

Поэтому при моделировании атомарных процессов, определяемых релаксацией электронных возбуждений, целесообразно задавать некоторое распределение времен жизни электронных возбуждений.

Ключевые слова: поверхность кристалла, время жизни возбужденного состояния, ионизационно-стимулированная эмиссия, энергетические распределения.

Britavskaya Olena. The Influence of the Ionic Solid Surface Structure on the Ionization-Stimulated Emission Spectra. It is shown that the degree of disorder in the crystal surface significantly affects structure of the energy distribution of particles that are emitted due to the subthreshold mechanisms. On the real crystalsurface the different lifetimes of the excited electronic states are characterized by a certain distribution with a certain mean value. Therefore, the modeling of atomic processes defined by the relaxation of electronic excitations, it is advisable to specify a distribution of lifetimes of electronic excitations.

Key words: crystal surface, lifetimes of the excited electronic states, ionization-stimulated emission, energy distribution.

Стаття надійшла до редколегії
03.01.2013 р.

УДК 621.315.592

Георгій Давидюк,
Галина Мирончук,
Оксана Замуруєва,
Ганна Шаварова

Утворення хвостів щільності електронних станів біля країв зон в опромінених швидкими нейтронами монокристалах

У дефектних (опромінених) монокристалах CdS у забороненій зоні власні оптичні переходи з дефіцитом енергії фотонів здійснюються переходами електронів і зі стелі, заповненої електронами валентної зони, через квантове тунелювання під горби потенціального рельєфу зони провідності. Менша ефективна маса електронів, порівняно з такою ж для дірок, сприяє більшій ефективності квантових переходів у хвості зони провідності, ніж це характерно для рельєфу валентної зони. Визначено протяжність хвостів щільності станів в опромінених швидкими нейтронами монокристалах CdS .

Ключові слова: напівпровідники, нейтронна радіація, дефекти, рівень Фермі, хвости щільності.

Постановка наукової проблеми та її значення. Пошук і дослідження нових дешевих радіаційно стійких матеріалів електронної техніки з використанням як моделі дефектних напівпровідників нейтронно опромінених монокристалів CdS – актуальна проблеми сьогодення.

Мета роботи – дослідити параметри хвостів електронних станів, утворених статичними дефектами в опромінених кристалах CdS , **завдання** – установити протяжність хвостів електронних станів, зумовлених статичними дефектами в забороненій зоні кристала CdS .

Матеріали й методи. У дослідженні використано вирощені зі спеціально очищеного порошку методом зонної сублимації в атмосфері інертного газу під тиском 180 атм. монокристали CdS . Отримані зразки для покращення їхнього стехіометричного складу та зняття ростових напруг відпалювали в атмосфері сірки. Вирощування монокристалів CdS здійснювали в Інституті монокристалів НАН України (м. Харків). Для збільшення дефектності окремі одержані таким способом монокристали опромінювали нейтронами в атомному реакторі ВВР-М Інституту ядерних досліджень НАН України (м. Київ).

Для здійснення вимірювань виготовляли зразки із середньої частини злитка у вигляді плоскопаралельних пластинок завтовшки 0,1–0,06 мм із поверхнями оптичної якості або тонкі

сколи. Гексагональна вісь \vec{C} лежала в площині поверхні. Оптичні вимірювання здійснювали за допомогою монохроматора МДР-206 із датчиками на основі кремнієвого фотоприймача.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Людство вступило в еру інтенсивної заміни традиційних органічних носіїв енергії на неорганічні відновлювальні й нетрадиційні. На перше місце за своєю значимістю та високими енергоресурсами виходить ядерна енергетика, яка розвивається на базі нових високонадійних ядерних реакторів. Широке використання ядерної енергетики й різних видів радіації в промисловості, у науці й техніці вимагає надійного радіаційного контролю. Сучасні найкращі сенсори радіаційного випромінювання ґрунтуються на досконалих напівпровідникових матеріалах, наприклад германії, кремнії, телуриді кадмію. Деякі з них для збільшення чутливості потребують охолодження. Крім того, у процесі експлуатації, за рахунок утворення радіаційних дефектів відбувається деструкція кристалічної ґратки й погіршення параметрів детекторів. Тому актуальною є проблема отримання дешевого радіаційно-стійкого матеріалу твердотільної електронної техніки, зокрема призначеної для моніторингу радіаційного випромінювання. Вважають, що такими матеріалами можуть бути аморфні напівпровідники, або багатокомпонентні сполуки.

