

УДК 535.37

©1993

## УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА СПЕКТРЫ ОПТИЧЕСКОГО ПРОПУСКАНИЯ И ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ CdS

*О.А.Коротченков, А.Х.Рожко, А.М.Антонов, И.В.Островский*

Обнаружено увеличение прозрачности кристаллов CdS при воздействии ультразвуковой волны с интенсивностью, не превышающей  $0.5 \text{ Вт/см}^2$ , в температурном интервале 4.2–300 К. Показано, что оно может быть объяснено уменьшением показателя преломления кристалла и эффектами ионизации и перезарядки локальных центров под воздействием ультразвука.

Эффект деформационного изменения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  (или показателя преломления  $n$ ) исследовался ранее в различных твердых телах, в том числе и в полупроводниковых кристаллах [1,2]. Ранее было установлено, что эффективность воздействия высокочастотной ультразвуковой (УЗ) волны может существенно превышать эффективность гидростатического сжатия для процессов взаимодействия света с кристаллом [3]. Это обусловлено тем, что УЗ-воздействие не сводится к периодическому сжатию и растяжению в волне, а определяется также тепловым, пьезоэлектрическим действием УЗ, вкладом электрических полей движущихся дислокаций и генерируемых ультразвуком точечных дефектов [4]. Следовательно, можно ожидать существенного изменения  $n$  и управления показателем преломления вещества при действии УЗ. Кроме того, появляется возможность разработки нового метода акустомодуляционной спектроскопии твердых тел, где в отличие от традиционных методов электро- и фотомодуляции [5,6] используется УЗ-волна.

Эксперименты проводились на пластинчатых и объемных монокристаллах CdS. Пластинчатые образцы были выращены из паровой фазы и имели толщину 50–500 мкм, размеры поверхностей 1–10 мм. Гексагональная ось  $C_6$  была направлена вдоль длины образца. Для возбуждения УЗ-волн Лэмба на противоположные грани у торца кристалла наносились In-Ga электроды. УЗ возбуждался за счет собственного пьезоэффекта в CdS при подаче на электроды высокочастотного напряжения  $V$  в интервале частот 5–20 МГц. Объемные монокристаллы CdS, специально не легированные и с примесью Te (0.01%), имели характерные размеры граней от 3 до 9 мм. УЗ-волны с частотой 2.6–2.8 МГц возбуждались с помощью пьезокерамических преобразователей, приклеенных к боковым граням кристаллов. Эксперименты проводились в температурном интервале 100–300 К, характерном для работы оптико-электронных устройств. При этом тонкие пластины CdS исследовались лишь при температуре

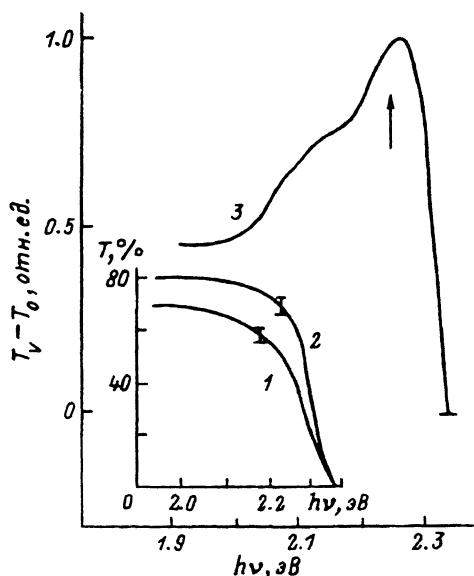


Рис. 1. Воздействие импульсного УЗ на спектры ОП CdS:Te толщиной 3 мм. Амплитуда импульсов  $V = 0$  (1), 16 В (2), 3 — разность спектров 2 и 1. Частота УЗ 2.64 МГц, длительность импульсов 30 мс, период повторения 60 мс. Значение  $V = 16$  В соответствует средней интенсивности  $\sim 2$  Вт/см<sup>2</sup>. Стрелкой показано значение  $h\nu = E_g - 0.17$  эВ.  $T = 300$  К.

