

ФОТОАКУСТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И СПЕКТР ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛА HgI_2

© *Б.К.Кардашев, А.В.Резвушкин, П.А.Степанов,
В.А.Степанов, В.М.Чернов, В.М.Залетин*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
Физико-энергетический институт,
249020 Обнинск, Калужская обл., Россия
НПО «Композит»,
141070 Калининград, Московская обл., Россия
(Поступила в Редакцию 20 декабря 1995 г.)

Изучено влияние ультразвуковой деформации и предварительного освещения на внутреннее трение, модуль Юнга и спектр люминесценции кристалла дийодида ртути. Полоса фотолюминесценции связанных экситонов (572 nm) оказалась чувствительной к уровню амплитуды ультразвуковых колебаний и к предварительному освещению кристалла светом с длиной волны около 590 nm. Обнаружено, что при комнатной температуре эта полоса носит дублетный характер. Предполагается, что длинноволновая составляющая полосы обязана своим существованием излучению экситонов на собственных точечных дефектах HgI_2 , локализованных вблизи дислокационных линий.

Кристалл HgI_2 является фотоактивным широкозонным полупроводником. В [1,2] впервые для этого кристалла были получены данные о фотоакустическом эффекте, суть которого заключается в изменении затухания и скорости ультразвука под действием света из видимой области спектра. Было обнаружено, что величина и знак изменений зависят от уровня амплитуды ультразвука, от качества кристалла, от предыстории образца. Анализ наблюдаемых явлений показал, что эффект возникает благодаря дислокациям и их колебаниям в поле точечных дефектов. Дефекты могут захватывать фотоиндуцированные носители тока. При этом степень взаимодействия с дислокациями существенно возрастает и дефекты становятся эффективным препятствием для движения дислокаций.

В соответствии с этой моделью точечные дефекты (природа их остается пока неизвестной) вблизи дислокаций являются своеобразными ловушками для носителей тока. Захват фотоносителей проявляется в акустических измерениях.

Спектральная характеристика фотоакустического эффекта в области амплитудно-независимого поглощения [1,2] оказалась одинаковой

со спектральным откликом фотопроводимости [3]. Максимальная чувствительность в том и другом случае наблюдалась для длин волн вблизи 590 nm.

В данной работе нам удалось сделать шаг вперед в исследовании природы структурных элементов, ответственных за фотоакустический эффект.

Исследования в этой работе связаны в основном с изучением влияния ультразвуковых колебаний на оптические свойства дийодида ртути. Предпосылками для ее постановки были следующие факты: 1) существование в HgI_2 фотоакустического эффекта дислокационного происхождения, знак которого зависит от уровня амплитуды ультразвуковых колебаний [1,2], о чем говорилось выше; 2) наличие данных о дислокационной катодолюминесценции этих кристаллов [4]. Эти два экспериментальных факта позволили предположить, что акустические колебания большой интенсивности из области нелинейного поглощения ультразвука могут оказывать заметное влияние на оптические свойства дийодида ртути, поскольку известно, что амплитудно-зависимое внутреннее трение возникает в кристаллах благодаря колебаниям дислокаций в силовых полях точечных дефектов [5-7].

Изложению результатов поисковых исследований посвящена эта статья.

1. Методика

В работе использовались кристаллы HgI_2 , выращенные из газовой фазы методом статической сублимации. Образцы имели размеры около $10 \times 4 \times 2$ mm. Кристаллографическая плоскость широкой грани пластинки была (001). Ультразвуковые продольные колебания осуществлялись вдоль ребра пластинки длиной 10 mm. Акустические измерения проводились резонансным методом составного пьезоэлектрического вибратора на частотах около 100 kHz. Подробное описание методики исследований фотоакустического эффекта приведено в [1]. Отличительная особенность настоящей работы состояла, во-первых, в применении мостовой схемы для акустических измерений (в этой схеме один кварцевый преобразователь используется для возбуждения и приема ультразвуковых колебаний [8]); во-вторых, в данной работе сбор, обработка экспериментальных данных и управление экспериментом осуществлялись с помощью персонального компьютера.

