і перебудовою при електронному опроміненні. Опромінення веде до зменшення концентрації Cu_i (внаслідок взаємодії їх з V_{Cd} і утворення центрів Cu_{Cd}). Комплексація Cu_{Cd} з V_s , утворенням електронною радіацією, веде до збільшення концентрації КВ-центрів. Ймовірність утворення КН-центрів після опромінення зменшується внаслідок зменшення концентрації Cu_i .

Досліджено перебудову центрів люмінесценції в електронно опромінених $\text{CdS}:\text{Cu}$ - монокристалах при високотемпературному відпалі $T > 300 \text{ K}$, яка добре узгоджується з вищерозглянутими моделями центрів. Опромінені великими дозами електронів $\text{CdS}:\text{Cu}$ -монокристали мають технічно важливі характеристики - незалежну від дози фоточутливість і лінійну люкс-амперну характеристику.

Розділ п'ятий присвячений дослідженню електричних, гальваномagnetних, оптичних, фотоелектричних і інших властивостей CdS і $\text{CdS}:\text{Cu}$ -монокристалів, опромінених важкими частинками.

Опромінення швидкими реакторними нейтронами CdS і $\text{CdS}:\text{Cu}$ монокристалів веде до сильного зменшення холлівської рухливості електронів як в області високих ($T > 300 \text{ K}$), так і низьких температур, (що неможливо пояснити на основі механізму розсіювання електронів на точкових центрах); зміщення краю смуги власного поглинання в довгохвильову область ($0,09 - 0,10 \text{ eV}$, при $\Phi > 10^{18} \text{ н/см}^2$), яке описується формулою (2); зменшення розмаху дисперсійних кривих відбивання (при незмінному енергетичному положенні і незмінній структурі екситонних спектрів); розширення спектральних ліній люмінесценції і зміщення максимумів випромінювання (крім екситонної) в довгохвильову область; появи

залишкової провідності і інше. Електричні і оптичні параметри різних кристалів при великих дозах опромінення ($\Phi > 10^{18} \text{ н/см}^2$) стають практично однаковими. При цьому темнове значення E_r виходить на граничне положення $E_r = E_c - 0,49 \text{ еВ}$, яке при подальшому опроміненні майже не змінюється і лише у випадку великих доз ($\Phi > 10^{19} \text{ н/см}^2$) повільно переміщується до середини забороненої зони і при $\Phi = 10^{20} \text{ н/см}^2$ E_r приймає значення $E_r = E_c - (0,53 - 0,54) \text{ еВ}$. Граничне положення рівня Фермі в нейтронно опромінених кристалах не співпадає з таким при електронному опроміненні, що свідчить про різний характер дефектів, утворених цими видами радіації.

Фізичні властивості CdS-монокристалів, опромінених швидкими реакторними нейтронами, добре пояснюються, якщо вважати, що в цих матеріалах, внаслідок каскадних змійень, утворюються області розупорядкування дефектів.

Аналіз дозової залежності провідності високоомних зразків показав, що біля доз $\sim 10^{18} \text{ н/см}^2$ залежність $\sigma(\Phi)$ носить пороговий характер (різко зростає, більше ніж на три порядки своєї величини) і може бути кількісно описана в рамках класичної теорії протікання. Використовуючи основні положення задачі сфер цієї теорії, одержано вираз:

$$\sigma = L(N/N_c - 1)^t, \quad (3)$$

де N - концентрація ОР при даній дозі опромінення; N_c - порогова концентрація ОР; t - критичний індекс, який визначається лише розмірністю системи, σ - провідність зразка, L - стала величина. Експериментально визначене значення t виявилося рівним 1,65, що добре співпадає з теоретичним значенням (1,6-1,9) для трьохвимірної системи і свідчить про коректність вибраної нами моделі.

Нейтронно опромінені кристали можна представити як такі, що складаються з високоомної матриці, збагаченої точковими дефектами, яка за фізичними параметрами близька до електронно опромінених зразків, і більш низькоомних включень ОР. При невеликих дозах опромінення, коли окремі ОР далекі від перекриття, провідності кристала визначається високоомною матрицею. При дозах, близьких до порогової (Φ_c) або більших, відбувається

перекриття ОР і утворюється великий розгалужений кластер, при цьому провідність кристала визначається провідністю перекритих ОР. Нами були визначені такі параметри нейтронно опромінених кристалів: порогова доза ($\Phi_c = 7,2 \cdot 10^{17} \text{ н/см}^2$); порогова концентрація ОР ($N = 5,7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$); середній радіус ОР ($r_c = 200 \text{ \AA}$); провідність ОР ($\sigma_0 = 3,8 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$); критичний індекс ($t = 1,65$); положення рівня Фермі в ОР (в припущенні, що рухливість електронів в середині ОР рівна $\mu = 100 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $E_f = E_c - 0,41 \text{ eV}$); перепад потенціалу між ОР і матрицею (в припущенні, що положення E_f в матриці таке ж саме, як в електронно опромінених кристалах, $\Delta\phi = 0,36 \text{ eV}$).

