

Радиационно-индуцированное формирование наночастиц ZnO на поверхности монокристаллов ZnSe

© Д.Б. Эльмуротова, Э.М. Ибрагимова, М.У. Каланов, Н.А. Турсунов

Институт ядерной физики Академии наук Узбекистана,
Ташкент, Узбекистан

E-mail: ibragimova@inp.uz

(Поступила в Редакцию 25 декабря 2007 г.)

Приводятся результаты исследований возможности образования нанокристаллов ZnO в результате радиолитического разложения поверхности кристаллов ZnSe, обработанных в парах цинка, при гамма-облучении и создании гетероструктур ZnSe–ZnO. При ^{60}Co гамма-облучении на воздухе из нанозародышей ZnO сформировались нанокристаллы размером ~ 27 nm. Напротив, облучение смешанным потоком гамма-лучей и тепловых нейтронов привело к образованию двойниковой структуры в матричной решетке ZnSe и удалению ZnO. Оксидный слой также разрушается при протонном облучении в вакууме. Обнаружено, что рост нанокристаллитов ZnO обуславливает многократное повышение интенсивности электролюминесценции в полосе ~ 600 nm, микротвердости, а также снижение сопротивления, запирающего и порогового напряжения независимо от полярности. Таким образом, гамма-облучение приводит к формированию полупроводниковых светоизлучающих структур ZnSe–ZnO:Zn с p – n -переходом.

Работа выполнена по контракту № 2-06 Фонда поддержки фундаментальных исследований Академии наук Узбекистана.

PACS: 61.05.cp, 73.40.Lq, 78.55.Et, 78.60.Fi, 78.67.Bf

1. Введение

Особый интерес для изготовления структур и элементов, применяемых в оптоэлектронике, представляет окисление поверхности селенида цинка с появлением тонкой пленки ZnO, что приводит к уникальному сочетанию люминесцентных, электрооптических и других свойств. Проблема состоит в воспроизводимости рабочих характеристик оптоэлектронных элементов. Для этого необходим контроль структуры и толщины получаемого оксидного покрытия. Актуальным является получение разными методами слоев ZnO заданной толщины на поверхности подложек для создания проводящих, маскирующих или просветляющих слоев, изготовления варисторов и гетеропереходов типа ZnO–ZnSe [1]. Такие гетеропереходы получают методом термического и фототермического окисления на поверхности кристаллических подложек ZnSe. Показано, что чем выше температура осаждения ZnO, тем выше качество получаемой пленки. Исследование гетероструктур ZnSe–ZnO показало, что с ростом температуры отжига увеличивается ширина переходной области [1]. Для получения высокоомных ZnO-покрытий применяют также метод радиочастотного распыления. Получены слои ZnO как и n -, так и p -типа проводимости с удельными сопротивлениями 10^6 – 10^{12} и 10^2 – 10^6 $\Omega \cdot \text{cm}$ соответственно, что указывает на возможность создания p – n -перехода на основе гетероструктур ZnSe–ZnO [2].

Ранее нами была показана возможность создания p – n -перехода в кристаллах ZnSe(ZnTe) при помощи гамма-облучения [3]. При этом происходит радиационно-индуцированное окисление поверхности в результате радиолитического окисления приповерхностного слоя

ZnSe(Te,O) [4]. Однако не был проведен рентгеноструктурный анализ для обнаружения слоя или включений примесной фазы ZnO на поверхности кристаллов ZnSe при воздействии радиации и их влияния на электрофизические характеристики.

Целью настоящей работы было изучение кристаллической структуры ZnO, формирующейся на поверхности кристалла ZnSe в процессе радиолитического окисления поверхности в присутствии ионов атмосферного кислорода при облучении, и ее влияния на образование светоизлучающих структур.

2. Характеристики объектов, облучения и методики исследования

2.1. Объекты. Исследовались кристаллы ZnSe, выращенные в НИИ „Монокристалл“ (Харьков) [5]. Образцы термически обрабатывались в парах цинка для уменьшения безызлучательной поверхностной рекомбинации и увеличения проводимости. При этом увеличивалось отношение Zn/Se, т.е. нестехиометричность.

