

# Стимулированная лазерной ударной волной активация примесей в кристаллах ZnSe

© А. Байдуллаева<sup>¶</sup>, А.И. Власенко, Б.Л. Горковенко, П.Е. Мозоль

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,  
252650 Киев, Украина

(Получена 1 апреля 1999 г. Принята к печати 26 апреля 1999 г.)

Исследовано влияние лазерной ударной волны на спектры фото- и термостимулированной проводимости, а также на температурные зависимости фото- и темнового токов монокристаллов ZnSe с различной концентрацией остаточных примесей. Показано, что температурная зависимость темнового тока в менее дефектных кристаллах после прохождения ударной волны наблюдается при более высоких давлениях ударной волны, а появление активации фото- и темнового токов обусловлено выходом из скоплений неконтролируемых примесей при прохождении ударной волны.

Облучение кристаллов  $A^{IV}B^{VI}$  импульсами излучения лазера с плотностью мощности ниже порога разрушения материала приводит к существенному изменению их физических свойств. Эти изменения обусловлены образованием, распадом или диффузией дефектов из-за нагрева, образования акустической или ударной волны (УВ) при воздействии лазерного излучения на полупроводниковые материалы [1–3]. С другой стороны, образование дефектов зависит от исходного состояния кристалла, например, влияние лазерной ударной волны зависит от количества собственных дефектов решетки и легирующих примесей исходного образца [2,3].

В связи с этим представляется интересным исследовать влияние лазерной УВ на физические свойства кристаллов в зависимости от структурного совершенства и примесного состояния материала. Объектом исследования выбраны высокоомные монокристаллы ZnSe различной степени чистоты. В зависимости от концентрации остаточных примесей  $n = 10^{15}, 10^{14} \text{ см}^{-3}$  образцы делили на две группы: ZnSe-1, ZnSe-2 соответственно. Концентрация примесей оценивалась по спектрам электронного парамагнитного резонанса и по особенностям спектров низкотемпературной фотолуминесценции (ФЛ). Источником создания УВ служило излучение рубинового лазера, работающего в режиме модулированной добротности с длительностью импульса  $t = 2 \cdot 10^{-8} \text{ с}$  и плотностью мощности  $10^7 - 10^8 \text{ МВт/см}^2$ . Исследуемый образец в виде параллелепипеда размерами  $2 \times 3 \times 1.5 \text{ мм}^3$  помещался между медной фольгой и кварцевой подложкой, пространство между которыми заливалось эпоксидным клеем так, что расстояние от кристалла до фольги и до подложки составляло  $\sim 25 \text{ мкм}$ . Омические контакты наносились на торцы кристаллов. Медная фольга служила для предотвращения нежелательного фотоэффекта от прямого или рассеянного излучения лазера, а кварцевая подложка — для вывода волны разгрузки. Облучение образцов проводилось при комнатной температуре. Глубину образования и давление УВ оценивали по формулам, приведенным

в работах [4,5]. Глубины образования УВ в ZnSe при плотностях мощности 40 и 80 МВт/см<sup>2</sup> составляли 110 и 77 мкм, а давление УВ —  $P_1 = 3.64$  и  $P_2 = 5.14$  кбар соответственно. Измерения, связанные с фотоэффектом исходных и облученных кристаллов, проводились с противоположной стороны облучаемой поверхности.

## Экспериментальные результаты

В спектре фотопроводимости ( $I_{PC}$ ) исходного образца ZnSe-1 наблюдаются два максимума:  $\hbar\omega_1 = 2.7 \text{ эВ}$ , который соответствует межзонному поглощению света, и  $\hbar\omega_2 = 2.53 \text{ эВ}$ , обусловленный поглощением на примесях (рис. 1, а, кривая 1). После прохождения УВ с давлением  $P_1$  неразрушающей амплитуды в кристалле происходит уменьшение величины фотопроводимости (ФП) в области фундаментального поглощения, а в области примесного поглощения ФП остается неизменной (рис. 1, а, кривая 2). При увеличении давления УВ до  $P_2$  в спектрах ФП наблюдается только примесная полоса, величина которой намного меньше, чем у исходного кристалла (рис. 1, а, кривая 3).

В спектре ФП исходного кристалла ZnSe-2 наблюдается только один максимум, соответствующий фундаментальному поглощению света, величина которого после первого облучения увеличивается, а после второго — уменьшается, но остается выше исходной (рис. 1, б). После прохождения УВ, кроме изменения величины ФП, происходит смещение ее красной границы в длинноволновую сторону на 27 мЭВ.