При одних і тих самих дозах електронного опромінення змінення спектральної залежності КП, зменшення розмаху дисперсійних кривих екситонного відбивання в монокристалах CdS помітно більші, ніж в CdS:Cu, що свідчить про роль ОР як ефективних стоків для атомів Cu і, відповідно, пояснює більшу радіаційну стійкість до нейтронного опромінення легованих міддю зразків.

Існування екситонів з незмінним енергетичним спектром в опромінених великими дозами швидких нейтронів ($\Phi > 10^{18} \text{ н/см}^2$) монокристалах CdS при великому розмітті і зменшенні КП в довгохвильову область є підтвердженням правильності запропонованої нами моделі. Сильно дефектний розгалужений кластер, який пронизує весь кристал (згідно класичної моделі Шклзвського-де Жена) має форму спотвореної сітки і складає 16% від усього об'єму зразка, тоді як 84% об'єму кристала зайнято порівняно малопошкодженою матрицею, в якій існують екситони. Зменшення часу життя екситонів внаслідок розсіювання їх на просторовому заряді ОР веде до розширення їх спектральних ліній.

На основі запропонованої моделі і енергетичної схеми нейтронно опроміненого зразка не суперечливо пояснюються: особливості температурної залежності темн. своєї електропровідності, енергія активації якої плавно зростає при збільшенні температури і досягає значення (0,9-1,0) eV при $T = 300-320 \text{ K}$, особливості фотопровідності, розміття піків ТСП, зменшення оптичного гашення фотопровідності, поява залишкової провідності, зміни спектральних характеристик люмінесценції і інше. Досліджено основні стадії високотемпературного відпалу дефектів ($T > 300 \text{ K}$) в нейтронно опромінених зразках, який протікає в два етапи. На першому етапі (до $180^\circ-200^\circ \text{ C}$) відпалюються точкові дефекти в

матриці по схемі, подібній до відпаду дефектів в електронно опромінених кристалах. При більш високих температурах (до 400°-450°С) відбувається розвал ОР і збагачення решітки V_{cd} і V_s .

При великих дозах нейтронного опромінення ($\Phi > 10^{18} \text{н/см}^2$) спостерігається значне зменшення швидкості введення дефектів. Пропонуються різні моделі, які пояснюють дане явище, зокрема, радіаційно стимульований відпал дефектів при одночасному їх утворенні.

Дослідження властивостей CdS- монокристалів, опромінених протонами з $E=46 \text{MeV}$ і дозами $1,6 \cdot 10^{15} \text{прот./см}^2$ і $8,8 \cdot 10^{15} \text{прот./см}^2$ показало, що при даному виді опромінення вводяться дефекти, за своїми характеристиками подібні до дефектів, утворених нейтронною радіацією, але їх швидкість введення в 8-10 раз більша.

Структурні дослідження, проведені за допомогою рентгенівського дифрактометра HZG - 4A, показали, що електронне опромінення дозами $\Phi=10^{17}-2 \cdot 10^{17} \text{ел./см}^2$ сильно дефектних у вихідному стані зразків CdS і CdS:Cu веде до наближення параметрів їх елементарної комірки до параметрів досконалих кристалів.

В шостому розділі представлений результати дослідження макронеоднорідностей технологічного походження, які зустрічаються в монокристалах CdS, вирощених різними методами.

Зондові вимірювання розподілу фоточутливості, темноті електронної провідності (σ) вздовж зразка, а також локальні вимірювання спектрів ТСП і фотолюмінесценції в різних частинах досліджуваного кристала свідчать, що значна доля зразків CdS, вирізаних з одного і того ж самого злитка, неоднорідні. Показано, що у випадку неоднорідного розподілу σ вздовж кристала взаємозв'язок між ефективною (μ_e) і холлівською (μ_h) рухливостями електронів виражається формулою:

$$\mu_e = \mu_h L / (\sigma_h \Sigma(L_i / \sigma_i) + L_h), \quad (4)$$

де L_i , σ_i , L_h , σ_h - довжини і питомі електропровідності неоднорідних частин, на які можна розбити весь кристал довжиною L . Холлівські контакти знаходяться в області k -тої неоднорідності.