Через особливості технологій отримання багатокомпонентні напівпровідникові сполуки характеризуються високою концентрацією структурних дефектів, що наближає їх до неупорядкованих систем. Вивчення неупорядкованих структур, до яких належать аморфні, склоподібні й дефектні напівпровідники, урахувавши вказані вище причини, є перспективною тематикою наукових досліджень. Автори роботи [1] вважають, що всякий повністю компенсований кристалічний напівпровідник є моделлю аморфного напівпровідника.

Ми у своєму дослідженні як модель неупорядкованого напівпровідника використовували якісні монокристали сульфід кадмію, опромінені швидкими реакторними нейтронами із середньою енергією $E \approx 1 \text{ MeV}$. Як відомо [2; 3], нейтронне опромінення багатьох напівпровідникових матеріалів веде до утворення кластерів дефектів (КД) – крупномасштабних (декілька десятків нанометрів) дефектних включень. Утворення КД і їх вплив на деякі фізичні властивості монокристалів CdS досліджено в багатьох роботах, наприклад у [4; 5]. Такі напівпровідники є доброю моделлю неупорядкованих систем із випадковим розподілом крупномасштабних потенціалів, утворених КД в об'ємі опроміненого зразка.

Край власного поглинання (КП) у нейтронно опромінених монокристалах CdS добре описується експоненційною функцією, характерною для неупорядкованих напівпровідників, до яких, наприклад, відносять сильно леговані компенсовані матеріали [6].

$$K \sim \exp[-(E_g - h\nu) / \Delta], \quad (1)$$

де Δ – характеристична енергія, яка залежить від ступеня розупорядкування кристалічної ґратки й визначає нахил кривих поглинання $\ln K = f(h\nu)$.

Уперше залежність (1) спостерігав Урбах [7], тому вона й дістала назву правила Урбаха. При цьому Δ виявилось залежним від температури:

$$\Delta \sim kT. \quad (2)$$

Зазвичай, у Δ правилі Урбаха пояснювали взаємодією фотонів із фононами, за рахунок якої компенсувався дефіцит енергії для фотопереведення електронів із валентної зони в зону провідності. Проте в сильно легованих і компенсованих напівпровідниках Δ виявилось не залежним від температури або залежним тільки в області високих температур [6; 8].

Потенціал випадкового електричного поля в дефектному напівпровіднику веде до однакової модуляції країв зони провідності й валентної зони. У класичному наближенні така модуляція не повинна змінювати ширину забороненої зони напівпровідника. У реальному випадку внаслідок квантових ефектів виникають хвости щільності електронних станів, які прилягають до країв дозволених зон і формують спектральну залежність $K(h\nu)$ в області фундаментальних переходів (формула 1).

У більшості наукових джерел трапляється два підходи до пояснення поглинання світла в області (КП) із дефіцитом енергії кванта світла. Автори [6; 9; 10] переконані, що такі переходи здійснюються

за допомогою квантового тунелювання під горби потенціального рельєфу зони провідності. Такий підхід ґрунтується на ефекті Франца-Келдиша [11; 12] у внутрішніх електричних полях, що виникають при флуктуації концентрації заряджених домішок.