На рис. 2 приведены спектры термостимулированного тока ( $I_{TSC}$ ) кристаллов ZnSe-1 и ZnSe-2 до и после прохождения УВ. В исходных спектрах ZnSe-1 наблюдаются два пика термостимулированной проводимости (ТСП) при  $T = 148$  и  $243 \text{ К}$  (рис. 2, а, кривая 1). Энергетическое положение центров, определенное по методу Бьюба, при  $T = 148 \text{ К}$  соответствует  $E_1 = 0.061 \text{ эВ}$ . После прохождения УВ с  $P_1$  происходит уменьшение величины низкотемпературного пика ТСП и увеличение интенсивности высокотемпературного пика (рис. 2, а, кривая 2), энергетическое положение которого  $E_2 = 0.336 \text{ эВ}$ .

<sup>¶</sup> Phone: (38044) 265 1875

E-mail: baidulla@class.semicond.kiev.ua

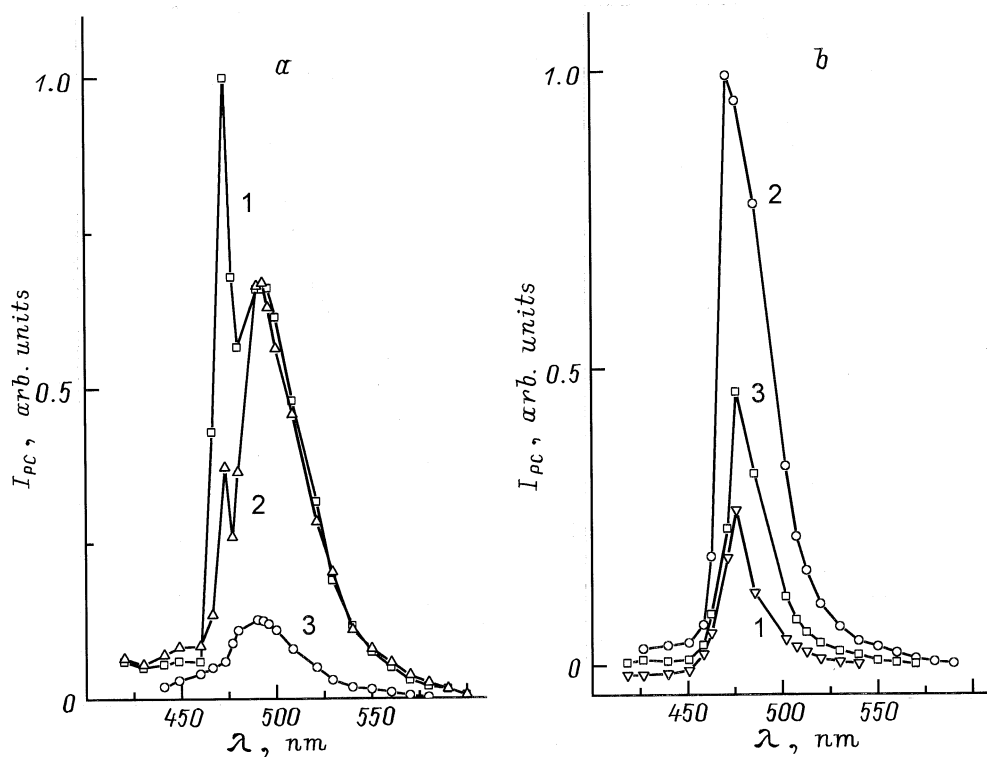


Рис. 1. Спектры ФП кристаллов ZnSe до (1) и после (2, 3) прохождения УВ: *a* — ZnSe-1, *b* — ZnSe-2,  $T = 300$  К.