Спектры люминесценции возбуждались линиями ртутной лампы ДРШ-250-2. Запись спектров производилась на установке, собранной на основе монохроматора МДР-4 и спектрометра ИСП-51, по методике, описание которой приведено в [9]. Спектральное разрешение составляло величину 0.8 nm. Спектры записывались до, во время и после акустического воздействия на образец. Амплитуда колебательной деформации ϵ поддерживалась постоянной во время оптических измерений. Уровень ультразвуковых колебаний мог находиться как в области независимого (малые амплитуды), так и амплитудно-зависимого (большие ϵ) поглощения ультразвука.

Измерения проводились на воздухе при атмосферном давлении и комнатной температуре.

Приведенные в статье результаты фотоакустических, акусто- и фотооптических исследований относятся к одному и тому же образцу. При переходе от образца к образцу качественное воспроизведение результатов было хорошим. Однако количественные данные могли меняться в весьма широких пределах в зависимости от исходной структуры исследуемого кристалла [2].

2. Результаты исследований

На рис. 1 приведены амплитудные зависимости декремента колебаний δ и резонансной частоты f , измеренные в темноте при последовательном увеличении и уменьшении ε . Этот рисунок дает представление о диапазонах амплитуд, где поведение кристалла является чисто упругим (малые ε) и где декремент и резонансная частота переходят в нелинейную, амплитудно-зависимую область.

Резонансная частота образца — акустический параметр, непосредственно связанный со скоростью звука, — определяется в основном действующим модулем упругости (в данном случае модулем Юнга E): $E \sim f^2$. Возникновение амплитудно-зависимой f свидетельствует о появлении (дополнительно к обычной упругой) нелинейной неупругой деформации образца ε_d . Мерой неупругой деформации служит дефект модуля упругости

$$(\Delta E/E)_h = 2(f_i - f)/f = \varepsilon_d/\varepsilon.$$

Здесь f — частота, измеряемая при произвольной амплитуде, f_i — частота, соответствующая измерениям при малых амплитудах в области амплитудно-независимого поглощения.

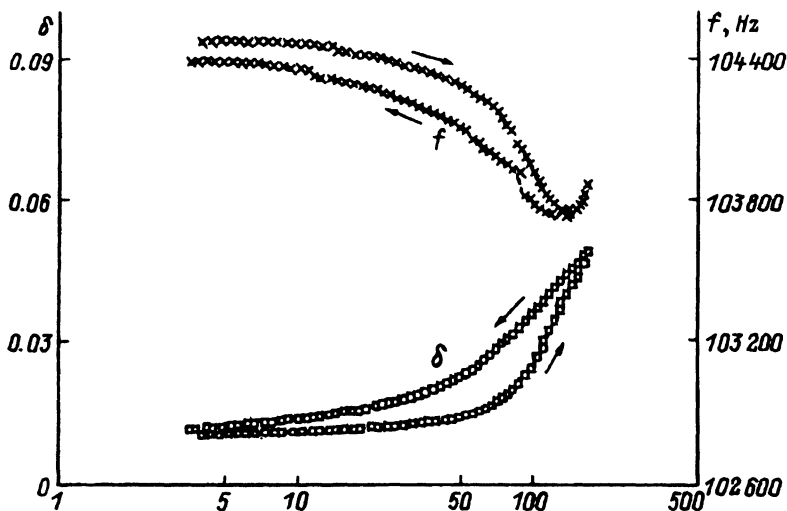


Рис. 1. Амплитудные зависимости декремента δ и резонансной частоты f образца дийодида ртути. Температура комнатная. Стрелки указывают направление изменения амплитуды. Измерения выполнены в темноте.

Появление неупругой деформации обычно сопровождается амплитудно-зависимым поглощением ультразвука

$$\delta_h = \delta - \delta_i.$$

Здесь δ_i — амплитудно-независимый декремент, измеряемый при малых амплитудах.

Считается, что нелинейная деформация ε_d возникает благодаря движению дислокаций под действием акустической нагрузки [5-7].