2.2. Облучение. В работе использовались разные виды облучения образцов, при этом ожидалось либо увеличение, либо, наоборот, удаление примесной фазы ZnO, образованной на поверхности ZnSe.

1) Облучение на воздухе гамма-квантами ^{60}Co с энергией ~ 1.25 MeV и мощностью 0.9 Gy/s до дозы $5 \cdot 10^6$ Gy. В этом случае предполагался рост примесной фазы ZnO.

2) Облучение протонами с энергией 18 MeV в вакууме 10^{-6} mm Hg при токе пучка $3 \cdot 10^{-7}$ А, площа-

ди $\sim 0.5 \text{ cm}^2$ и интенсивности $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ флюенсом 10^{15} cm^{-2} . Поскольку глубина проникновения протонов этой энергии в ZnSe составляла $\sim 1.3 \text{ mm}$, а образцы имели толщину $\sim 1 \text{ mm}$, протоны не поглощались в кристалле, и его температура не превышала 100°C . При таких условиях эксперимента ожидалось только радиационное распыление атомов с нестехиометрической поверхности и ее очистка.

3) Облучение потоком гамма-излучения с широким энергетическим спектром в тепловой колонне работающего реактора. Поскольку вклад от тепловых нейтронов с энергией порядка kT в дефектообразование пренебрежимо мал (только образование гамма-радиоактивных долгоживущих изотопов ^{65}Zn и ^{74}Se), ожидалось получить изменение содержания окисной фазы в результате радиолитиза на воздухе от сопутствующего гамма-излучения с энергией до 10 MeV , дозой выше 10^7 Gy и флюенсом тепловых нейтронов $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

2.3. Методы исследования. Структура и фазовый состав образцов исследовалась методом малоугловой рентгеновской дифракции на приборе ДРОН-3М (излучение $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.1542 \text{ nm}$) в интервале углов $2\theta = 10\text{--}70^\circ$. Анализ полученных рентгенограмм позволяет определить симметрию структуры кристалла, кристаллографическую плоскость поверхности образца, общий фазовый состав. Коллимация рентгеновского пучка и применение метода малоуглового рассеяния позволяют выявить как аморфные области, так и кристаллические включения и определить их размеры в нанометровой шкале по формуле Селякова–Шеррера.

Микротвердость H_μ определялась методом Виккерса с помощью прибора ПМТ-3, в котором алмазная пирамидка с двугранным углом 136° вдавливается в образец при нагрузках от 0.196 до 1.96 N . Величина H_μ определялась по формуле

$$H_\mu = 1.854P/d^2 \text{ (GPa)}, \quad (1)$$

где P — величина нагрузки на индентор (N), d — средний размер диагонали отпечатка (μm). Для определения толщины примесной фазы на поверхности измерялась глубина проникновения алмазной пирамидки

$$l = \frac{d}{2 \text{tg} \frac{\alpha}{2}}, \quad (2)$$

где $\alpha = 136^\circ$, $\text{tg} \frac{\alpha}{2} = 2.475$.

Метод микротвердости позволяет выявить анизотропию механических свойств в монокристаллах, поскольку величина микротвердости чувствительна к плотности грани, зависит от температуры и предшествующей термообработки образца, наличия примесей. На нее оказывают влияние такие факторы, как свет, электрическое поле, облучение, что дает возможность изучать влияние перечисленных выше факторов на механические свойства материалов. Значение микротвердости зависит от способа обработки поверхности, что позволяет применять этот метод для изучения поверхностных слоев, полученных в результате обработки.

Микрофотографии поверхности были получены с помощью установки, созданной на базе модернизированного микроскопа МИК-1 с использованием 713XTV CARD и V/W CAMERA и компьютерной программы, написанной для обработки изображения.