Було показано, що неоднорідності σ обумовлені нерівномірним розподілом мілких електронних пасток і швидких центрів рекомбінації в зразках CdS. Проаналізовано вплив даних типів

неоднорідностей на холлівські і деякі інші параметри кристалів в залежності від температури і інтенсивності засвітки неоднорідних зразків.

Опромінення γ -квантами Co^{60} по-різному впливає на неоднорідності різних типів. Неоднорідності, обумовлені неоднорідним розподілом малих електронних пасток, зростають, а неоднорідності, зв'язані з швидкими центрами рекомбінації, зменшуються. Опромінення монокристалів CdS великими дозами швидких нейтронів ($\Phi > 10^{18} \text{н/см}^2$) веде до зменшення неоднорідностей різних типів. Відпад нейтронно опромінених зразків при $\sim 400^\circ\text{--}450^\circ\text{C}$, внаслідок рівномірного збагачення решітки V_{Cd} і V_{S} , не відновлює неоднорідного розподілу вихідних дефектів, концентрація яких значно менша радіаційно утворених центрів.

Загальні висновки.

Проведені нами комплексні дослідження залежності параметрів монокристалів сульфід кадмію від типу, енергії і дози опромінення високоенергетичними частинками дозволили встановити механізми утворення і природу деяких радіаційних пошкоджень в залежності від виду опромінення і дефектного вихідного стану матеріалу, побудувати загальну схему реакцій між радіаційними дефектами при високотемпературному опроміненні, причому вперше були одержані наступні результати:

1. При електронному опроміненні великими дозами ($\Phi > 10^{18} \text{ел/см}^2$ і $E = 1,2 \text{MeV}$) спеціально чистого CdS -монокристалів, коли домінуючими стають радіаційні дефекти, рівень Фермі у всіх зразках займає граничне положення $E_F = E_c - (0,77 \pm 0,02) \text{eV}$, яке визначається енергетичним спектром ПФ в кадмієвій підрешітці.

2. Визначено вплив важливої в технологічному відношенні домішки міді на процеси радіаційного дефектоутворення в монокристалах сульфід кадмію:

а) опромінення γ -квантами Co^{60} і електронами ($E = 1,2 \text{MeV}$) CdS:Cu -монокристалів веде до утворення центрів Cu_{Cd} . Рівень Фермі в легованих зразках при електронному опроміненні виходить на таке ж саме граничне положення, як і в чистих, але при менших дозах ($\Phi > 10^{17} \text{ел/см}^2$), що є наслідком більшої швидкості введення дефектів ($\sim$ в 10 раз) в підрешітці кадмію CdS:Cu в порівнянні з

CdS зразками і близькості енергетичних параметрів V_{Cd} і Cu_{Cd} .

б) показано, що при нейтронному опроміненні області розупорядкування, які при цьому утворюються, є ефективними стоками для атомів міді.

3. Природа радіаційних дефектів, швидкість їх введення і характер відпаду в підрешітці сірки однакові в електронно опроміненних спеціально нелегованих і легованих Cu монокристалах сульфиду кадмію.

4. Показано, що роль найбільш ефективних центрів швидкої рекомбінації в опроміненних CdS монокристалах грають зв'язані ПФ в підрешітці кадмію, тоді як в легованих зразках - преципітати міжвузлових атомів кадмію.

5. Первинні дефекти в підрешітці сірки відповідають за ізотропні центри 3-люмінесценції з $\lambda_m = 514 \text{ нм}$ (77K). При відпалі опроміненних зразків ($t > 100^\circ \text{C}$), внаслідок взаємодії цих центрів з Cd, утворюються нові анізотропні термостабільні центри з $\lambda_m = 522 \text{ нм}$. Такі ж самі центри утворюються при електронному опроміненні низькоомних нестехіометричних CdS:Cd. При відпалі електронно опроміненних CdS ($t > 120^\circ \text{C}$) спостерігалася утворення комплексів дефектів, відповідальних за люмінесценцію з $\lambda_m = 537 \text{ нм}$. Пропонується модель даних комплексів, встановлено температурну стадію їх відпаду.

