

# Влияние ультразвуковой обработки на фотоэлектрические и люминесцентные свойства кристаллов ZnSe

© Е.М. Зобов<sup>†</sup>, М.Е. Зобов, Ф.С. Габиров, И.К. Камиллов, Ф.И. Маняхин\*, Е.К. Наими\*

Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук,  
367003 Махачкала, Россия

\* Московский государственный институт стали и сплавов (Технологический университет)  
119991 Москва, Россия

(Получена 25 апреля 2007 г. Принята к печати 11 августа 2007 г.)

Приведены результаты влияния ультразвуковой обработки кристаллов ZnSe на структуру энергетического спектра электронных состояний центров с глубокими уровнями, формирующими фотоэлектрические и люминесцентные свойства данного соединения. Впервые экспериментально доказано, что движение краевых дислокаций под действием ультразвука приводит к перегруппировке и генерации дефектов, образующих глубокие уровни, проявляющиеся в эффектах фоточувствительности и излучательной рекомбинации.

PACS: 71.55.Gs, 72.40.+w, 78.55.Et

## 1. Введение

Влияние ультразвука на фотоэлектрические и люминесцентные свойства полупроводников группы  $A^{II}B^{VI}$  интенсивно исследуется на протяжении многих лет [1–6]. Основная цель исследований — изучение возможности целенаправленного преобразования энергетического спектра глубоких центров, контролируемых генерационно-рекомбинационные процессы, при возбуждении в них ультразвуковых (УЗ) колебаний путем приложения к кристаллам высокочастотного электрического поля (т.е. за счет собственного пьезоэффекта кристалла). Накопленный при исследовании кристаллов CdS экспериментальный материал показывает, что введение в кристалл мощного ( $W > 1 \text{ Вт/см}^2$ ) ультразвука частотой в пределах 1–100 МГц приводит к акустолуминесценции [1], образованию новых точечных дефектов [2–3], преобразованию структуры имеющихся в них сложных центров [4], размножению дислокаций [5]. Это сопровождается изменением фотоэлектрических и люминесцентных свойств данного материала. Однако особенности микромеханизмов, приводящих к изменениям в структуре энергетического спектра электронных состояний при возбуждении в кристаллах УЗ колебаний, остаются до конца не выясненными.

В целях раскрытия механизмов перестройки структуры энергетического спектра глубоких центров в кристаллах ZnSe, которые подвергались „мягкой“ ультразвуковой обработке, нами проведены исследования их фотоэлектрических и люминесцентных свойств в широком спектральном ( $h\nu \approx 0.3\text{--}3.0 \text{ эВ}$ ) и температурном ( $T = 90\text{--}300 \text{ К}$ ) диапазонах.

## 2. Методика эксперимента

Исследовались нелегированные высокоомные (темновое удельное сопротивление  $\rho_T \approx 10^8\text{--}10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ )

<sup>†</sup> E-mail: zem07@mail.ru

монокристаллы ZnSe, имеющие форму параллелепипеда размером  $4 \times 3 \times 2 \text{ мм}$ . Обработка кристаллов ультразвуком осуществлялась по методике, разработанной Наими [7]. Схема установки приведена на рис. 1. Пьезокварц возбуждался на частоте первой гармоники 64 кГц. Акустический контракт между кварцем и кристаллом ZnSe создавался посредством тонкого промежуточного слоя — клея БФ-6, с помощью которого кристалл крепился к средней части пьезокварцевого стержня, где располагается пучность стоячей продольной волны напряжения (деформации). Максимальная амплитуда механического напряжения в пучности УЗ волны составляла  $G_0 \approx 2.8 \cdot 10^6 \text{ Па}$ . Время УЗ обработки варьировалось от 1 до 3 ч.

Для снятия спектральных характеристик фотолуминесценции и фотопроводимости использовался модернизированный спектрально-вычислительный комплекс КСВУ-23.