У роботі [13] обґрунтовано інший варіант виникнення поглинання світла з дефіцитом енергії на краю власних переходів. Згідно із цією теорією, зміна локальної енергії електронів або дірок у потенціальних ямах, зумовлених флуктуацією концентрації заряджених домішок, визначається співвідношенням невизначеності. Установлено залежність положення енергетичних рівнів у ямах від глибини потенціальних ям γ , їхніх лінійних розмірів L й ефективної маси носія m^* . Таке співвідношення представлено в роботі [11]:

$$\gamma \geq h^2 / 2m^* L^2, \quad (3)$$

тобто потенціальна енергія має бути більшою, ніж мінімальна кінетична енергія носія, що виникає у випадку локалізації його в ямі розміром L [14].

Спектральна залежність $K(h\nu)$, згідно зі сказаним вище, визначається оптичними переходами електронів між енергетичними рівнями в потенціальних ямах на краю зон, утворених випадковим розподілом електричних полів у неупорядкованому напівпровіднику.

Ми у своїх експериментах використовували досконалі (згідно з параметрами, представленими в паспортному документі) монокристали CdS , вирощені в Інституті монокристалів НАН України (м. Харків). КП у таких зразках описується правилом Урбаха (1) і зі значенням Δ при $T \approx 77K$ рівним $0,02 - 0,03 eV$ у різних кристалах (рис. 1, залежність 1). Можна вважати, що в неопроміненних зразках КП формується прямими фотопереходами електронів із валентної зони в зону провідності за наявності незначних хвостів щільності станів, зумовлених переважно динамічним безладом (теплові фонони). Після опромінення зразків швидкими реакторними нейтронами ($E \approx 1MeV$), інтегральним потоком $\varphi \approx 3 \cdot 10^{18} cm^{-2}$ (умови опромінення представлені в роботі [5]) характер залежності $K(h\nu)$ в ділянці фундаментального поглинання змінився (рис. 1, залежність 2),

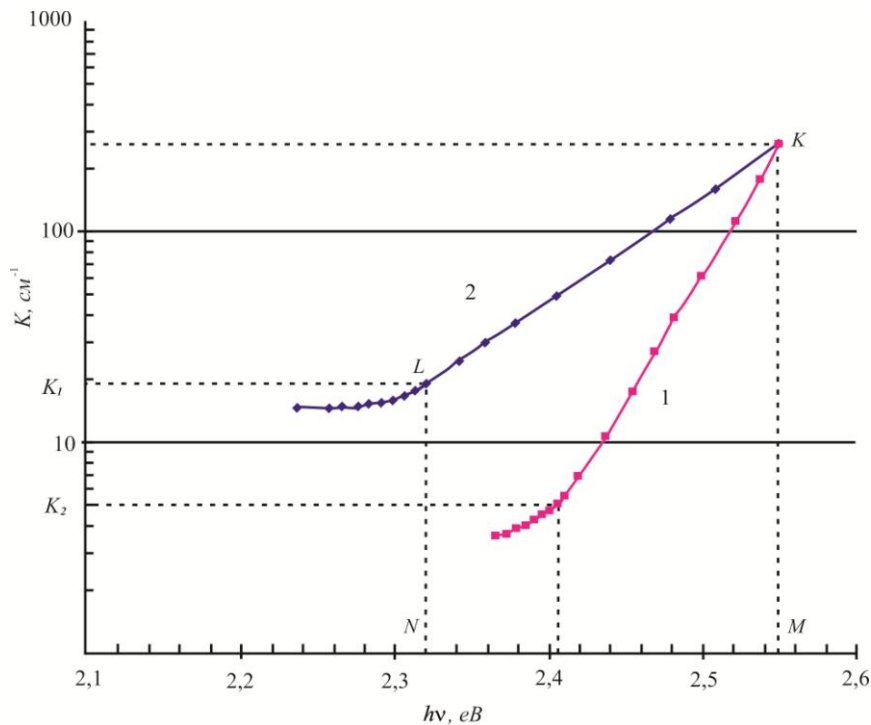


Рис. 1. Край поглинання при $T = 77K$ монокристала CdS : 1 – до опромінення; 2 – після опромінення швидкими нейтронами дозою $\varphi \approx 3 \cdot 10^{18} cm^{-2}$