6. Підтверджено, що за люмінесценцію з $\lambda_m = 1,6\text{-}2 \text{ мкм}$ і оптичне гашення фотопровідності в області $1,4 \text{ мкм}$ в легованих зразках відповідальні внутріцентрові електронні переходи в d оболонці іонів міді $(3d^9)\text{Cu}^{2+}$.

7. Встановлено, що на відміну від чистих кристалів, червона люмінесценція в легованих зразках неелементарна і складається із двох смуг з $\lambda_m = 720 \text{ нм}$ і $\lambda_m = 808 \text{ нм}$, за які відповідають центри різної хіміко-дефектної природи. Пропонуються моделі, які несуперечливо пояснюють їх утворення при опроміненні і перебудову при відпалі опроміненних зразків.

8. Було показано, що при нейтронному опроміненні CdS-монокристалів утворюються області розупорядкування. Створена модель радіаційних пошкоджень в нейтронно опроміненних зразках. В рамках задачі сфер теорії протікання оцінені середні розміри ОР ($r_c = 200 \text{ \AA}$), їх провідність ($\sigma_0 = 3,8 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), критичний індекс ($n = 1,65$) : порогову концентрацію ОР ($N_c = 5,7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Проаналізовано вплив ОР на центри люмінесценції і інші параметри

опромінених кристалів.

9. Проведено аналіз високотемпературного ($T > 300\text{K}$) відпалу радіаційних дефектів в опромінених електронами і швидкими реакторними нейтронами монокристалах CdS. Визначено стадії відпалу точкових дефектів і областей розупорядкування. Показано, що в електронно опромінених CdS-монокристалах відпал точкових дефектів в основному відбувається при $t > 80^\circ\text{C}$. В області, близькій до $t = 100^\circ\text{C}$ кінетика відпалу носить бімолекулярний характер з енергією активації $E = (0,75 \pm 0,05)\text{eV}$, що пояснюється "анігіляцією" ПФ в підрешітці кадмію, відповідальних за швидкі центри рекомбінації. Кінетика відпалу радіаційних дефектів в CdS:Cu-монокристалах носить складний характер. На стадії відпалу до 180°C відбувається розпад преципітатів Cd, які відповідають за швидкі центри рекомбінації в опромінених CdS:Cu-монокристалах.

Відпал ОР в нейтронно опромінених зразках протікає в широкій температурній області до 400°C - 450°C . Було встановлено, що відпал ОР супроводжується їх розпадом і збагаченням решітки V_{Cd} і V_{S} .

10. При великих дозах нейтронного опромінення CdS-монокристалів ($\Phi > 10^{18}\text{н/см}^2$) спостерігається зменшення швидкості введення дефектів. Аналізуються різні моделі даного явища, основна увага приділяється радіаційно стимульованому відпалу дефектів при одночасному утворенні нових.

11. Електронне опромінення ($\Phi = 10^{16}\text{-}10^{17}\text{ел./см}^2$) сильно дефектних і нестехіометричних у вихідному стані спеціально нелегованих і легованих Cu монокристалів CdS веде до покращення їх структури і наближення параметрів елементарної комірки до параметрів досконалих зразків.

12. Проведено всесторонній аналіз макронеоднорідностей технологічного походження в CdS-монокристалах, встановлено їх природу і досліджено вплив на їх розподіл електронної і нейтронної радіації.

Список цитованої літератури.

1. Kulp B.A. Displacement of the Cadmium Atom in Single Crystal CdS by Electron Bombardement // Phys. Rev. -1962. -V. 125; N6. -p. 1865-1869.

2. Лашкарев В.Е., Любченко А.В., Шейнкман М.К. Неравновесные процессы в фотопроводниках. -К.: Наукова думка,

1981. -264с.

3. Корсунская Н.Е., Маркевич И.В., Шейнкман М.К. Образование локальных центров под действием X, γ -лучей и света в монокристаллах CdS. В кн. Радиационные дефекты в полупроводниках. -Минск. :Изд. БГУ. -1972. -С. 184-186.

4. Дж. Уоткинс. Дефекты решетки в соединениях A_2B_6 . В кн. Точечные дефекты в твердых телах. -М. :Мир, 1979. -С. 221-242.

5. Ермолович И.Б., Матвиевская Г.И., Пекарь Г.С., Шейнкман М.К. Люминесценция CdS-монокристаллов, легированных различными донорами и акцепторами. В кн. Проблемы физики соединений A_2B_6 . -Вильнюс: Изд. ВГУ. -1972. -Т. П. -С. 76-80.

6. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров -М. :Высшая школа, 1982. -376с.

7. Korsunskaya N.E., Markevich I.V., Torchinskaya T.V. and Sheinkman M.K. Photosensitivity Degradation Mechanism in CdS:Cu Single Crystals // Phys. Stat Sol. (a)-1980. -v. 60, N2. -p. 565-572.

Основні результати дисертації опубліковані

1. Галушка А.П., Давидюк Г.Е., Дубовой В.Н., Конозенко И.Д. Исследование неоднородностей удельной электропроводности в монокристаллах CdS//Изв. АН СССР, Неорг. матер. -1973. -Т. 9, N5. -с. 750-754.

2. Галушка А.П., Давидюк Г.Е., Конозенко И. Д. Влияние неоднородностей на некоторые свойства монокристаллов CdS//Изв. АН СССР, Неорг. матер. -1973. -Т. 9, N9. -с. 1506-1510.

3. Галушка А.П., Давидюк Г.Е. Образование центров прилипания в CdS-монокристаллах при облучении γ -лучами ^{60}Co и электронами с энергией 1, 8 МэВ //ФТП. -1974. -Т. 8, В. 6-с. 1063-1066.

4. Галушка А.П., Давидюк Г.Е. Влияние фотохимических реакций и термообработки на фоточувствительность монокристаллов CdS // ФТП. -1971. -Т. 5, -с. 2394-2395.

5. Галушка А.П., Давидюк Г.Е., Мак В.Т. Предельное положение уровня Ферми в облученных электронами и нейтронами монокристаллах сульфида кадмия //ФТП. -1974. -Т. 8. В. 11. -с. 2219-2221.

6. Галушка А.П., Давидюк Г.Е., Мак В.Т., Куї В.И., Богданюк Н.С. Влияние электронной радиации на оптическое гашение фотопроводимости в легированных Cu монокристаллах CdS//ФТП.

-1975: Т. 9. В. 11. -с. 2174-2176.

7. Галушка А.П., Давидюк Г.Е. Особенности фотоэлектрических свойств CdS-монокристаллов, облученных быстрыми нейтронами реактора //ФТП. -1975. -Т. 9, В. 12. -с. 2272-2277.

8. Галушка А.П., Давидюк Г.Е., Курик М.В., Манжара В.С. Влияние облучения быстрыми нейтронами реактора на оптические свойства CdS-монокристаллов // ФТП. -1976. -Т. 10. В. 4. -с. 737-740.

9. Галушка А.П., Давидюк Г.Е., Богданюк Н.С., Куц В. И., Мак В. Т. Изохронный отжиг спектров инфракрасного гашения фотопроводимости облученных быстрыми электронами CdS-монокристаллов, легированных Cu // ФТП. -1976. -Т. 10. В. 4. -с. 778-779.

10. Галушка А.П., Давидюк Г.Е., Мак В.Т., Куц В.И., Богданюк Н.С. Влияние облучения электронами с $E = 1\text{ МэВ}$ на положение уровня Ферми в монокристаллах CdS, легированных медью // Изв. вузов СССР. Физика. -1977. -N10. -с. 128-130.

11. Galushka A.P., Davidiuk G.E. Peculiarities in the Photoelectrical properties of CdS single crystals irradiated with fast pile neutrons // J.Phys D:Appl. Phys., -1977. -Vol. 10. -p. 933-940.

12. Галушка А.П., Давидюк Г.Е., Манжара В.С. "Самозалечивание" радиационных повреждений в CdS - монокристаллах при больших дозах быстрых нейтронов реактора / /ФТП. -1978. -Т. -12, N11, -с. 2278-2280.

13. Galushka A.P., Davidiuk G.E., Bogdanyuk N. S. Interaction of 1.2 MeV Electron Irradiation Produced Defects with Cu Impurity Atoms in CdS Single Crystals. //Phys. Stat. Sol. (a). -1982. -V. 69. -p. 71-76.

14. Давидюк Г.Е., Галушка А.П., Манжара В.С., Богданюк Н.С. Особенности влияния электронной и нейтронной радиации на край собственного поглощения и спектры экситонного отражения в чистых и легированных медью монокристаллах сульфида кадмия // Изв. вузов СССР. Физика. -1980. -N7. -с. 37-41.

15. Давидюк Г.Е., Богданюк Н.С., Галушка А.П. Особенности оптического гашения фотопроводимости в CdS- монокристаллах облученных электронами с энергией $E = 10\text{ МэВ}$ // ФТП. -1983. -Т. 17. В. 3. -С. 506-507.