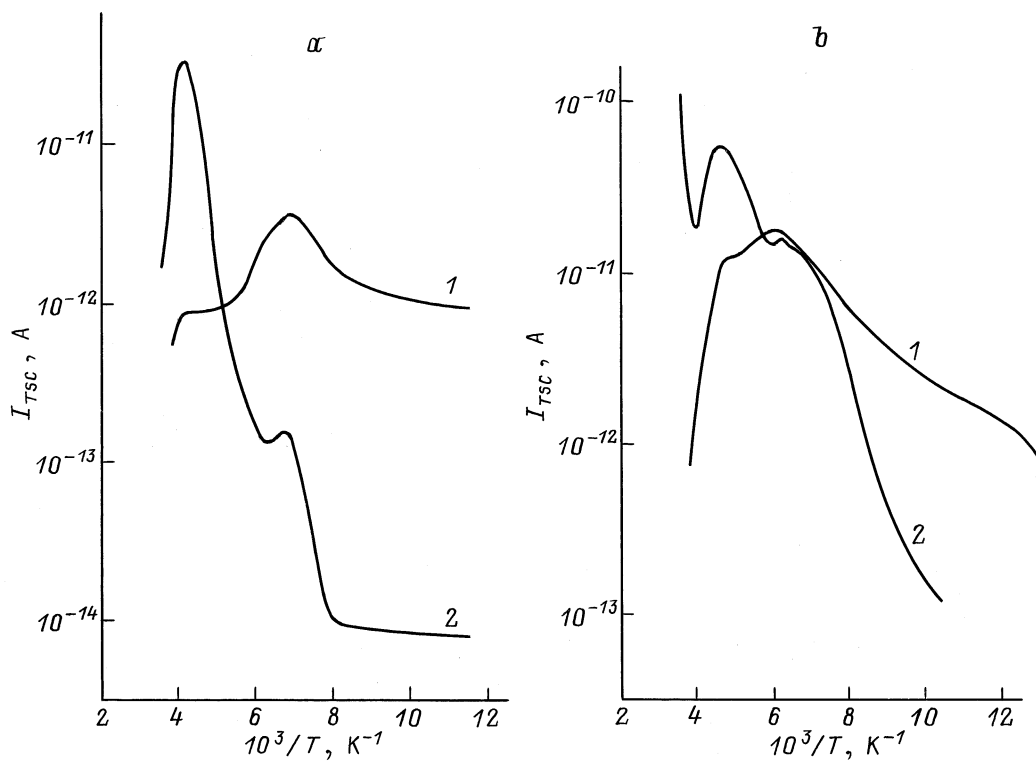
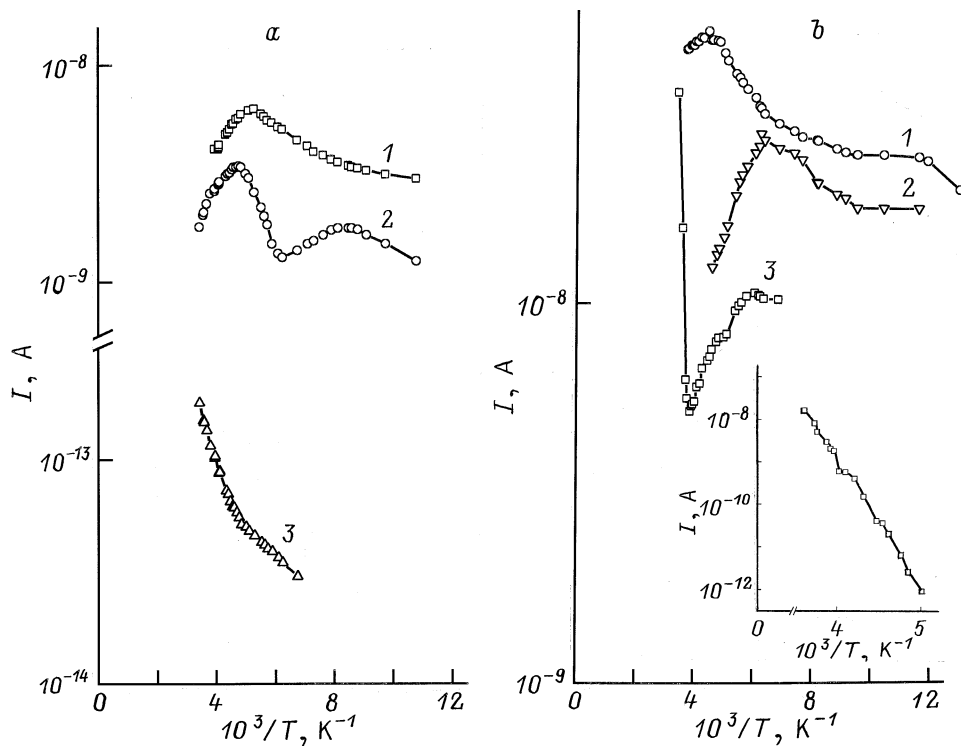


Рис. 2. Спектры ТСП кристаллов ZnSe до (1) и после (2) прохождения УВ: *a* — ZnSe-1, *b* — ZnSe-2.



**Рис. 3.** Температурные зависимости фото- и темновых токов кристаллов ZnSe до (1) и после (2, 3 и вставка) прохождения УВ: *a* — ZnSe-1, 1, 2 — фототок, 3 — темновой ток; *b* — ZnSe-2, 1–3 — фототок, вставка — темновой ток.

