

CONDUCTIBILITATEA ȘI STABILITATEA IRADIAȚIONALĂ A TIOINDATULUI DE ZINC



DR., CONF. UNIV. VALENTINA PÎNTEA,
CATEDRA DE FIZICĂ, UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI

MATERIALELE CU PROPRIETĂȚI DE SEMICONDUCTORI SUNT SENSIBILE ȘI ÎȘI MODIFICĂ DESTUL DE ESENȚIAL PROPRIETĂȚILE FIZICE SUB ACȚIUNEA RADIAȚIILOR EXTERIOARE ȘI LA BOMBARDAREA LOR CU PARTICULE ELEMENTARE DE ENERGII ÎNALTE. SUB ACȚIUNEA RADIAȚIILOR EXTERIOARE SAU SUB ACȚIUNEA DIFERITELOR PARTICULE ELEMENTARE DE ENERGII ÎNALTE, ÎN CRISTALE, DE OBICEI ÎN URMA IONIZĂRII, APAR CENTRE SUPLIMENTARE DE ÎMPRĂȘTIERE A PURTĂTORILOR DE SARCINĂ.

Studiul experimental și teoretic al acestor procese este actual din punctul de vedere al stabilității caracteristicilor dispozitivelor microelectronice și preîntâmpinării proceselor de degradare a aparatelor confecționate pe baza diferitelor materiale cu proprietăți de semiconductori. Din aceste considerente, este foarte importantă efectuarea cercetărilor ce țin de influența fasciculelor de electroni cu energii până la 100 keV asupra proprietăților fizice ale semiconductoarelor. Pentru a evidenția modificările ce au loc asupra proprietăților optice, fotoelectrice și de iradiere s-au cercetat spectrele de absorbție optică, fotoconductibilitate (FC) pentru probele neiradiate și iradiate cu diferite doze de electroni la anumite energii, inclusiv radiația ultravioletă [1]. În funcție de elementul de dopare, concentrația impurității se afla în intervalul $(1,2 \cdot 10^{19} \div 2 \cdot 10^{20}) \text{ cm}^{-3}$. Tehnologia de creștere a tioindatului de zinc este descrisă detaliat în [2, 3].

REZULTATELE EXPERIMENTALE REFERITOARE LA CONDUCTIBILITATEA IRADIAȚIONALĂ

Conductibilitatea iradiațională a fost măsurată în vid la temperatura de 296 K, atât în regim staționar, cât și modulată, conform metodei descrise în [4]. Densitatea curentului fasciculului de electroni era asigurată de fluxul particulelor de ordinul $10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ și energia de bombardare constituia corespunzător – 30; 40; 75 keV.

Din dependența dintre schimbarea rezistenței relative R/R_0 și densitatea curentului fluxului de electroni, pentru trei probe de ZnIn_2S_4 la 40 keV (fig. 1) se observă că această dependență pentru toate probele reprezintă, practic, o funcție liniară în tot intervalul de cercetare.

De asemenea, a fost cercetată dependența dintre rezistența relativă (R/R_0) și doza de iradiere la diferite valori de excitare ale energiei fluxului de electroni. Conform acestei dependențe, se observă că la 75 keV (curba 1, fig. 2) rezistența scade ușor, într-un interval îngust de variație a dozei de iradiție. La energia fasciculului de electroni de 40 keV (curba 2, fig. 2), se observă că această trecere este foarte lentă, aproximativ liniară, iar la energia 30 keV dependența de doză este practic o funcție liniară în intervalul cercetat.

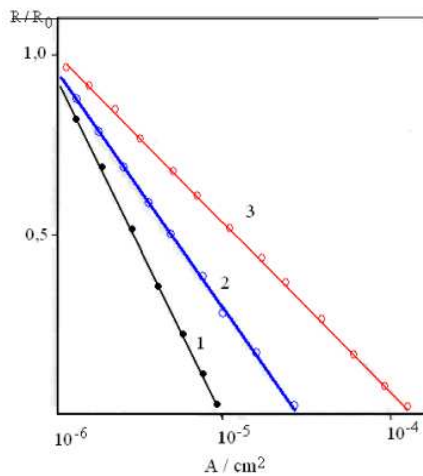


Fig. 1. Dependenta de mărimea curentului fascicului de electroni pentru probe de ZnIn_2S_4 ; grosimea probelor: 1 - 0,20 mm; 2 - 0,5 mm; 3 - 1,0 mm