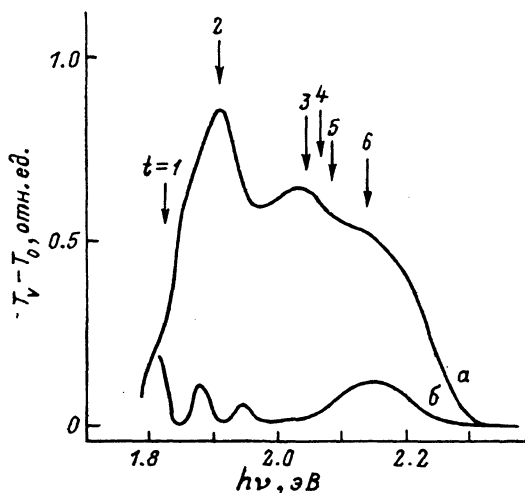


Рис. 2. Воздействие импульсного УЗ (параметры импульсов те же, что и на рис. 1) на спектр ОП (а) CdS:Te и его временная релаксация спустя 2 мс (б) после окончания импульса УЗ.

Амплитуда импульсов  $V = 15$  В, частота УЗ 2.74 МГц. Стрелками ( $t = 1 \div 6$ ) показаны полосы, соответствующие электронным переходам.  $T = 120$  К.

жидкого гелия во избежание разрушения при разогреве УЗ. Спектры оптического пропускания (ОП) регистрировались установками на базе спектрографа ДФС-13 и монохроматора МСД-2 с фотоэлектрической регистрацией. Исследовалось влияние на спектры ОП непрерывного и импульсного УЗ. В последнем случае длительность импульсов УЗ изменялась от 10 до 100 мс, а ФЭУ отпирался на короткое время 0.2–10 мс. Время отпирания ФЭУ можно было смещать относительно импульсов УЗ для исследования кинетики воздействия УЗ на спектры ОП.

Исследованиями установлено увеличение оптического пропускания кристаллов CdS под действием УЗ (спектры 1, 2 на рис. 1). Для анализа обнаруженного эффекта исходные спектры перестраивались в спектральные зависимости разности пропускания  $T_V(h\nu)$  при различных амплиту-

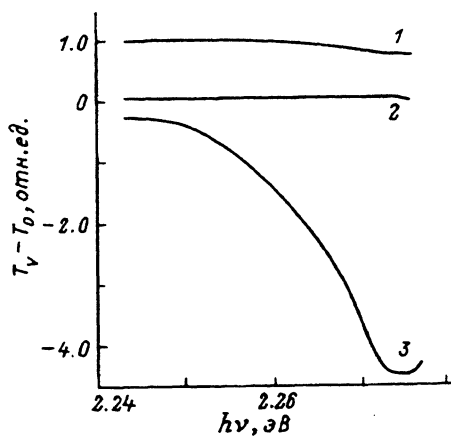
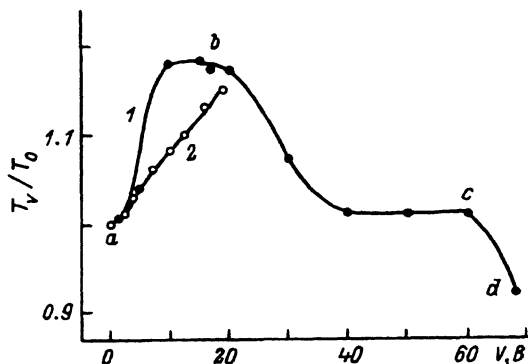


Рис. 3. Влияние непрерывного УЗ на спектры ОП пластины CdS толщиной 95 мкм в области оптической прозрачности ( $\alpha = 0$ ).

Прикладываемое напряжение  $V = 10$  (1), 60 (2), 68 В (3). Значение  $V_n = 60$  В соответствует интенсивности УЗ  $\sim 1.5$  Вт/см<sup>2</sup>. Частота УЗ 9.2 МГц.  $T = 4.2$  К.