В исходных спектрах ТСП кристаллов ZnSe-2 наблюдаются два пика ТСП при температурах 166 и 243 К (рис. 2, *b*, кривая 1). После первого прохождения УВ с  $P_1$  величина и положения пиков ТСП почти не изменяются, но после повторного прохождения УВ с  $P_2$  четко проявляется высокотемпературный пик с  $E_3 = 0.11$  эВ, а также при дальнейшем увеличении температуры наблюдается рост равновесной проводимости с энергией активации  $E_a = 0.68$  эВ (рис. 2, кривая 2).

Типичные температурные зависимости фототоков кристаллов ZnSe обеих групп приведены на рис. 3. В исходных кристаллах фототок слабо зависит от температуры в интервале 80–200 К, выше которого наступает эффект термического гашения фототока (ТГФ). Ниже ТГФ область реализации максимальной ФП ограничена термической активацией фототока (ТАФ), экспоненциально зависящей от температуры, с энергией активации фототока в пределах  $E_4 = 0.03–0.06$  эВ (рис. 3, *a* и *b* кривые 1).

После прохождения УВ с  $P_1$  через кристалл ZnSe-1 величина фототока падает. Помимо исходной наблюдается дополнительная область ТГФ при температуре 130 К (рис. 3, *a*, кривая 2). Энергия ТАФ при низких температурах такая же, как и в исходном образце, а при высоких температурах  $E_5 = 0.132$  эВ. При повторном прохождении УВ с  $P_2$  фототок продолжает падать, сохраняя вид температурной зависимости.

В кристаллах ZnSe-2 после прохождения УВ с  $P_1$  область ТГФ смещается в низкотемпературную сторону ( $T = 160$  К). При этом величина и энергия актива-

ции фототока в низкотемпературной области почти не изменяется (рис. 3, *b*, кривая 2). После повторного воздействия УВ с  $P_2$  величина фототока падает, сохраняя положения области ТГФ. Но выше ТГФ ( $T = 220$  К) наблюдается рост фототока с энергией активации фототока  $E_a = 0.68$  эВ (рис. 3, *b*, кривая 3), которая совпадает с энергией активации ТСП при более высоких температурах.

Температурные зависимости темновых токов исходных кристаллов ZnSe обеих групп не удалось прописать. После прохождения УВ появляются температурные зависимости темнового тока в ZnSe-1 и ZnSe-2, но при разных давлениях УВ. В более дефектных кристаллах (ZnSe-2) температурные зависимости темнового тока с энергиями активации примеси  $E_6 = 0.03$  и  $E_7 = 0.11$  эВ (рис. 3, *a*, кривая 3) наблюдаются при меньшем давлении и меньшей УВ, чем в менее дефектных ZnSe-2. В последних температурная зависимость темнового тока с  $E_a = 0.68$  эВ появляется при повторном облучении (см. вставку на рис. 3, *b*) и соответствует энергии активации центров, определенной по спектрам ТСП и температурной зависимости фототока.

## Обсуждение экспериментальных результатов

Уменьшение величины ФП, появление ТГФ и активации темнового тока при низких температурах в кристаллах ZnSe-1 после первого прохождения УВ можно

объяснить преобразованием или увеличением имевшихся в исходном кристалле собственных точечных дефектов решетки. Согласно [3–5], энергия УВ рассеивается на неоднородностях твердого тела (примесях, дефектах, термических флуктуациях). В нашем случае начальными центрами рассеяния УВ могут быть неконтролируемые примеси и точечные дефекты (обычно в кристаллах ZnSe таковыми являются элементы первой и третьей группы, межузельные атомы и вакансии). Атомы примеси, отставая от смещения окружающей решетки на фронте УВ, выбивают атомы из своих мест, тем самым создавая дополнительные дефекты. При прохождении УВ через кристалл, кроме образования межузельных атомов и вакансий, возможен выход неконтролируемых примесей из скоплений, а также последующее образование сложных комплексов дефектов. Об этом свидетельствует появление зависимости темного тока и ТГФ при низких температурах после прохождения УВ, т.е. после УВ появляются дополнительные уровни (0.03 и 0.11 эВ). По энергетическому положению эти уровни могут быть связаны с атомами элементов третьей группы, создающими донорные уровни, и могут играть роль *S*-центров рекомбинации. Тогда введение *S*-центров в высокоомный *n*-ZnSe, несмотря на относительно небольшое их количество, может существенно изменять потоки электронов на *r*-центры рекомбинации. Вклад рекомбинационного потока через *r*-центры рекомбинации падает, что приводит к уменьшению времени жизни носителей тока и, следовательно, к уменьшению фототока. Этим же объясняется наблюдаемая спектральная зависимость ФП при первом прохождении УВ: величина ФП в области собственного поглощения меньше, чем в примесной области.