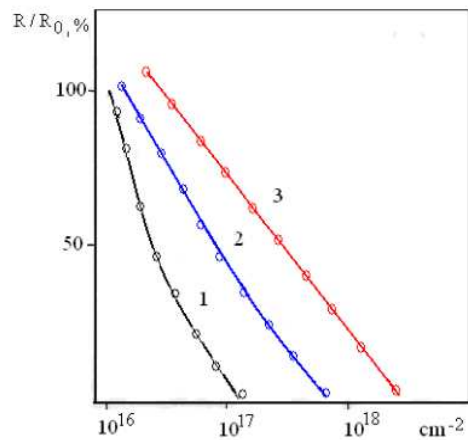


Fig. 2. Dependenta dintre rezistența relativă R/R_0 și doza de iradiere la diferite valori ale energiei fascicului de electroni: 1 - 75; 2 - 40; 3 - 30 keV

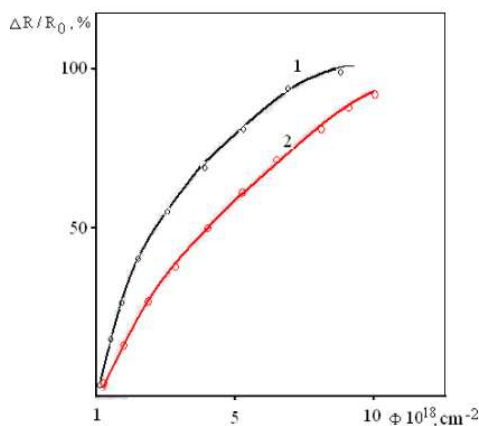


Fig. 3. Dependenta $\Delta R/R_0$ a monocristalelor ZnIn_2S_4 în funcție de doza de iradiere, $T=296\text{K}$; 1 - 50 keV; 2 - 100 keV

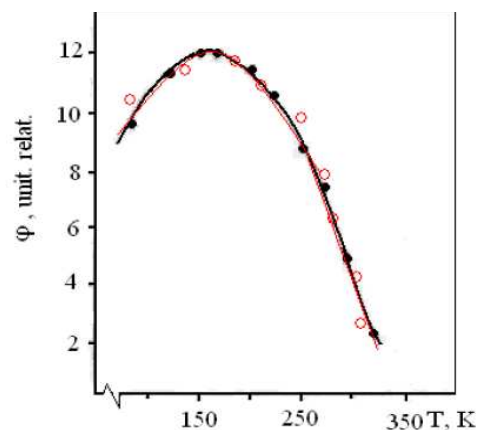


Fig. 4. Dependenta de temperatură a parametrului ϕ pentru electroni accelerați:

1. \circ - 50 keV; 2. \bullet - 100 keV; $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$

Pentru toate măsurările descrise anterior s-a observat o conductibilitate constantă a probelor la întuneric, constituind $(10^7 \div 10^9) \Omega$. La doze mari de iradiere, s-au înregistrat schimbări ireversibile ale rezistenței la întuneric, în urma cărora ele pierd fotosensibilitatea. Schimbarea esențială a conductibilității la întuneric la doze mari ($10^{18} \div 10^{20}$) cm^{-2} indică o creștere bruscă a concentrației purtătorilor de sarcină echilibrați, în volumul monocristalului

(cel puțin la adâncimea de pătrundere a electronilor de $\approx 5 \mu\text{m}$).

Dependenta $\Delta R/R_0$ în funcție de doza de iradiere, unde $\Delta R = R_0 - R$, R - rezistența la întuneric a probei după iradierea cu doza de $(10^{18} \div 10^{20}) \text{ cm}^{-2}$ este reprezentată în fig. 3.

Din dependența respectivă rezultă că la doza de iradiere de 10^{20} cm^{-2} rezistența la întuneric devine foarte mică, aproximativ $10^2 \Omega \text{ cm}$.