## 3. Экспериментальные результаты

Исследования фотолуминесценции (ФЛ) показали, что в исходных образцах наблюдается характерная для самоактивированных кристаллов ZnSe широкая полоса излучения с  $\lambda_{\text{max}}^{(1)} \approx 630 \text{ нм}$  ( $h\nu_{\text{max}} \approx 1.97 \text{ эВ}$ , перехо-

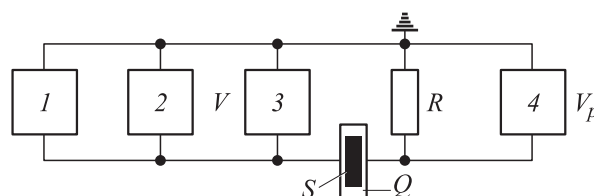
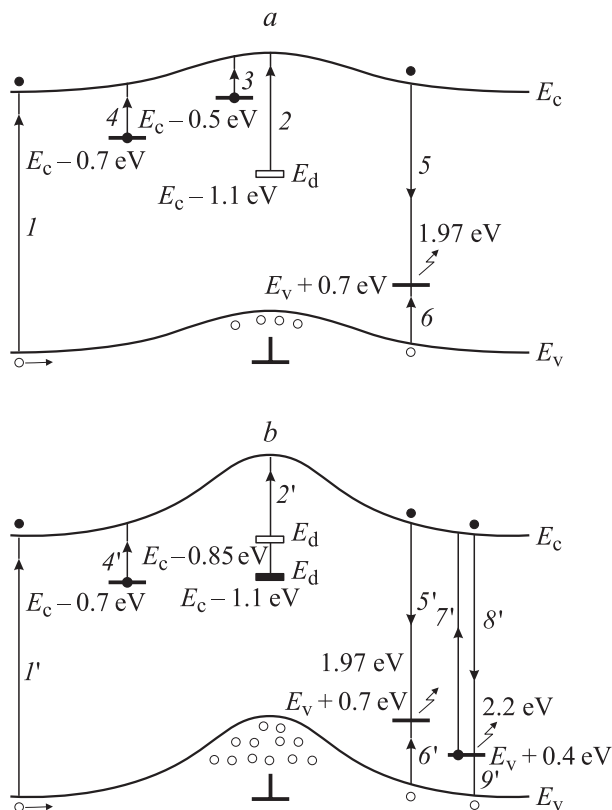


Рис. 1. Блок-схема установки для ультразвуковой обработки кристаллов: 1 — ультразвуковой генератор типа ГЗ-33; 2 — частотомер типа ЧЗ-3А; 3, 4 — милливольтметры переменного тока типа ВЗ-40;  $R = 1.5 \text{ кОм}$  — измерительное сопротивление;  $Q$  — пьезокварц;  $S$  — кристалл.



**Рис. 2.** Зонная структура, нарушенная заряженной дислокацией, ее уровни ( $E_d$ ) и распределение энергетических уровней центров, обуславливающих фотоэлектрические и люминесцентные свойства кристаллов ZnSe до (a) и после (b) обработки ультразвуком. Стрелками показаны электронно-дырочные переходы.

ды 5, 6 и 5', 6' на рис. 2) [8], имеющая „хвост“ в коротковолновой части спектра (рис. 3, кривая 1). Обработка кристаллов ультразвуком в течение 60 мин приводит к росту интенсивности излучения и трансформации спектра. Максимум полосы ФЛ смещается в коротковолновую область, достигая значения  $\lambda_{\max}^{(2)} \approx 565$  нм ( $h\nu_{\max} \approx 2.2$  эВ) (рис. 3, кривая 2). Дальнейшее увеличение времени УЗ обработки ( $t = 135$  мин) приводит к росту интенсивности излучения во всем спектральном диапазоне (рис. 3, кривая 3).