Данные рис. 1 показывают, что кривые, снятые при последовательном увеличении и уменьшении амплитуды, не совпадают друг с другом. Обычно этот факт связан с присутствием временной зависимости акустических характеристик f и δ . Начальные участки кривых на рис. 2 (0-100s) представляют поведение этих параметров в зависимости от времени выдержки образца HgI_2 при амплитуде $\varepsilon = 1.0 \cdot 10^{-5}$ из области амплитудно-зависимого поглощения (рис. 1). Измерения в данном случае проводились параллельно при двух амплитудах, большой ($1.0 \cdot 10^{-5}$) и малой ($1.0 \cdot 10^{-6}$), так, чтобы получать информацию о поведении со временем как амплитудно-зависимых декремента и резонансной частоты, так и амплитудно-независимых δ_i и f_i . Основное время опыта образец находился под воздействием большой амплитуды. Лишь на короткое время измерений (примерно 0.5s) в образце устанавливалась $\varepsilon = 1.0 \cdot 10^{-6}$. Погрешность в установке амплитуды была не более 2%. Временной интервал между измерениями составлял около 5s. Общая продолжительность опыта в данном случае была 400s. Из рис. 2 видно, что колебания образца при большой амплитуде приводят к увеличению затухания и уменьшению резонансной частоты как

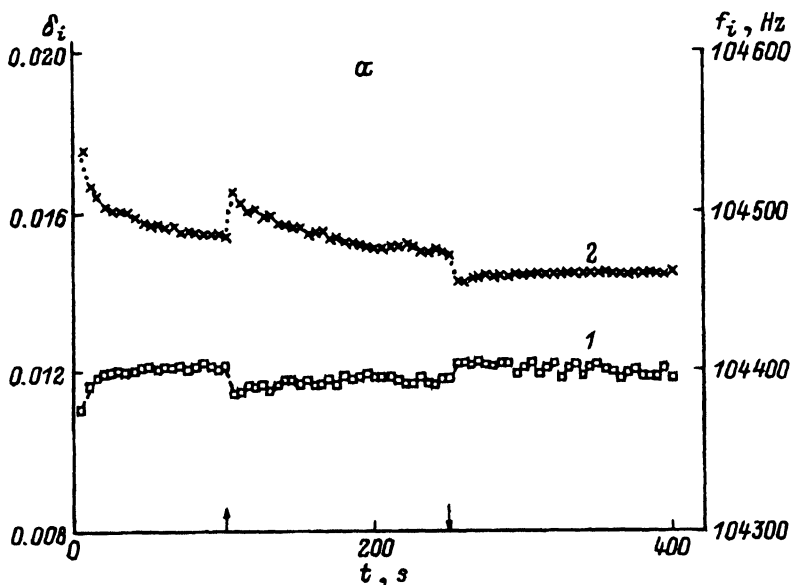


Рис. 2. Временная диаграмма опыта по изучению влияния освещения (длина волн света 590 nm) на декремент (1) и резонансную частоту (2) образца HgI_2 при амплитудах $\varepsilon = 1.0 \cdot 10^{-6}$ (a) и $1.0 \cdot 10^{-5}$ (b).

c — амплитудно-зависимые декремент (1) и дефект модуля Юнга (2). Момент включения света — 100 s, выключения — 250 s.