În fig. 4 este reprezentată dependența de temperatură a parametrului φ pentru electroni accelerați cu energia: 1 -50 keV și 2 -100 keV la doza de iradiere $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, unde

$$[\varphi] = \Delta R / R_0 \Phi = \text{cm}^{-2}.$$

Astfel, în baza celor expuse se poate menționa că energia de activare a conductibilității scade odată cu micșorarea rezistenței probei.

Utilizând rezultatele experimentale privind conductibilitatea catodică a monocristalelor ZnIn_2S_4 , rezultă că tipul de conductibilitate a monocristalelor în acest caz nu se schimbă. În viziunea noastră, surplusul de concentrație a purtătorilor echilibrați apare datorită activării donozilor mărunți care, probabil, se formează la o iradiere intensivă. Experimental s-a stabilit că majorarea dozei duce la diminuarea energiei de activare. Spre exemplu, pentru doza de $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, energia de activare a constituit 0,006 eV, care este comparabilă cu energia de ionizare a atomilor de Zn între noduri Zni pentru rețeaua ZnO, conform datelor din [5]. Deci, putem afirma că, în urma interacțiunii cu electronii de energii medii, în tioindatul de zinc apare zincul între nodurile rețelei cristaline.

Conform rezultatelor obținute anterior, vom examina unii parametri de exploatare ai detectoarelor de electroni cu energii până la 50 keV, confecționați pe baza tioindatului de zinc. Pentru electronii cu energii de 50 keV și numărul electronilor excitați într-o secundă de $\approx 10^{15} \text{ s}^{-1}$, timpul de viață a purtătorilor liberi constituie aproximativ ($\tau \approx 10^{-3} \text{ s}$), iar coeficientul de înmulțire interioară a purtătorilor la tensiunea de contact ($5 \div 20$)V calculată atinge valoarea $\approx 10^3$ [6, 7] care, evident, este mai mic față de 10^8 pentru compușii binari. Determinată experimental, puterea detectorului a atins valoarea de $5 \text{ W} \times \text{cm}^{-2}$, pe când pentru detectoarele în baza CdS și CdSe este de $10^{-3} \text{ W} \times \text{cm}^{-2}$ [8].

Pentru elaborarea detectoarelor de particule cu energie înaltă și de iradiție cu raze roentgen, trebuie să se țină cont și de alte avantaje: confecționarea simplă a detectoarelor și funcționarea lor în regim staționar și modulată; stabilitatea înaltă la acțiunea fasciculelor de electroni cu energii mari și raze X. Investigațiile referitoare la elaborarea detectoarelor de tip nou sau a unor noi versiuni modificate ale acestora, permit obținerea unor parametri de exploatare mult mai performanți comparativ cu cei existenți.

Posedând stabilitate înaltă la iradiere, compușii investigați au multiple aplicații practice, inclusiv pentru construirea detectorului de radiație roentgen. Așadar, parametrii optimi creează posibilitatea de a utiliza detectorul de raze X atât în medicină, biologie, cât și în agricultură.

REZULTATELE EXPERIMENTALE ALE STABILITĂȚII IRADIAȚIONALE

În prezenta lucrare sunt analizate rezultatele experimentale ale studiului asupra modificării proprietăților fotoelectrice și de iradiere sub influența fasciculului de electroni accelerați în combinațiile ternare de tipul compușilor $A^{\text{II}}B_2^{\text{III}}C_4^{\text{VI}}$ prin exemplul compusului tipic ZnIn_2S_4 . Pentru cercetare s-au ales plăci perfecte după densitatea defectelor, cu o suprafață exterioară optic calitativă ce aveau grosimea între 0,20 și 1,0 mm, obținute din faza gazoasă, utilizând iodul în calitate de agent de transport.

În urma investigațiilor experimentale, au fost determinate spectrele fotoconductibilității compușilor stratificați ZnIn_2S_4 pentru proba inițială (curba 1, fig. 5) și iradiată cu doze diferite de electroni accelerați 10^{18} cm^{-2} , 10^{20} cm^{-2} cu energia de 60 keV, (curbele 2 și 3, fig. 5). FC a fost înregistrată în regim staționar. Din comparația curbelor respective se observă că, după iradierea cu doza de 10^{18} cm^{-2} , maximum spectrului se deplasează în regiunea energiilor joase, fiind situat la 2,68 eV (curba 2, fig. 5). Pe aripa energiilor înalte ale spectrului se observă clar o particularitate-platou, la 2,85 eV. Merită de menționat faptul că la doza de iradiere 10^{18} cm^{-2} are loc creșterea intensității semnalului FC în maximum situat la 2,85 eV, ce corespunde absorbției fundamentale.