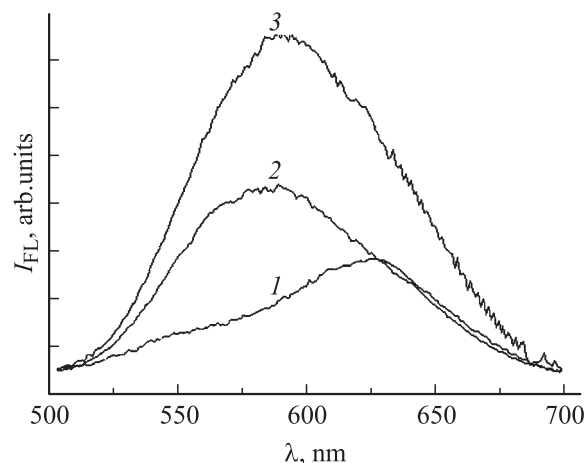
На спектрах фотопроводимости (ФП) исходных кристаллов ZnSe при 300 К наблюдаются две полосы (рис. 4, кривые 1 и 2). Коротковолновая граница высокоэнергетической полосы ФП расположена вблизи  $h\nu \approx 2.6$  эВ, что отвечает ширине запрещенной зоны данного материала при комнатной температуре (переходы 1 и 1' на рис. 2). После обработки кристаллов ультразвуком интенсивность данной полосы ФП незначительно увеличивается, а в длинноволновой области появляется структура с красной границей  $h\nu_r \approx 2.2$  эВ (см. кривую 3).

Полоса примесной ФП с  $h\nu_{\max} \approx 1.25$  эВ и  $h\nu_r \approx 1.1$  эВ (кривая 2) имеет маленькую интенсивность и проявля-

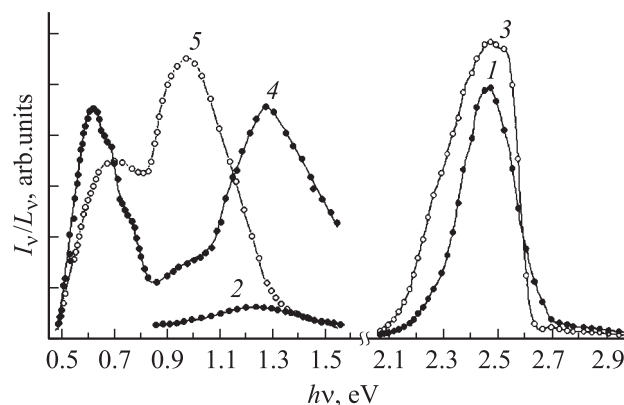
ется только после предварительного фотовозбуждения образца светом из области фундаментального поглощения ( $h\nu > E_g$ ).

Охлаждение образца до 90 К и предварительное его фотовозбуждение светом  $h\nu > E_g$  приводит к значительному увеличению ФП в примесной области и смещению красной границы фотоэффекта до  $h\nu_r \approx 0.5$  эВ, при этом структура спектра существенно изменяется (рис. 4, кривая 4). Анализ показывает, что за неравновесную фоточувствительность кристаллов ZnSe в примесной области при 90 К ответственны центры, уровни которых квазидискретно распределены в интервале энергий  $h\nu \approx 0.5-1.1$  эВ (переходы 2-4 на рис. 2).

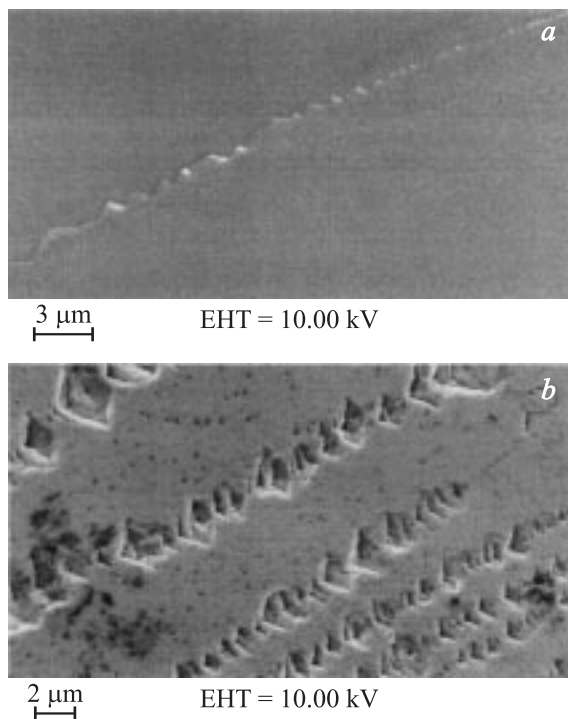
Обработка кристаллов ZnSe ультразвуком в течение 135 мин существенно изменяет энергетический спектр электронных состояний и на спектрах ФП при 90 К доминируют две полосы с  $h\nu_{\max}^{(1)} \approx 0.7$  эВ и  $h\nu_{\max}^{(2)} \approx 1.0$  эВ (рис. 4, кривая 5).