16. Давидюк Г.Е., Богданюк Н.С. Особенности

электропроводности облученных большими дозами нейтронов монокристаллов сульфида кадмия // Изв. вузов СССР. Физика. - 1984. - N. 2. - с. 19-23.

17. Богданюк Н.С., Галушка А.П., Давидюк Г.Е., Манжара В.С. Образование дефектов в CdS и CdS:Cu- монокристаллах при облучении их протонами с энергией $E=46$ МэВ // Изв. вузов СССР. Физика. - 1987. - N5. - с. 62-66.

18. Цмоць В. М., Давидюк Г.Е., Богданюк Н.С., Божко В.В., Шубак М.И., Дякун Л. П. Перестройка дефектов в облученных быстрыми электронами монокристаллах сульфида кадмия // Изв. вузов СССР. Физика. - 1988. - N5. - с. 5-9.

19. Давидюк Г.Е., Богданюк Н.С., Божко В. В. Фотостимуляция фотопроводимости облученных электронами CdS:Cu - монокристаллов // Изв. вузов СССР. Физика. - 1989. - N1. - с. 50-53.

20. Давидюк Г.Е., Богданюк Н.С., Божко В.В., Мак В.Т. Фотопроводимость облученных электронами нелегированных и легированных медью монокристаллов CdS // Фотоэлектроника. - 1990. - N3. - с. 7-12.

21. Давидюк Г.Е., Галушка А.П. Люминесценция CdS-монокристаллов, облученных электронами с $E=1, 2$ МэВ // Военная техника и экономика. Серия общетехническая. - 1978. - N9. - с. 156-157.

22. Galushka A.P., Davidyuk G.E. Influence of fast pile neutron irradiation on optical and electrical properties of CdS single crystals // ZAED. Informationen zur kernforschung und kerntechnik. - 1973. - N8-B252710. - p. 12-13.

23. Галушка А.П., Давидюк Г.Е., Курик М.В., Манжара В.С. Влияние облучения быстрыми нейтронами реактора на оптические и электрические свойства CdS - монокристаллов // В кн. : Проблемы физики соединений A_2B_6 . - Вильнюс. : Изд. Вильнюсского университета. - 1972. - с. 111-115.

24. Галушка А.П. Давидюк Г.Е., Куц В.И. Фотопроводимость в нейтронно- облученных монокристаллах CdS // В сб. : Радиационные повреждения в твердых телах. - Киев. : Изд. ИФ АН УССР, - 1974. - с. 23-24.

25. Галушка А.П., Давидюк Г.Е., Мак В.Т. Влияние облучения электронами на центры прилипания CdS - монокристаллов, облученных быстрыми нейтронами // В сб. : Радиационные

повреждения в твердых телах. - Киев. :Изд. ИФ АН УССР, -1974. - с. 55-56.

26. Галушка А.П., Давидюк Г.Е., Мак В.Т. Влияние проникающих излучений на положение уровня Ферми в CdS -монокристаллах // В сб. : Радиационные повреждения в твердых телах. - Киев. :Изд. ИФ АН УССР, -1974. -с. 60-61.

27. Галушка А.П., Давидюк Г.Е., Курик М.В., Куц В.И., Мак В.Т., Манжара В.С. Влияние электронного облучения на оптические и электрические свойства монокристаллов CdS +Cu // В сб. : Радиационные повреждения в твердых телах. - Киев. : Изд. ИФ АН УССР, -1974. -с. 75-76.

28. Галушка А.П., Давидюк Г.Е., Мак В.Т., Куц В. И. Влияние электронной радиации на положение уровня Ферми в монокристаллах CdS легированных медью// В сб. : Радиационные эффекты в полупроводниковых соединениях. - Киев. :Изд. ИЯИ АН УССР. - с. 3-4. /976.

29. Галушка А.П., Давидюк Г.Е., Богданюк Н.С., Куц В.И., Мак В.Т. О природе центров ИК- гашения фотопроводимости в CdS+Cu-монокристаллах // В сб. :Радиационные эффекты в полупроводниковых соединениях. - Киев. : Изд. ИЯИ АН УССР. - 1976. -с. 5-6.

30. Давидюк Г.Е., Богданюк М.С., Змій О.Ф., Божко В.В., Шаварова Г.П. Утворення радіаційних дефектів в сильно легованих монокристалах сульфід кадмію //Матеріали XXXVIII наукової конференції професорсько-викладацького складу інституту. -Луцьк. -1992. -Ч. П. -с. 297-298.