відбулося розмиття КП і зсув його в область менших енергій. При цьому коефіцієнт поглинання добре описується формулою (1), але зі значенням Δ , що не залежить від температури (у ділянці вимірювання 77–300K), яке становило $\approx 0,085 - 0,09$ eV для різних зразків. Велике значення і незалежність від температури Δ характерні для аморфних і склоподібних напівпровідників [6; 8]. Це свідчить, що в опромінених зразках CdS характеристична енергія зумовлена статичним безладом (структурними дефектами радіаційного походження). У такому випадку КП формується оптичними переходами електронів між хвостами щільності станів, які прилягають до країв валентної зони й зони провідності (рис. 2).

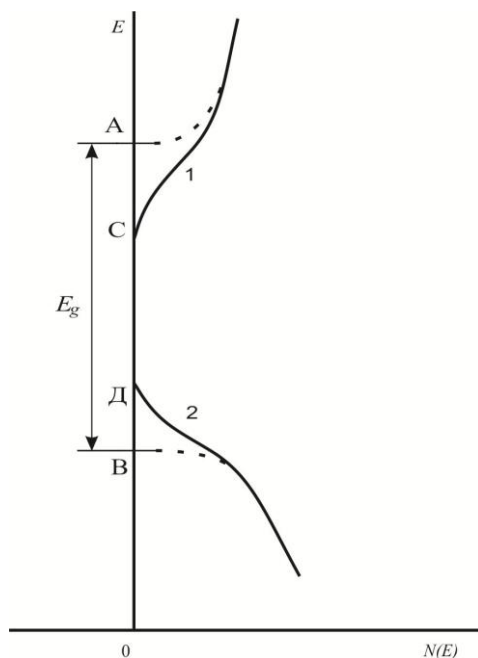


Рис. 2. Схематичне зображення розподілу електронних станів у прямозонному напівпровіднику. Пунктирна крива – досконали, суцільна – дефектні кристали; 1, 2 – хвости щільності станів; A, B – краї зон досконалого кристала; C, D – краї хвостів щільності станів

Точка, де перетнулися прямі, які є продовженням спектрів поглинання, визначається однаковою енергією переходів у неопроміненому й опроміненому зразках. Початок хвоста щільності, який визначається переходом між краями хвостів валентної зони та зони провідності, ми визначили точкою, яка розділяє урбахівський край і переходи, що відповідають передкрайовій області. Різниця енергій між точками K_1 і K_2 (рис. 1) визначає протяжність хвостів щільності станів у дефектному зразку. Для випадку наших об'єктів дослідження вона становила $\sim 0,09$ eV.

Оскільки ефективна маса в цих хвостах різна, то слід сподіватися, що їхня роль у формуванні краю оптичних переходів у дефектних напівпровідниках дещо різна. Як відомо [15], ефективна маса електронів у зоні провідності монокристалів CdS рівна $m_e^* = 0,2m_e$ (де m_e – маса вільного електрона).

Валентна зона сульфїду кадмію складається з двох підзон – зони легких і важких дірок із різною ефективною масою дірок, більшою від ефективної маси електронів. Ці підзони за рахунок спінорбітальної взаємодії розщеплені на 0,016 eV у центрі зони Брілюена і мають різну симетрію. Тому вимірювання, проведені в поляризованому світлі з \vec{E} , паралельним і перпендикулярним оптичній осі кристала C , відбуваються зі зміщенням КП, що відповідає оптичним переходам із різних підзон валентної зони (рис. 3).