În baza cercetărilor s-a constatat că spectrul FC al monocristalelor de ZnIn_2S_4 suportă schimbări radicale, cu mărirea dozei de iradiere (curba 3, fig. 5). La iradierea tioindatului de zinc cu electroni accelerați la doza de 10^{20} cm^{-2} valoarea maximă a sensibilității este deplasată și mai mult în regiunea energiilor joase și se fixează la 2,34 eV. Pe aripa energiilor înalte ale spectrului se evidențiază un maximum suplimentar la 2,63 eV, cedând ca intensitate în fața spectrului inițial (curba 1). La doze mari de iradiere 10^{20} cm^{-2} , ireversibil, la întuneric, rezistența probei scade până la $10^2 \Omega \text{ cm}$, respectiv, se micșorează și fotosensibilitatea.

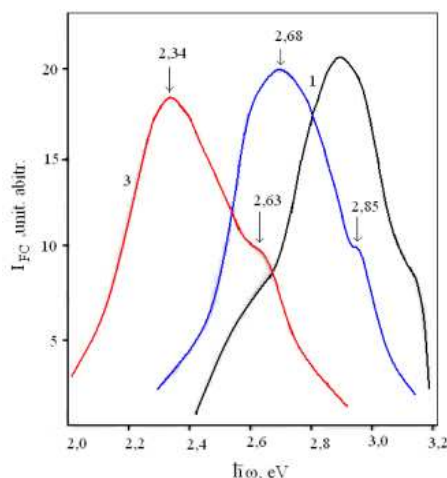


Fig. 5. Spectrele fotoconductibilității compușilor ternari $ZnIn_2S_4$; probă inițială (curba 1) și iradiată cu doze diferite de electroni accelerați $D \approx 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, $D \approx 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ (curbele 2 și 3), cu energia de 60 keV

ANALIZA REZULTATELOR

Analizând rezultatele investigațiilor asupra proprietăților monocristalelor de $ZnIn_2S_4$, iradiate cu diferite doze de electroni accelerați cu energia de 60 keV, se poate constata că la doze mai mari de 10^{19} cm^{-2} au loc schimbări ireversibile ale proprietăților optice și fotoelectrice ale probelor semiconductorului.

Investigații similare s-au efectuat și asupra cristalelor de $CdGa_2S_4$ care au demonstrat că la iradierea lor cu doza de 10^{20} cm^{-2} se înregistrează schimbări esențiale ale proprietăților optice și de iradiere.

Generalizând aceste rezultate, putem remarca stabilitatea înaltă a proprietăților optice și de iradiere a compușilor semiconductori $CdGa_2S_4$ și $ZnIn_2S_4$, fapt care este demonstrat și de rezultatele cercetărilor spectrului de absorbție optică a probelor de $ZnIn_2S_4$, iradiate cu electroni accelerați cu energia de 50 și, respectiv, 100 keV, la o densitate a fasciculului de electroni de $1,5 \times 10^{-2} \text{ A} \times \text{cm}^{-2}$, la temperatura de 296 K (fig. 6). Sectorul exponențial al spectrului de absorbție se explică prin prezența „cozilor” densității de stare a benzii de conductibilitate condiționată de dezordonarea subrețelei cationice. Acest fapt este descris detaliat în cazul tioidatului de zinc în [3].