**Рис. 3.** Спектры фотолюминесценции кристаллов ZnSe при 77 К до (кривая 1) и после (кривые 2 и 3) их обработки ультразвуком. Время обработки  $t$ , мин: 2 — 60, 3 — 135.



**Рис. 4.** Спектры фотопроводимости кристаллов ZnSe до (кривые 1, 2, 4) и после (кривые 3, 5) их обработки ультразвуком в течение 135 мин. Спектры 1-3 измерены при 300 К. Температура измерения спектров 4 и 5 — 90 К.



**Рис. 5.** Микрофотографии травления дислокаций на поверхности кристалла ZnSe до (a) и после (b) их обработки ультразвуком.

SEM-исследования на электронном микроскопе LEO-1450 показывают (рис. 5), что УЗ обработка кристаллов приводит к росту плотности дислокации на поверхности кристаллов, что, вероятно, связано с движением дислокаций.

#### 4. Интерпретация экспериментальных результатов

В настоящее время установлено [9], что движущимися дислокациями в соединениях  $A^{II}B^{VI}$  являются краевые  $\alpha$ - и  $\beta$ -дислокации. Эти дислокации имеют в своем ядре оборванные связи. Как было показано Ридом [10,11], наличие оборванных связей в ядре дислокации обуславливает захват на них электронов, появление дислокационного энергетического уровня  $E_d$  в запрещенной зоне полупроводника и возникновение электрического заряда вдоль линий дислокации. За счет кулоновского отталкивания электронов на уровне  $E_d$  этот уровень по мере его заполнения электронами поднимается и очень быстро достигает значения химического потенциала  $\mu$ , после чего его заполнение прекращается. Движение дислокации увеличивает ее заряд за счет обмена электронами между дислокацией и точечными дефектами, заметаемыми ею при своем движении, что приводит к смещению уровня  $E_d$  к дну зоны проводимости. К подобному смещению уровня  $E_d$  приводит и увеличение

плотности дислокаций, и слияние отдельных трубок их пространственного заряда [12].

Экспериментально установлено, что в кристаллах ZnSe дислокационный уровень  $E_d$  расположен вблизи уровня  $E_c - 1.2$  эВ [13]. Поэтому мы предполагаем, что наблюдаемая на спектре ФП полоса с  $h\nu_{\max} \approx 1.25$  эВ и  $h\nu_r \approx 1.1$  эВ (рис. 4, кривая 2) связана с переходом электронов именно с уровня  $E_d$  в зону проводимости (переходы 2, рис. 2).

УЗ обработка вызывает движение дислокаций и выводит их на поверхность кристалла. В процессе движения дислокация увеличивает свой заряд за счет центра с уровнем  $E_c - 0.5$  эВ, что сопровождается смещением уровня  $E_d$  вплоть до  $E_c - 0.85$  эВ, и полоса ФП с  $h\nu_{\max} \approx 1.25$  эВ, обусловленная фотоионизацией  $E_d$  уровня неподвижной дислокации, сменяется на спектре ФП полосой с  $h\nu_{\max} \approx 1.0$  эВ (рис. 4, кривая 5; переходы 2' на рис. 2). Полоса ФП  $h\nu_{\max} \approx 0.6$  эВ, связанная с уровнем  $E_c - 0.5$  эВ, после УЗ обработки кристалла исчезает, что свидетельствует в пользу того, что именно этот центр заменяется дислокацией в процессе движения. Облучение кристалла квантами света с энергией  $h\nu > 0.5$  эВ приводит к фотоионизации центров, которые обуславливают полосу ФП с  $h\nu_{\max} \approx 0.7$  эВ (переходы 4 и 4' на рис. 2). По всей видимости, данные центры в кристалле локализованы вдали от дислокационных трубок и движущаяся дислокация их не затрагивает.