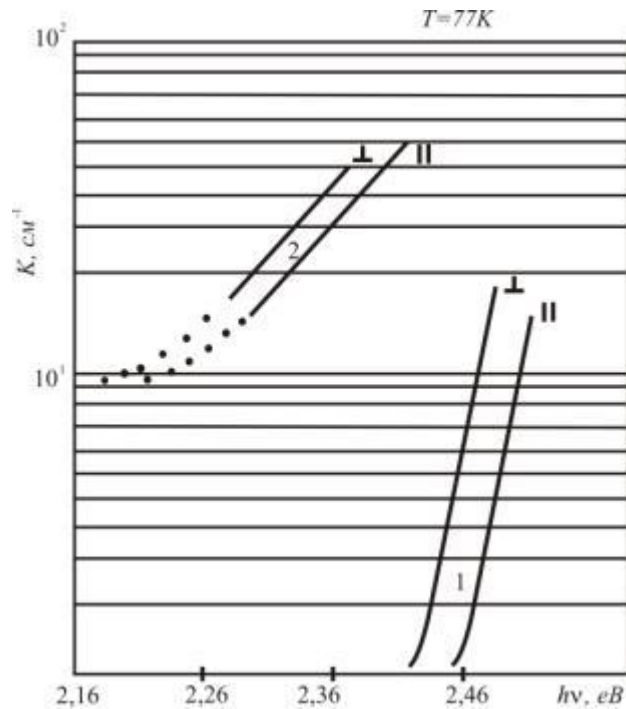


Рис. 3. Край поглинання монокристалла CdS при $77K$: 1 – неопроміненого; 2 – опроміненого швидкими нейтронами дозою $\varphi \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. \perp і \parallel – відповідає поляризованому світлу з \vec{E} перпендикулярним і паралельним осі C кристала

Паралельність прямих \perp і \parallel для неопроміненого й опроміненого CdS свідчить про однакове значення Δ у формулі (1). Однакове значення протяжності хвостів ΔE_x у дефектних монокристалах CdS при переходах із різних підзон валентної зони в зону провідності засвідчує незначну роль різних ефективних мас дірок у валентних підзонах у формуванні хвостів щільності станів. Тому формула (3), яка лежить в основі інтерпретації формування хвостів щільності станів, очевидно, менш коректна, ніж теорія, яка ґрунтується на роботах авторів [6; 9; 10].

Висновки та перспективи подальших досліджень. Отже, у дефектних (опромінених) монокристалах CdS із глибоким положенням рівня Фермі в забороненій зоні власні оптичні переходи з дефіцитом енергії фотонів здійснюються переходами електронів і зі стелі, заповненої електронами валентної зони, за допомогою квантового тунелювання під горби потенціального рельєфу зони провідності. Менша ефективна маса електронів, порівняно з такою для дірок, сприяє більшій ефективності квантових переходів у хвості зони провідності, ніж це характерно для рельєфу валентної зони.

Джерела та література

1. Амorfный кремний / под ред. М. Бродски. – М. : Мир, 1982. – 419 с.
2. Винецкий В. Л. Радиационная физика полупроводников / В. Л. Винецкий, Г. А. Холодарь. – Киев : Наук. думка, 1979. – 335 с.
3. Влияние дефектов, образованных быстрыми реакторными нейтронами на экситонные спектры люминесценции монокристаллов сульфида кадмия / Г. Е. Давидюк, Н. С. Богданюк, В. В. Божко, А. Г. Кевшин, В. С. Манжара, В. Кажукаускас // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44. – В. 9. – С. 1189–1193.
4. Келдыш Л. В. Инфракрасное поглощение в сильно легированном германии / Л. В. Келдыш, Г. П. Прошко // ФТТ. – 1963. – Т. 5, № 11. – С. 3378–3382.
5. Келдыш Л. В. О влиянии сильного электрического поля на оптические характеристики непроводящих кристаллов / Л. В. Келдыш // ЖЭТФ. – 1958. – Т. 34. – С. 1138–1141.
6. Конозенко И. Д. Радиационные эффекты в кремнии / И. Д. Конозенко, А. К. Семенюк, В. И. Хиврич. – Киев : Наук. думка, 1974. – 199 с.
7. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Дэвис. – М. : Мир. – 1974.