În baza studiului asupra datelor bibliografice se poate remarca faptul că schimbările esențiale ale

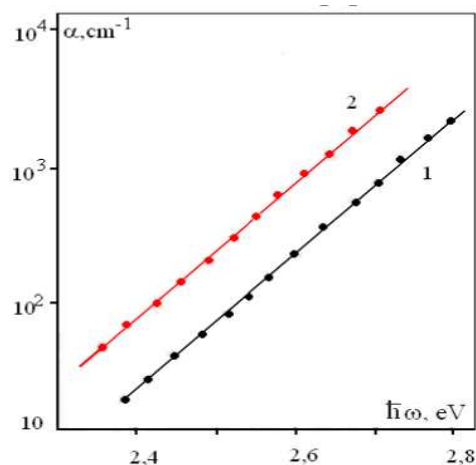


Fig. 6. Absorbția optică pentru monocristalele $ZnIn_2S_4$ iradiate cu electroni accelerați: 1 – 50 keV; 2 – 100 keV; $j = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$; $T = 296 \text{ K}$

proprietăților semiconductorilor elementari sau binari [9] la iradierea lor cu electroni de energii de până la 100 keV au loc începând cu dozele de $(10^{14} \div 10^{16}) \text{ cm}^{-2}$, iar în cazul compușilor $ZnIn_2S_4$ și $CdGa_2S_4$ asemenea schimbări majore ale proprietăților optice se produc începând cu dozele mai mari de 10^{19} cm^{-2} .

În cazul compușilor semiconductori ternari, care posedă o bandă de energie interzisă largă, mai mare decât 3 eV, la iradierea lor cu doze de $\approx 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, se evidențiază o micșorare a absorbției optice în domeniul ultraviolet al spectrului, numit *efectul dozelor mici*. Aceste rezultate corelează cu datele expuse în [10]. Creșterea absorbției se înregistrează la doze mai mari de 10^{15} cm^{-2} .

Rezultatele obținute și relatate în prezenta lucrare, referitoare la natura structurii clare a spectrului fotoconductibilității monocristalelor de $ZnIn_2S_4$ iradiate cu doză de 10^{18} cm^{-2} , sunt consecințe ale îmbunătățirii stării suprafeței monocristalelor la etapa inițială de iradiere, care presupunem că influențează recombinarea purtătorilor de sarcină liberi la suprafața probei.

În același timp, constatăm că mecanismul de formare a defectelor din zona de prag în compușii stratificați $ZnIn_2S_4$ se declanșează la doze mai mari

de 10^{18} cm^{-2} . De asemenea, a fost cercetată FL monocristalelor inițiale și a celor iradiate ($7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) cu electroni având energia 50 keV, excitată cu ajutorul lămpii cu mercur de tipul HBO-500 și înregistrată la 80 K.

În spectrul fotoluminescenței probei dozate nu s-a observat o deplasare vădită a maximului. Se poate menționa o anumită diferență în semilățimea benzilor de emisie a probei iradiate și celei inițiale de la 0,5 la 0,4 eV, respectiv, și o reducere esențială a intensității în maximuri. Pe aripa energiilor joase pentru probele iradiate apare un vârf maxim la energia de 1,5 eV.

CONCLUZII

- Rezultatele experimentale privind particularitățile modificării spectrului energetic în compuși investigați vor stimula cercetările științifice sub aspect teoretic, spre exemplu, la calcularea spectrului energetic al tranzițiilor optice intercentru, și sub aspect aplicativ: spectrul larg de transparență optică al acestor compuși determină posibilitățile majore de aplicare în optoelectronica contemporană; particularitățile spectrelor de catodo-, FL și RL demonstrează posibilități largi de folosire a compușilor CdGa_2S_4 în calitate de element activ în modificarea laserelor.

- Dependența liniară, înregistrată experimental, dintre rezistența relativă a tioindatului de zinc și mărimea curentului fasciculului de electroni ca excitanți demonstrează că acești compuși semiconductorilor pot fi folosiți cu succes ca element activ pentru detectoare de electroni și raze X. Se propune modelul detectorului de particule accelerate și raze X, care poate funcționa atât în regim staționar, cât și modulată. Se evaluează coeficientul de amplificare internă a purtătorilor de sarcină – la tensiunea aplicată de 20 V având valoarea de $\approx 10^3$. S-a demonstrat că parametrii optimi ai compușilor investigați fac posibilă utilizarea detectorului de electroni și raze X în medicină, ecologie, dar și în agricultură.