Обработка кристаллов ZnSe ультразвуком приводит к генерации в них глубоких центров с уровнем вблизи  $E_v + 0.4$  эВ. В результате красная граница высокоэнергетической полосы ФП (кривая 3 на рис. 4) смещается в длинноволновую область спектра и на ней проявляется структура с красной границей  $h\nu_r \approx 2.2$  эВ (переходы 7' на рис. 2). Излучательный захват на эти центры неравновесных электронов и дырок в процессе возбуждения фотолуминесценции (переходы 8' и 9' на рис. 2) приводит к открытию нового канала излучательной рекомбинации, в результате чего максимум излучения на спектрах ФЛ (кривая 2 на рис. 4) смещается в коротковолновую область спектра, достигая значения  $\lambda_{\max}^{(2)} \approx 565$  нм ( $h\nu_{\max} \approx 2.2$  эВ) (рис. 4, кривая 2).

#### 5. Заключение

Таким образом, проведенные в работе исследования являются прямым экспериментальным доказательством того, что „мягкая“ обработка кристаллов ZnSe ультразвуком приводит к движению краевых дислокаций. В результате наблюдается перегруппировка и генерация дефектов, образующих глубокие уровни фоточувствительности и излучательной рекомбинации.

Авторы благодарят А. Асварову за проведение SEM-исследований.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия отечественной науке.

## Список литературы

- [1] И.В. Островский, В.Н. Лысенко. ФТП, **15**(9), 1844 (1981).
- [2] И.В. Островский, В.Н. Лысенко. ФТТ, **24**(4), 1206 (1982).
- [3] А.П. Здепский, С.С. Остапенко, А.У. Савчук и др. Письма ЖТФ, **10**(20), 1243 (1984).
- [4] А.П. Здепский, Н.В. Миронюк, С.С. Остапенко и др. ФТП, **20**(10), 1861 (1986).
- [5] В.Л. Громашевский, В.В. Дякин, Е.А. Сальков и др. УФЖ, **29**(4), 550 (1984).
- [6] И.В. Островский, В.Н. Лысенко. ФТТ, **26**(2), 531 (1984).
- [7] Ф.И. Маняхин, Е.К. Наими, О.И. Рабинович, В.П. Сушков. Завод. лаб., сер. Диагностика материалов, **72**(5), 20 (2006).
- [8] Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич. *Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка* (Кишинев, Штиинца, 1984).
- [9] *Физика и химия соединений  $A^{II}B^{VI}$* , под ред. А.Н. Георгобiani, М.К. Шейнкман (М., Наука, 1986).
- [10] W.T. Read. Phil. Mag., **45**, 775 (1954).
- [11] W.T. Read. Phil. Mag., **45**, 1119 (1954).
- [12] Г. Матаре. *Электроника дефектов в полупроводниках*, под ред. С.А. Медведева (М., Мир, 1974).
- [13] Л.Г. Кириченко, В.Ф. Петренко, Г.В. Уймин. ЖЭТФ, **74**(2), 742 (1978).

Редактор Т.А. Полянская

## Influence of ultrasonic on photo-electric and luminescent properties of crystals ZnSe

*E.M. Zobov, M.E. Zobov, F.S. Gabibov, I.K. Kamilov, F.I. Manyakhin\*, E.K. Naimi\**

Institute of Physics, Dagestan Scientific Center  
of Russian Academy of Sciences,  
367003 Makhachkala, Russia

\* Moscow State Institute of Steel and Alloys  
(Technological University),  
119991 Moscow, Russia

**Abstract** The results of influence of ultrasonic crystals ZnSe processing on the structure of the electron spectrum of the centers with deep levels are submitted. The deep levels form photo-electric and luminescent properties ZnSe after of ultrasonic processing. For the first time is experimentally proved that the regional dislocations movement under action of ultrasound results in a regrouping and generation of defects. They form deep levels of photosensitivity and light emitting recombination.