Рис. 4. Изменение ОП  $T_V/T_0$  пластины CdS (1) и объемного CdS:Te (2) с изменением прикладываемого напряжения  $V$  при фиксированной  $h\nu = 2.245$  (1) и 1.90 эВ (2) из области прозрачности кристаллов.



дах  $V$ , УЗ и исходных спектров  $T_0(h\nu)$  в отсутствие УЗ для различных образцов CdS (спектр 3 на рис. 1; рис. 2, 3).

Относительное изменение ОП  $T_V(h\nu)/T_0(h\nu)$  с увеличением  $V$  для фиксированного значения  $h\nu$  из области прозрачности двух из исследованных образцов показано на рис. 4. При малых амплитудах УЗ наблюдается увеличение ОП в области прозрачности кристалла (спектр 3 на рис. 1; спектр 1 на рис. 2, 3; участок  $ab$  на графиках рис. 4). При  $V \gtrsim 20 \div 40$  В прозрачность образца начинает уменьшаться (спектр 2 на рис. 3, участок  $bc$  на рис. 4). Повышение амплитуды УЗ выше некоторого порогового значения  $V_n$  приводило к резкому падению пропускания (участок  $cd$  на графике 1 рис. 4). Наблюдается также длинноволновое смещение края ОП, наиболее значительное в области  $V > V_n$  (спектр 3 на рис. 3).

Анализируя результаты, отметим, что пороговое значение  $V_n$  соответствует возникновению акустоломинесценции и генерации дефектов структуры кристалла под действием УЗ [7]. Это приводит к значительному сдвигу края ОП [3,7] и падению ОП образца. Видно также, что относительный рост пропускания при малых  $V$  неодинаков для различных  $h\nu$ , что дает полосы в спектрах (рис. 1, 2). Наблюдаемые полосы сильнее проявляются в объемных и легированных (рис. 1, 2) кристаллах CdS. В тонких чистых пластинах CdS изменение пропускания в области прозрачности практически равномерно по энергии  $h\nu$  (рис. 3). Пропус-

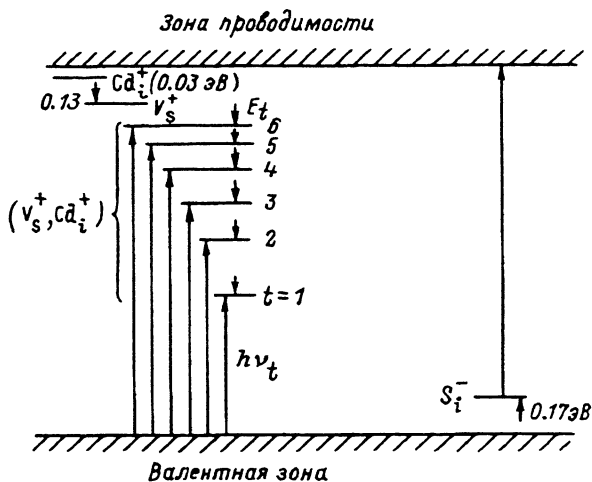


Рис. 5. Зонная схема CdS с дефектами структуры.

Стрелками обозначены электронные переходы, проявляющиеся в спектрах на рис. 1. Энергии  $E_t$  рассчитаны по формуле (4) для  $r_t = 2.52 \text{ \AA}$  ( $t = 1$ ,  $E_1 = 0.690 \text{ эВ}$ ),  $3.0$  ( $t = 2$ ,  $E_2 = 0.603 \text{ эВ}$ ),  $4.23$  ( $t = 3$ ,  $E_3 = 0.466 \text{ эВ}$ ),  $4.5$  ( $t = 4$ ,  $E_4 = 0.446 \text{ эВ}$ ) и  $5.8$  ( $t = 6$ ,  $E_6 = 0.375 \text{ эВ}$ ).