31. Давидюк Г.Е., Богданюк М.С., Шаварова Г.П. Люмінесценція монокристалів CdS, опромінених швидкими нейтронами реактора // В зб. :Наукові нотатки Луцького індустріального інституту (серія фізико-математична). - Луцьк. :Видав. ЛІІ. -1994. -В. 2. -С. 82-90.

32. Давидюк Г.Е., Галушка А.П. Способ обработки кристаллов сернистого кадмия. Авторское свидетельство N537767, 1976.

33. Галушка А.П., Давидюк Г.Е., Конозенко И.Д. Влияние неоднородностей удельного сопротивления на электрические свойства CdS - монокристаллов // Тезисы докл. П совещания "Оптические и электрические свойства широкозонных полупроводников". - Киев. :Изд. КДИ- ТИ, -1971. -с. 22.

34. Галушка А.П., Давидюк Г.Е., Курик М.В., Манжара В.С.

Влияние облучения быстрыми нейтронами реактора на оптические и электрические свойства монокристаллов CdS // Тезисы докл. П Международной Каирской конференции по физике твердого тела. -Каир. :1973. -с. 501-503.

35. Galushka A. P., Davidyuk G. E. Peculiarities of photoelectrical properties of fast pile neutron irradiated CdS single crystals//International Conference radiation effects in Semiconductors. Yugoslavia. Dubrovnic. -1976. -p. 31.

36. Галушка А.П., Давидюк Г.Е., Манжара В.С. Свойства CdS-монокристаллов, в которых неоднородности устранены облучением быстрыми нейтронами реактора // Тезисы докл. IV Всесоюзного совещания:Физика, химия и техническое применение полупроводников А В₆. -Киев.: Наукова думка,-1976. -с. 59.

37. Галушка А.П., Давидюк Г.Е., Куц В.И., Богданюк Н.С. Влияние облучения электронами с $E = 1, 2$ МэВ на люминесценцию CdS+Cu -монокристаллов // Тезисы докл. Всесоюзной конференции "Радиационные эффекты в твердых телах".-Ашхабад.-1977. -с. 164-165.

38. Давидюк Г.Е., Галушка А.П., Богданюк Н.С. Особенности образования дефектов при нейтронном облучении легированных медью монокристаллов сульфида кадмия //Тезисы докл. III Всесоюзного совещания "Дефекты структуры в полупроводниках". -Новосибирск. -1978. -с. 175.

39. Галушка А.П., Давидюк Г.Е., Манжара В.С. "Самозалечивание" радиационных повреждений в CdS -монокристаллах при больших дозах нейтронного облучения // Тезисы докл. III Всесоюзного совещания "Дефекты структуры в полупроводниках". -Новосибирск. -1978. -с. 178.

40. Галушка А.П., Давидюк Г.Е., Богданюк Н.С. Особенности влияния электронной и нейтронной радиации на край собственного поглощения и спектры экситонного отражения чистых и легированных медью CdS- монокристаллов // Тезисы докл. всесоюзного семинара "Раднационные эффекты в полупроводниках и полупроводниковых приборах". -Баку. -1980. -с. 83.

41. Davidyuk G.E., Bogdanyuk N.S., Schavartova A.P. Influence of electron and neutron irradiation on luminescent spectra of Cds single crystals // Abstract Booklet The First International Conference on Material Science of Chalcogenide and Diamond. -Structure Semiconduc-

tors. -Chernivtsi. -1994. -Vol. II. -p. 133.

42. Галушка А.П., Давидюк Г.Е., Манжара В.С. Свойства кристаллов CdS облученных нейтронами //Киев:ИФ АН УССР, препринт, -1977, N8. -32с.

43. Галушка А.П., Давидюк Г.Е. Образование центров прилипания в CdS- монокристаллах // Депон. в ЦНИИ "Электроника" N1802 /73. -5с. Реферат опубликован в сборнике рефератов депонированных работ ВИМИ "Рипорт". -1973. -N6.

44. Галушка А.П., Давидюк Г.Е. Влияние γ - облучения ^{60}Co и быстрых нейтронов реактора на неоднородности в CdS - монокристаллах. Депон. в ЦНИИ "Электроника" N2887/74. -6с. Реферат опубликован в сборнике рефератов депонированных работ ВИМИ "Рипорт". -1974. -N21.