В высокоомных кристаллах ZnSe *r*-центрами рекомбинации являются глубокие акцепторные уровни, обуславливающие фоточувствительность материала. Глубины залегания их от потолка валентной зоны определены во многих работах, составляют  $E_a = 0.6–0.7$  эВ и связываются с остаточной примесью меди, присутствующей в кристаллах [6,7]. В кристаллах также присутствуют *S*-центры рекомбинации с  $E_3 = 0.11$  эВ, с которыми связаны ТГФ в области низких температур. Следовательно, увеличение фототока и смещение ТГФ в низкотемпературную область без изменения темного тока менее дефектных кристаллов ZnSe-2 после первого прохождения УВ может быть обусловлено перестройкой этих центров. Об этом свидетельствует четкое проявление высокотемпературного пика ТСП после первого прохождения УВ. Рост величины фототока (относительно исходной), появление температурной зависимости темного тока, области активации в температурной зависимости фототока и ТСП при высоких температурах после повторного прохождения УВ могут быть обусловлены появлением или увеличением концентрации ранее существовавших в кристалле *r*-центров. По литературным данным за уровень, появившийся после повторного прохождения УВ, отвечают остаточные примеси меди. В таком случае увеличение концентрации этих центров может быть связано с выходом остаточных примесей

меди из скоплений при прохождении УВ через кристалл. Уменьшение величины ФП в обеих группах кристаллов после повторного прохождения УВ, возможно, также связано с повреждением материалов.

Разный характер изменения ФП кристаллов ZnSe при прохождении УВ с одинаковым давлением можно объяснить различным дефектным состоянием исходного материала. Известно, что чем больше центров рассеяния, тем выше вероятность образования дефектов и повреждения материала [7]. При повторном прохождении УВ образовавшиеся дефекты служат новыми центрами рассеяния. Это приводит к их накоплению и к увеличению их концентрации. Поскольку кристаллы ZnSe-1 более дефектны, чем ZnSe-2, то, очевидно, эффект УВ сильнее проявляется уже при первом облучении в ZnSe-1.

Таким образом, при прохождении лазерной УВ через кристаллы ZnSe обеих групп происходит увеличение концентрации дефектов, что обусловлено выходом неконтролируемых примесей из скоплений. Влияние УВ на электрические и фотоэлектрические свойства кристаллов зависит от дефектного состояния образца.

## Список литературы

- [1] А. Байдуллаева, А.И. Власенко, Ю.В. Власенко, Б.К. Даулетмуратов, П.Е. Мозоль. ФТП, **30**, 1438 (1996).
- [2] В.А. Янушкевич. Физика и химия обраб. материалов, № 2, 47 (1979).
- [3] Ю.Н. Никифоров, В.А. Янушкевич. ФТП, **14**, 534 (1980).
- [4] В.А. Янушкевич. Физика и химия обраб. материалов, № 5, 9 (1975).
- [5] *Высокоскоростные ударные явления*, под ред. В.Н. Николаевского (М., Мир, 1973).
- [6] В.В. Борщ, П.Е. Мозоль, И.И. Пацкун, И.В. Фекешгази. ФТП, **16**, 339 (1982).
- [7] В.А. Коротков, Л.В. Маликова, Г.П. Гринько. *Физика полупроводников и диэлектриков* (Кишинев, Физ. науки, 1982).

Редактор В.В. Чалдышев

## Activation of impurities in ZnSe crystals stimulated by laser shock wave

A. Baidullaeva, A.I. Vlasenko, B.L. Gorkovenko, P.E. Mozol

Institute of Semiconductor Physics,  
National Academy of Sciences,  
252650 GSP, Kiev-28, Ukraine

**Abstract** The influence of laser shock wave on spectra of photoconductivity and thermally-stimulated conductivity and also on temperature dependencies of photo- and dark currents of ZnSe monocrystals with different concentration of residual impurities is investigated. It is shown, that after the shock wave passing the temperature dependence of dark currents for less imperfect crystals is observed at higher shock wave pressures, and the activation of photo- and dark currents is caused by the release of residual impurities out of clusters under shock wave passing.