кание  $T$  кристалла зависит от коэффициентов отражения  $R$  и поглощения  $\alpha$  и при нормальном падении света задается формулой

$$T = \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)}, \quad (1)$$

$d$  — толщина образца.

Следовательно, увеличение  $T$  в спектрах (рис. 1–3) можно объяснить уменьшением  $R$  и  $\alpha$  под действием ультразвука. При этом в области прозрачности образца  $\alpha = 0$  и коэффициент пропускания будет определяться лишь коэффициентом отражения  $R$  света

$$T = (1 - R)/(1 + R), \quad (2)$$

где

$$R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2, \quad (3)$$

$n$  — показатель преломления кристалла.

Следовательно, увеличение прозрачности в области  $\alpha = 0$  можно объяснить уменьшением показателя преломления. Такое уменьшение определяет, по-видимому, увеличение  $T$  в спектре пропускания тонких чистых пластин CdS (рис. 3), соответствующем области прозрачности. Основной вклад, по-видимому, вносят уменьшение  $n$  и увеличение  $T$  в области  $h\nu \lesssim 1.95 \text{ эВ}$  (спектра 3 на рис. 1), соответствующей области прозрачности объемного CdS:Te (спектр 1 на рис. 1). Оценки величины изменения  $n$  в рамках указанного предположения дают в максимумах зависимостей 1, 2 на рис. 4 уменьшение  $n$  на  $\approx 20\%$  при интенсивностях УЗ  $0.2\text{--}0.5 \text{ Вт/см}^2$ . Наличие полос в спектрах  $(T_V - T_0)$  на рис. 1, 2 позволяет предположить проявление в них наряду с изменением  $n$  оптических переходов, связанных с дефектами структуры.

Зонная схема CdS с собственными дефектами приведена на рис. 5. Глубина залегания междоузельных кадмия  $\text{Cd}_i^+$  и серы  $\text{S}_i^-$ , а также вакансии серы  $\text{V}_S^+$  взяты из работ [8–10]. Группа уровней  $(\text{V}_S^+, \text{Cd}_i^+)$  рассчитывалась по формуле

$$E_t = E(\text{V}_S^+) + q^2 / \epsilon r_t - \varphi(r_t), \quad (4)$$

где  $E(V_S^+)$  — глубина залегания уровня  $V_S^+$ ;  $r_t$  — расстояние между  $V_S^+$  и  $Cd_i^+$  в  $t$ -й координационной сфере, вычисленное из геометрии решетки CdS;  $\varphi$  — поправка на некулоновский характер взаимодействия, взятая 0.02 эВ [11] для близких пар дефектов в CdS.

Наблюдаемые в спектрах (рис. 1, 2) полосы соответствуют электронным переходам в системе дефектов (рис. 5). Так, полоса 2.23–2.28 эВ (спектр 1 на рис. 1) энергетически соответствует переходу электрона с уровня  $S_i^-$  в зону проводимости. Энергия такого перехода  $h\nu = E_g - 0.17 \text{ эВ} = 2.24 \text{ эВ}$  для ширины запрещенной зоны  $E_g = 2.41 \text{ эВ}$  при 300 К. Рост пропускания в этой полосе можно объяснить ионизацией [12,13] мелких центров  $S_i^-$  УЗ, а также их диффузией к ядру колеблющихся в поле УЗ дислокаций с эффективной очисткой объема образца [14,15] и соответствующим уменьшением коэффициента поглощения  $\alpha$ . Полосы  $h\nu \approx 1.78 \div 1.82, 1.90, 2.04, 2.10\text{--}2.20 \text{ эВ}$  (спектр 1 на рис. 2) соответствуют по энергии электронным переходам из валентной зоны на уровни комплекса дефектов ( $V_S^+, Cd_i^+$ ). Энергию таких переходов можно рассчитать исходя из (1) и известной  $E_g = 2.51 \text{ эВ}$  при 120 К

$$h\nu = E_g = E_t. \quad (5)$$

Результаты расчетов приведены на рис. 5 и указаны стрелками  $t = 1, \dots, 6$  на рис. 2. Увеличение пропускания в указанных полосах можно объяснить захватом электронов комплексом ( $V_S^+, Cd_i^+$ ) вследствие перезарядки локальных центров в присутствии УЗ-волны.