8. Об энергетическом спектре сильно легированного арсенида галлия / В. С. Багаев, Ю. Н. Берозашвили, Б. М. Вул [и др.] // ФТТ. – 1964. – Т. 6, № 5. – С. 139–145.
9. 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. высш. учеб. заведений. Физика. – 1980. – № 7. – С. 37–41.
10. Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$ / [под ред. С. А. Медведева]. – М. : Мир, 1970. – 624 с.
11. Шкловский Б. И. Полностью компенсированный кристаллический полупроводник как модель аморфного полупроводника / Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос // ЖЭТФ. – 1972. – Т. 62, вып. 3. – С. 1156–1165.
12. Шкловский Б. И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос. – М. : Наука, 1979. – 416 с.
13. Электронная теория неупорядоченных полупроводников / [В. Л. Бонч-Бруевич, И. П. Звягин, Р. Кайпер и др.]. – М. : Наука, 1982. – 333 с.
14. Franz W. Einfluss eines elektrischen Feldes auf eine optische Absorptionskante / W. Franz // Z. Naturforschung. – 1958. – В. 13a, No. 6. – S. 484–489.
15. Urbach F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids / F. Urbach // Phys. Rev. – 1953. – Vol. 92, No. 2. – P. 1324.

Давидюк Георгий, Мирончук Галина, Замуруева Оксана, Шаварова Анна. Образование хвостов плотности электронных состояний у краев зон в облученных быстрыми нейтронами монокристаллов. В работе исследовались спектры поглощения совершенных кристаллов CdS до и после облучения быстрыми реакторными нейтронами со средней энергией 1 МэВ дозой $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ в области температур 77–300 К. Измерения показали, что и до, и после облучения энергетическая зависимость коэффициента поглощения хорошо описывается правилом Урбаха. Характеристическая энергия, которая зависит от степени разупорядочения решетки, при $T = 77 \text{ К}$ возросла после облучения от 0,02–0,03 эВ до 0,085–0,09 эВ и не зависела от температуры после облучения кристаллов. Протяженность хвостов плотности состояний в облученных образцах оказалась одинаковой при переходах из разных подзон валентной зоны в зону проводимости и составила около 0,09 эВ. Анализ полученных результатов показал, что в дефектных (облученных) монокристаллах с глубоким положением уровня Ферми в запрещенной зоне собственные оптические переходы с дефицитом энергии фотонов осуществляются переходами электронов с потолка заполненной электронами валентной зоны путём квантового туннелирования под холмы потенциального рельефа зоны проводимости. Меньшая эффективная масса электронов, по сравнению с таковой для дырок, способствует большей эффективности квантовых переходов в хвосте зоны проводимости, чем это характерно для рельефа валентной зоны.

Ключевые слова: полупроводники, нейтронная радиация, дефекты, уровень Ферми, хвосты плотности.

Davydyuk Georgy, Myronchuk Galina, Zamurueva Oksana, Shavarova Ganna. Formation of Electronic States Near the Band Edges in Single Crystals Irradiated by Fast Neutrons. We investigated the absorption spectra of perfect CdS crystals before and after irradiation by fast reactor neutrons with an average energy of 1 MeV with the dose $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ in the temperature range 77–300 K. The measurements showed that both before and after irradiation, the energy dependence of the absorption coefficient is well described by the Urbach rule. The characteristic energy, which depends on the degree of disorder of the lattice, at $T = 77 \text{ K}$ increased after irradiation from 0,02–0,03 eV to 0,085–0,09 eV and did not depend on the temperature for irradiated crystals. The width of the density-of-states tails in the irradiated samples was similar for the transitions from the different sub-bands of the valence band to the conduction band and constituted about 0,09 eV. Analysis of the experimental data showed that in the defective (irradiated) single crystals with a deep position of the Fermi level in the forbidden zone intrinsic optical transitions with a deficit of photon energy occur due to the transitions of electrons from the ceiling of filled valence band by quantum tunneling under the hills of the potential profile of the conduction band. The smaller effective mass of electrons, than that of the holes enhance the greater efficiency of quantum transitions in the tail of the conduction band than it is typical for the relief of the valence band.

Key words: semiconductors, neutron radiation, defects, the Fermi level, density-of-states tails.

Статтю подано до редколегії
25.12.2013 р.