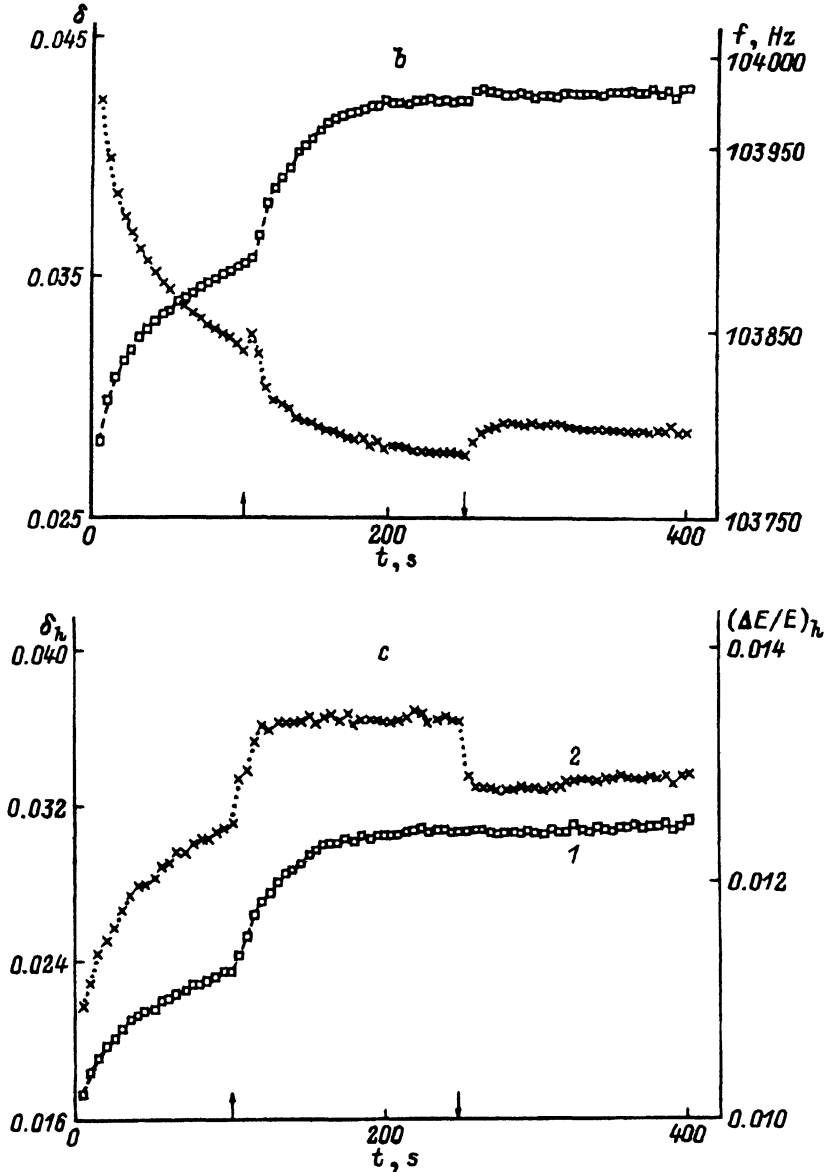


Рис. 2 (продолжение).

в области амплитудно-независимого, так и в области зависимого от ϵ поглощения ультразвука. Уменьшение резонансной частоты означает рост со временем дефекта модуля упругости (рис. 2, c), или, что то же самое, неупругой деформации образца ϵ_d .

Рис. 2 представляет собой также временную диаграмму опыта по изучению фотоакустического эффекта. Из этого рисунка видно, что воздействие света с длиной волны 590 nm по-разному влияет на измеряемые акустические параметры при большой и малой амплитудах. Если при малой амплитуде затухание ультразвука падает при освещении,