Что касается существенного влияния УЗ на показатель преломления, то выяснение его механизма требует дальнейших исследований. Можно лишь предположить, что движущиеся под действием УЗ дислокации вносят вклад в наблюдаемое изменение  $n$ . На используемых оптических частотах диэлектрическая проницаемость определяется в основном электронной поляризуемостью. Влияние заряженных колеблющихся дислокаций и перезаряженных дислокацией точечных дефектов (включая комплексы последних) на свойства решетки кристалла может приводить к изменению поляризуемости единицы объема [14,16], что в свою очередь влияет на показатель преломления. Это не противоречит наблюдаемой релаксации спектров ОП после прекращения УЗ воздействия (спектр 2 на рис. 2). Пропускание резко падает за время, меньшее экспериментально разрешимого мс-диапазона, в промежутках между описанными выше полосами  $h\nu_t$  (минимумы в спектре 2). Релаксация же этих полос определяется мс-временами, что характерно для процессов перезарядки локальных центров в CdS.

Таким образом, воздействие УЗ на кристаллы CdS может вызывать обратимое увеличение их прозрачности, достигающее 20% при интенсивностях УЗ, не превышающих  $0.5 \text{ Вт/см}^2$ . В чистых тонких пластинах обнаруженный эффект определяется, по-видимому, уменьшением показателя преломления. В кристаллах с относительно большой концентрацией дефектов вклад в увеличение прозрачности помимо изменения  $n$  будут вносить также эффекты ионизации и перезарядки дефектов и их комплексов под действием УЗ.

## Список литературы

- [1] Van Vechten J.A. // Phys. Rev. 1969. V. 182. N 3. P. 891-905.
- [2] Wienstein B.A., Zallen R., Slade M.L., de Lozanne A. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. N 8. P. 4652-4665.
- [3] Коротченко О.А., Островский И.В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 12. С. 3687-3689.
- [4] Островский И.В., Коротченко О.А. // УФЖ. 1985. Т. 30. № 3. С. 356-362.
- [5] Кардона М. Модуляционная спектроскопия. М.: Мир, 1972. 416 с.
- [6] Bhattacharya R.N., Shen H., Parayanthal P., Pollak F.N., Coutts T., Aharoni H. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 8. P. 4044-4050.
- [7] Островский И.В. // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 15. № 12. С. 467-471.
- [8] Ермолович И.Б., Горбунов В.В., Конозенко И.Д. // ФТП. 1977. Т. 11. № 11. С. 1812-1817.
- [9] Susa N., Watanabe H., Wada M. // Jap. J. Appl. Phys. 1976. V. 17. N 12. P. 2365-2370.
- [10] Емцев В.В., Машовец Т.В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках. М.: Радио и связь, 1981. 275 с.
- [11] Физика и химия соединений  $A_2B_6$  / Под ред. С.А.Медведева. М.: Мир, 1970. 624 с.
- [12] Попов В.В., Чаплик А.В. // ФТП. 1976. Т. 10. № 9. С. 1780-1783.
- [13] Островский И.В., Рожко А.Х., Лысенко В.Н. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 5. С. 1548-1550.
- [14] Островский И.В., Рожко А.Х. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 12. С. 3718-3720.
- [15] Здебский А.П., Остапенко С.С., Савчук А.У., Шейнкман М.К. // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10. № 20. С. 1243-1247.
- [16] Островский И.В., Половинко И.И., Волчанский О.В. // УФЖ. 1987. Т. 32. № 4. С. 525-527.

Киевский университет  
им. Т.Шевченко

Поступило в Редакцию  
10 декабря 1992 г.  
В окончательной редакции  
14 апреля 1993 г.