Вольт-амперные зависимости измерялись двухконтактным методом с индиевыми контактами с помощью стандартных приборов при 300 K в темноте и при освещении лампой накаливания (сплошным спектром излучения). Яркость лампы накаливания измерялась люксметром Guarda FX-101 LUX METER и составляла 2280 lumen . Измерительная ячейка исключала попадание света при измерении темнового электрического сопротивления R_d и ВАХ. Фотопроводимость определялась из соотношения $\sigma_{\text{ph}} = (R_d - R_1)/R_d \cdot R_1$, где R_1 — сопротивление на свету. Изучались зависимости темнового и фототока от приложенного внешнего напряжения, которое изменялось от 0 до 300 V . В измерительной установке были использованы стандартные приборы: усилитель У5-4, вольтметры Ф-116/2, Щ-300, Ф-136, блок питания Б5-50.

Измерения спектров электролюминесценции (ЭЛ) и вольт-яркостных характеристик (ВЯХ) проводились на спектральном приборе SPM-2 в интервале длин волн $200\text{--}900 \text{ nm}$ при 300 K . Постоянное напряжение прикладывалось от блока питания в прямом и обратном направлениях. Сначала подавалось низкое напряжение, измерялся спектр ЭЛ и определялся максимум полосы. Пороговое напряжение устанавливалось по началу появления ЭЛ (свечение визуально наблюдалось начиная с 10 V), затем подбиралось рабочее напряжение. Если во время измерения увеличивать напряжение после достижения максимальной амплитуды ЭЛ, условия поддержания лавинного размножения в барьерах нарушаются, что приводит к срыву ЭЛ и уничтожению центров излучательной рекомбинации [6].

3. Структура и механические характеристики кристаллов ZnSe—ZnO : Zn

По данным рентгенофлуоресцентного анализа, проведенного на воздухе, исходные образцы в приповерхностном слое были нестехиометрическими и содержали 1% избыточного цинка [4]. Исходная суперстехиометрия Zn в приповерхностном слое обусловлена летучестью селена и увеличивается после термообработки в парах цинка.

3.1. Рентгеноструктурный анализ (РСА) монокристалла ZnSe. Монокристаллы были вырезаны параллельно плоскости (311), плотноупакованная плоскость характеризуется индексами (111), а кристаллографическое направление раскалывание — $\langle 111 \rangle$. На рис. 1 представлены рентгенограммы образцов до и после обработки в парах цинка. Видно (рис. 1, а), что в необработанном кубическом кристалле ZnSe обнаруживаются низкосимметричная примесная фаза ZnO

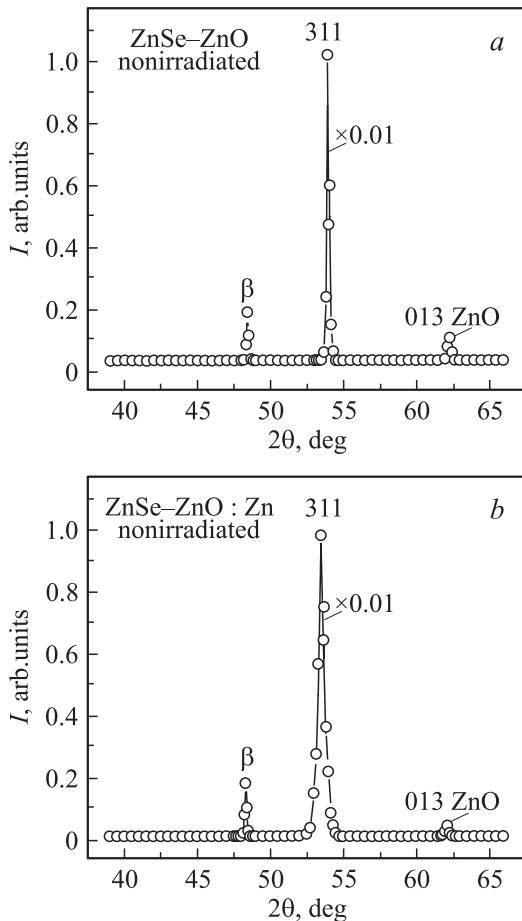


Рис. 1. Фрагменты рентгенограммы в кристаллографической ориентации (311) исходных монокристаллов ZnSe–ZnO: необработанного (а) и обработанного в парах цинка (b).