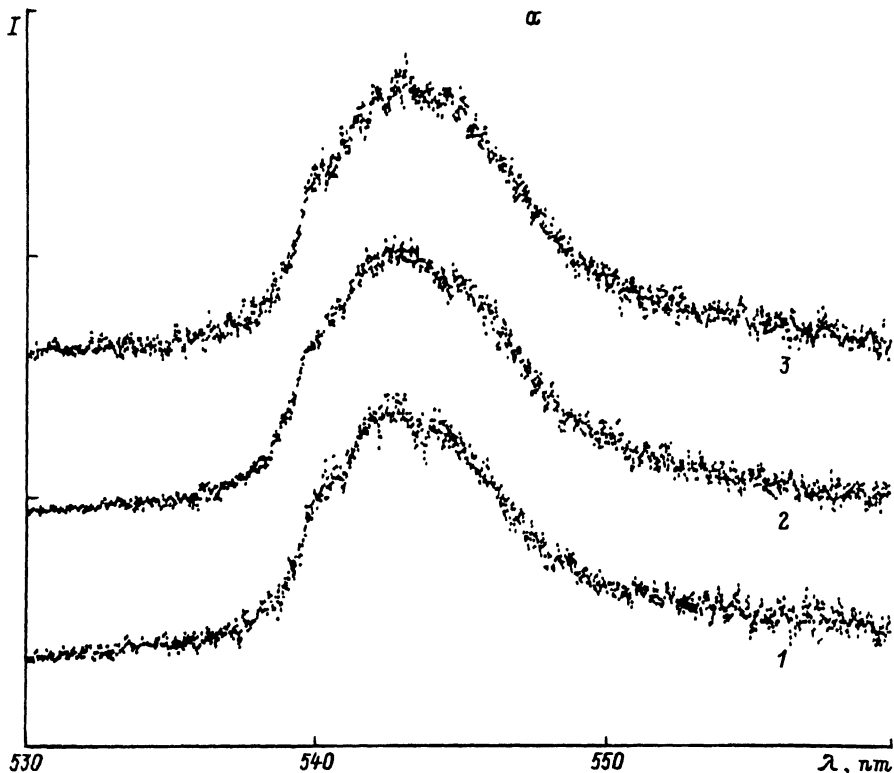


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции кристалла HgI_2 (температура комнатная). a — полоса свободного экситона: 1 — исходная, 2 — после акустического воздействия на образец амплитудой $1.0 \cdot 10^{-5}$, 3 — после облучения образца оранжевым светом с длиной волны 590 нм; b — полоса излучения экситона, связанного с собственными дефектами HgI_2 : 1 — исходная, 2 — после акустического воздействия на образец амплитудой $1.0 \cdot 10^{-5}$; c — та же полоса: 1 — исходное состояние образца, 2 — после 30 мин облучения оранжевым светом с длиной волны 590 нм, 3 — полоса, полученная в процессе акустического воздействия на образец с амплитудой $1.0 \cdot 10^{-5}$. Спектры смещены друг относительно друга по оси ординат.

а резонансная частота увеличивается (рис. 2, a), то при большой наоборот (рис. 2, b, c). Интересно отметить, что амплитудно-зависимый декремент ϵ_h практически не меняется в момент выключения света в отличие от дефекта модуля Юнга (рис. 2, c).

Наиболее важными в данной работе являются данные рис. 3, где демонстрируется влияние ультразвуковых колебаний и предварительного освещения оранжевым светом с длиной волны 590 нм на спектр фотолюминесценции кристалла HgI_2 .

Как показывает опыт, образцы дийодида ртути при комнатной температуре имеют три полосы люминесценции (543, 572 и 640 нм), каждая из которых имеет свой спектр возбуждения: полоса 543 нм возбуждается линиями лампы 442 и 470 нм, полоса 572 нм — 470 и 500 нм, а широкая полоса 640 нм возбуждается зеленой линией ртутной лампы 536 нм. В данной работе подробно изучалось поведение двух полос: 543 и 572 нм.

На рис. 3, a демонстрируется основная полоса 543 нм, определяемая (по литературным данным) излучательной рекомбинацией свободного