45. Галушка А.П., Давидюк Г.Е., Мак В. Т. Радиационные дефекты в монокристаллах CdS+Cu образованные электронами с $E = 1\text{МэВ}$ // Депон. в ЦНИИ "Электроника" N 3308 /78. -10 с. Реферат опубликован в сборнике рефератов депонированных работ ВИМИ " Рипорт", -1975. -N9.

46. Галушка А.П., Давидюк Г.Е., Куц В. И. Люминесценция CdS+Cu монокристаллов, облученных электронами с $E = 1, 2\text{ МэВ}$ // Депон. в фонде ЦНИИ " Электроника". -1977. -N ДЭ- 2332. -5с.

47. Давидюк Г.Е., Галушка А.П., Богданюк Н.С. Зависимость процесса образования дефектов при электронном облучении CdS - монокристаллов от условий выращивания полупроводников// Деп. в ВИНТИ - 1982. -N426-82. -11с.

48. Богданюк Н.С., Давидюк Г.Е., Галушка А.П., Остапенко О.О. Структура центров красного свечения монокристаллов CdS:Cu// Деп. в Укр НИИНТИ . -1987. -N586-Ук ;. -8с.

49. Давидюк Г.Е., Богданюк Н.С., Манжара В.С., Змий О.Ф. Оптические свойства облученных быстрыми нейтронами монокристаллов сульфида кадмия вблизи края полосы собственного поглощения //Деп. в Укр. НИИНТИ. -1988. -N157-Ук 88. -10с.

50. Давидюк Г.Е., Богданюк Н.С., Змий О.Ф., Шаварова А.П., Божко В.В. Образование радиационных дефектов в сильнолегированных монокристаллах сульфида кадмия //Деп. в Укр. ИНТЭИ. -1992. -N1055-Ук 92- 11с.

Резюме:

Давидюк Г.Е. Электрические и оптические свойства монокристаллов сульфида кадмия с дефектами радиационного происхождения.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01. 04. 10. - физика полупроводников и диэлектриков. Институт физики полупроводников НАН Украины, г. Киев, 1995.

Защищается 49 научных работ и авторское свидетельство. В работах исследовались радиационные дефекты в монокристаллах сульфида кадмия. Показано, что при больших дозах электронного облучения ($\Phi > 10^{18}$ эл. /см², $E = 1 \text{ МэВ}$), когда доминирующую роль начинают играть собственные дефекты, ур. Ферми выходит на предельное положение $E_F = E_c - 0,77 \text{ эВ}$, определяемое радиационными дефектами в кадмиевой подрешетке.

Исследованы основные механизмы взаимодействия технологически важной примеси меди с собственными дефектами решетки в легированных образцах.

Установлен факт образования кластеров дефектов и определены их основные параметры в облученных быстрыми реакторными нейтронами и протонами с $E = 46 \text{ МэВ}$ монокристаллах.

Предлагаются непротиворечивые модели электрически и оптически активных центров радиационного происхождения, в том числе и такие, которые включают атомы легирующей примеси.

Изучены макронеоднородности технологического происхождения и исследовано влияние на их распределение ядерной радиации в различных образцах.

Abstract

Davidyuk G.E. Electrical optical properties of cadmium sulphide with the defects of radiation origin.

Dissertation for a doctor's degree in physics and mathematics on specialty 01. 04. 10 - physics of semiconductors and dielectrics. The Institute of Physics of semiconductors of NAS (National Academy of Sciences of Ukraine). Kyiv, 1995. 49 research works are defended, an author certificate.

The radiation defects in cadmium sulphide single crystals were in-

vestigated. It was proved that at great doses of electron irradiation ($\Phi > 10^{18}$ el/cm², $E = 1$ MeV), when the defects proper begin to play the dominating role, Fermi equation goes beyond the utmost position $E_f = E_c - 0,77$ eV, determined by the radiation defects in cadmium sublattice.

The main mechanisms of interaction of technologically important dope of copper with the proper defects of a lattice in alloyed specimens are researched.

The fact of creation of cluster defects is bounded and the main parametres in the fast pile neutrons and protons with $E = 46$ MeV irradiated single crystals are defined.

The non-contradictory models of electrically and optically active centers of the radiation origin, including those which have the atoms of alloyed dopes are proposed.

The macroheterogeneity of the technological origin and the influence of nuclear irradiation on their distribution in different specimens are examined.

Ключові слова:

Сульфід кадмію, радіаційні дефекти, відпал дефектів, електричні, оптичні, магнітні властивості.

454636

AB 32.790