REFERINȚE

- JITARI, V., ABABII, I. *Fotorezistor pentru diapazonul ultraviolet // Brevet de invenție MD 2466 G2 din 31.05.2004.*
- ЖИТАРЬ, В.Ф., АРАМЭ, Е.Д., МАЧУГА, А.И. и др. *Влияние специфики и кристаллической структуры ZnIn_2S_4 на оптическое поглощение.* Воронеж, 1989. С. 8.
- ЖИТАРЬ, В.Ф., АРАМЭ, Е.Д., РАДАУЦАН, С.И., и др. *Получение, структура и люминесценция ZnIn_2S_4 .* Материалы VIII-й Всес. конф. по росту кристаллов. Харьков, 1992. Т. 1. С. 275.
- MACIUGA, A., RADU, R., PÎNTEA, V., STRATAN, I. *Luminescent properties triple semiconductors under the action of x rays.* Chisinau: ICMCS-2005. September 15-17. Vol. 1. Pp. 204-207.
- ZHITAR, V.F., PAVLENKO, V.I., SHEMYAKOVA, T.D. *Anisotropy of optical transmission and PL in ZnIn_2S_4 and $\text{ZnIn}_2\text{S}_4:\text{Cu}$ single crystals.* Surface Engineering and Applied Electroch. December 2010. V. 46. Issue 6. Pp. 628-631.
- АТАБЕКЯН, Р.Р., ВИПЕЦКИЙ, В.Л., ГЕВОРКЯН, В.А. и др. *Оптический эффект малых доз в радиационной физике твердого тела.* Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 9. Вып. 23. С. 1448.
- SHENGJIE, Peng, LINLIN, Li, YONGZHI, Wu, LIN, Jia, et.al. *Size-and shape-controlled synthesis of ZnIn_2S_4 nanocrystals with high photocatalytic performance.* CrystEngComm, 2013. Vol. 15. P. 1922.
- КОМАШЕНКО, В.Н., МАМОК, Н.Ф., ФЕДОРУС, Г.А. и др. *Детекторы электромагнитного и корпускулярного излучения на основе гетероперехода $p\text{-Cu}_2\text{S}_2\text{-}n\text{-CdS}$.* Полупроводниковая техника и микроэлектроника. 1973. Вып. 13. С. 33-34.
- ВАВИЛОВ, В.С., КИВ, А.Е., НИЯЗОВ, О.Р. *Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках.* Москва: Наука, 1981. С. 40.
- МИХАЙЛОВ, М.М. *Изменение энергии активации поверхностной проводимости поликристаллической окиси цинка при облучении электронами.* Известия ВУЗ-зов. Физика, 1984. Вып. 7. С. 94-97.

REZUMAT

Conductibilitatea și stabilitatea iradiațională a tioindatului de zinc. Sunt expuse rezultatele investigațiilor asupra conductibilității și stabilității iradiaționale ale monocristalelor de ZnIn_2S_4 într-o bandă largă de energii ale electronilor incidenți (30÷75 keV) și, respectiv, doze (10^{14} ÷ 10^{19}) cm^{-2} . Se analizează posibilitatea confecționării detectoarelor de electroni accelerați și se apreciază parametrii acestora. Luând în considerație faptul că valorile energiilor de ordinul 102 keV sunt în apropierea pragului de formare intensivă a defectelor structurale, se analizează influența acestui fenomen asupra parametrilor detectorului.

ABSTRACT

Irradiation Conductivity and Stability of the Zinc Thioindate. This study presents the results of investigations on the irradiation conductivity and stability of single crystals ZnIn_2S_4 in a wide range of incident electron energies (30÷75 keV) and the

respective doses (10^{14} ÷ 10^{19}) cm^{-2} . It considers the possibility of manufacturing accelerated electron detectors and assesses their parameters. Considering that the energy values of the order 102 keV are near the threshold of intensive formation of structural defects, the influence of this phenomenon on the detector parameters is subject to analysis.

РЕФЕРАТ

Проводимость и радиационная стойкость тιοиндата цинка. Изложены результаты исследований проводимости и радиационной стойкости монокристаллов ZnIn_2S_4 широкого диапазона энергий падающих электронов (30÷75 кэВ) и соответственно доз (10^{14} ÷ 10^{19}) см^{-2} . Проведен анализ возможности изготовления детекторов ускоренных электронов и представлена оценка их параметров. Поскольку значения энергий порядка 102 кэВ приближены к порогу интенсивного формирования структурных дефектов, анализируется влияние данного явления на параметры детектора.