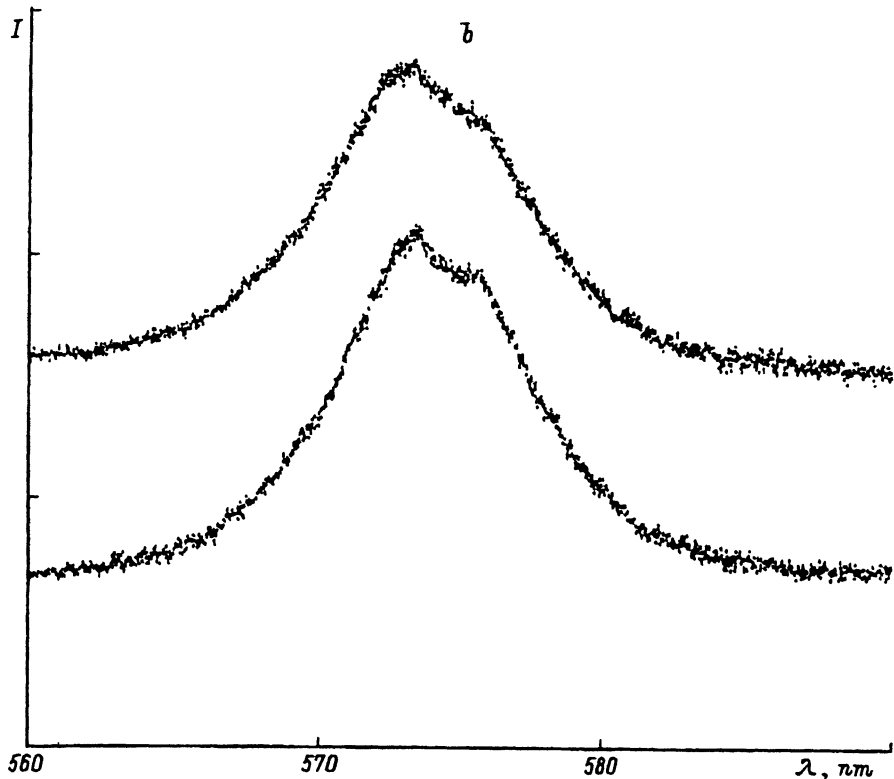


Рис. 3 (продолжение).

экситона [10-13]. Из этого рисунка видно, что на эту полосу фотолюминесценции ни ультразвук, ни предварительное освещение кристалла не оказывают практически никакого влияния.

Полоса 572 nm (рис. 3, *b*), связанная с излучением экситонов на собственных дефектах HgI_2 (563 nm при 77 K [10,12], 560 nm при 4.2 K [13]), в аналогичных опытах вела себя по-иному. Эта полоса носила ярко выраженный дублетный характер. В исходном состоянии образца, длительное время находившегося в темноте, коротковолновая составляющая дублета была более интенсивной. Ультразвуковые колебания образца с большой амплитудой уменьшали общую интенсивность полосы, в особенности длинноволновой части дублета. Вся полоса становилась при этом более широкой (рис. 3, *b*). Важно отметить, что колебания с малой амплитудой из области амплитудно-независимого поглощения ультразвука не меняли исходной структуры полосы. После тридцати минутного облучения образца оранжевым светом 590 nm интенсивность длинноволновой составляющей полосы значительно увеличивалась по сравнению с коротковолновой (кривая 2 на рис. 3, *c*). Последующая обработка образца интенсивным ультразвуком заметно меняла вид полосы (кривая 3 на рис. 3, *c*), как и для исходного образца (рис. 3, *b*). Интересно отметить, что коротковолновый пик в этой полосе значительно меньше чувствует и облучение светом, и ультразвуковую обработку. Последующее содержание образца в темноте в течение суток и более приводило кристалл в исходное состояние.

3. Обсуждение

Параллельное изучение акустических и оптических свойств под влиянием одних и тех же факторов (амплитуда ультразвуковых колебаний и освещение светом с одной и той же длиной волны), проведенное в данной работе, позволило выявить общие черты в механизмах фотоакустического эффекта и впервые обнаруженных фото- и акустооптических явлений в кристалле HgI_2 .

Совокупность экспериментальных данных, приведенных в этой статье, позволяет на основе существующих представлений о дислокационных механизмах поглощения ультразвука на разных уровнях амплитуд колебательной деформации [5-7], а также представлений о природе полос фотолюминесценции в дийодиде ртути (см., например, [12]) сделать вывод о том, что в формировании фотоактивных центров закрепления дислокаций принимают участие экситоны, связанные с собственными точечными дефектами HgI_2 (вакансиями или междоузлиями иода или ртути).

Этот вывод можно сделать при сопоставлении данных рис. 2 и 3, *b, c*. Во-вторых, здесь нужно отметить влияние освещения кристалла оранжевым светом с длиной волны 590 нм. Это приводит 1) к уменьшению затухания ультразвука и увеличению резонансной частоты в области амплитудно-независимого внутреннего трения (рис. 2, *a*), что, как от-

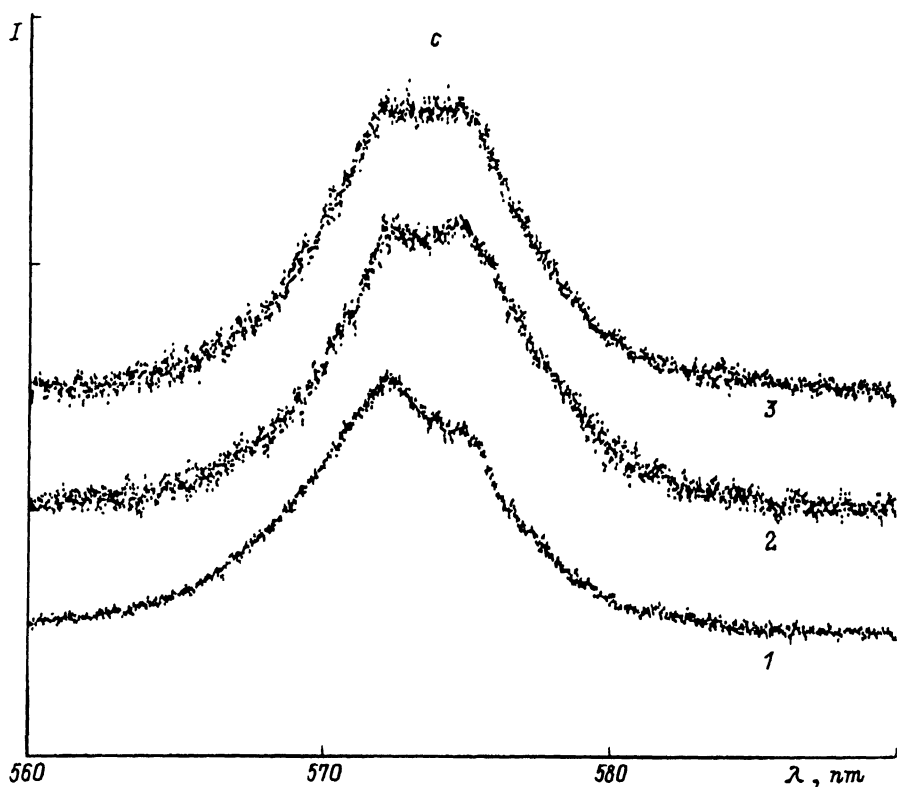


Рис. 3 (продолжение).

мечалось выше, в рамках дислокационных моделей [5-7] можно объяснить модификацией под действием света точечных дефектов и как следствие увеличением концентрации стопоров, ограничивающих движение дислокаций; амплитудно-зависимые декремент и дефект модуля Юнга в данном образце при этом возрастают (рис. 2, *c*); 2) к увеличению интенсивности дублетной полосы, в особенности ее длинноволновой части (ср. кривые 1 и 2 на рис. 3, *c*), что можно объяснить увеличением концентрации экситонов, связанных с собственными дефектами, поскольку широкая полоса люминесценции 572 нм (563 нм при $T = 77$ K) приписывается излучению экситонов на собственных дефектах кристалла [12]. Во-вторых, воздействие ультразвука с большой амплитудой приводит к небольшому уменьшению интенсивности этой полосы люминесценции (рис. 3, *b, c*); возврат акустических параметров после выключения света при воздействии на образец большой амплитуды по данным рис. 2 также не является полным (особенно ярко это видно на рис. 2, *c* по поведению амплитудно-зависимого декремента). Полный возврат образца в исходное состояние как по акустическим, так и по оптическим характеристикам происходит примерно за одно и то же время (сутки и более).

В настоящее время трудно указать, какой конкретно дефект несет ответственность за люминесценцию в области 572 нм, однако практически нет сомнений в том, что это либо вакансии, либо междоузлия иода или ртути [12]. Дублетный характер полосы (расстояние по длинам волн между составляющими всего 3 нм), а также большую чувствительность длинноволновой части дублета к воздействию оранжевого света и интенсивного ультразвука можно объяснить особым состоянием связанного экситона вблизи дислокационной линии. Нет сомнений в том, что присутствие дислокации может лишь незначительно менять положение экситонного уровня в энергетическом спектре кристалла. И если считать, что интенсивный ультразвук изменяет состояние системы «дислокация-центр закрепления» (именно преодолением дислокациями силовых полей точечных дефектов объясняется существование амплитудно-зависимого внутреннего трения [5-7], что демонстрируется на рис. 1, 2), то при этом он может частично разрушить и систему «экситон-точечный дефект-дислокация». Это должно уменьшать интенсивность излучения, что и наблюдается на опыте (рис. 3, *b, c*). Очевидно, доля акустической энергии идет на это разрушение, чем отчасти можно объяснить рост амплитудно-зависимого поглощения при включении света и различный характер поведения амплитудно-зависимых декремента и дефекта модуля Юнга (рис. 2, *c*). Интересно отметить, что коротковолновая часть дублета (также обусловленная экситонами на собственных точечных дефектах, но, по-видимому, без дислокаций), как и полоса свободного экситона (рис. 3, *a*), значительно меньше чувствует влияние внешних воздействий. Это можно объяснить предположением о том, что время жизни экситонных состояний, формирующих эти уровни, весьма значительно и дополнительное количество носителей, возникающих в кристалле под действием освещения, мало меняет концентрацию экситонов, а следовательно, и интенсивность излучения. По-видимому, время жизни экситонного состояния вблизи дислокационной линии, хотя и значительное (сутки и

более), но является заметно более коротким по сравнению со временем жизни связанного экситона, свободного от дислокаций.

Таким образом, в работе впервые обнаружены фотооптический и акустооптический эффекты в спектре экситонной люминесценции кристалла HgI_2 .

Полученные результаты позволили предложить экситонную модель фотоакустического эффекта, в которой система «экситон–собственный точечный дефект», формирующаяся при освещении кристалла, оказывается существенным препятствием для колебательного движения дислокаций. Система «дислокация–собственный точечный дефект» представляется в свою очередь своеобразной ловушкой для носителей, образующих экситон. Такая ловушка, как следует из экспериментальных данных (рис. 3, *b, c*), обладает своим собственным уровнем в энергетическом спектре кристалла дийодида ртути.

Авторы выражают искреннюю признательность С.П. Никанорову за замечания и интерес к работе.

Исследование, приведенное в данной публикации, было выполнено в рамках совместного гранта N J7G100 Международного научного фонда и российского правительства.

Список литературы

- [1] Кардашев Б.К., Голяндин С.Н., Кустов С.Б., Залетин В.М. ФТТ 34, 7, 2148 (1992).
- [2] Kardashev B.K. J. All. Comp. 211/212, 160 (1994).
- [3] Suryanarayana P., Acharya H.N. J. Electron. Mat. 18, 4, 481 (1989).
- [4] Petroff P.M., Yu Peng Hu, Milstein F. J. Appl. Phys. 66, 6, 2525 (1989).
- [5] Granato A.V., Lucke K. J. Appl. Phys. 27, 6, 583 (1956).
- [6] Indenbom V.L., Chernov V.M. Phys. Stat. Sol. (a) 14, 347 (1972).
- [7] Gremaud G. In: Mechanical Spectroscopy / Ed. L.B. Magalas. Chapman and Hall. London. In press.
- [8] Мак Скимин Г. В кн: Физическая акустика / Под ред. У. Мэзона. Пер. с англ. / Под ред. Л.Д. Розенберга. М. (1966). Т. 1А. С. 327–397.
- [9] Степанов В.А., Степанов П.А. Опт. и спектр. 78, 3, 431 (1995).
- [10] Nikitine S., Kleim R. Phys. Lett. 20, 4, 341 (1966).
- [11] Akopyan I., Novikov B., Permogorov S., Selkin A., Travnikov V. Phys. Stat. Sol. (a) 70, 353 (1975).
- [12] Овсяк Н.Н. ФТТ 33, 11, 3436 (1991).
- [13] Акопян И.Х., Бондаренко Б.В., Казеннов Б.А., Новиков Б.В. ФТТ 29, 2, 419 (1987).