(рефлекс 013) и очень однородный фон, что свидетельствует о том, что матричная решетка ZnSe релаксировала и уже не напряжена. Соотношение интенсивностей рефлексов $I(013)/I(311) \sim 0.0091$. Отсюда следует, что исходный кристалл ZnSe, по-видимому, представляет собой структуру с приповерхностным слоем ZnO. После обработки кристалла в парах цинка (рис. 1, b) матричный рефлекс (311) заметно уширился и расщепление по $\alpha_1 - \alpha_2$ ослабилось, а содержание примесной фазы ZnO, оцененное по отношению интенсивностей $I(013)/I(311) \sim 0.0086$, несколько уменьшилось. Наблюдаемое уширение рефлекса (311) матричной решетки можно приписать упругим напряжениям при диффузионном допировании атомами цинка, занимающими междоузельные положения. Наличие энергетического уровня в запрещенной зоне, связанного с междоузельным цинком, подтверждается оптическими и электрическими измерениями.

На рис. 2 приведены рентгенограммы монокристаллов ZnSe–ZnO, обработанных в парах цинка, после облучения в источнике ^{60}Co и в тепловой колонне реактора. Видно, что в результате ^{60}Co гамма-облучения

обработанного в цинке образца ZnSe–ZnO:Zn заметно уменьшилась ширина рефлекса (311) матричной решетки по сравнению с рис. 1, b (только обработка в цинке), что свидетельствует о частичном снятии напряжений, и значительно увеличилась интенсивность рефлекса (013) примесной фазы ZnO: отношение интенсивностей $I(013)/I(311) \sim 0.0227$ (рис. 2, a). Размеры включений кристаллической фазы ZnO, определенные по формуле Селякова–Шеррера, составили ~ 27 nm.

В работе [7] методом дифракции тепловых нейтронов было исследовано структурное состояние полупроводника $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($x = 0.0029$). Обнаружены области диффузного рассеяния, обусловленные поперечными смещениями атомов решетки. В нашем случае длительного высокоэнергетического гамма-облучения в тепловой колонне атомного реактора (рис. 2, b) в кристаллической решетке ZnSe накапливаются упругие напряжения за счет образования смещенных атомов, занимающих междоузельные положения. Ранее нами было показано, что при этом происходит радиолит приповерхностного слоя, приводящий к уменьшению отношения Zn/Se до стехиометрического [4]. Из сравнения рисунков для необлученных и облученных обработанных образцов ZnSe–ZnO видно,

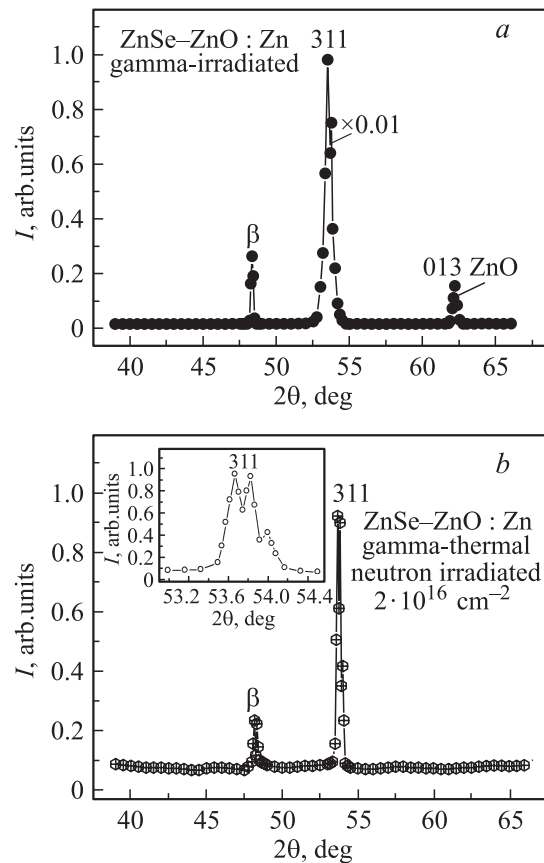


Рис. 2. Фрагменты рентгенограммы в кристаллографической ориентации (311) монокристалла ZnSe–ZnO, обработанных в парах цинка после облучения гамма-квантами ^{60}Co (a) и смешанным потоком гамма-лучей и тепловых нейтронов реактора (b).

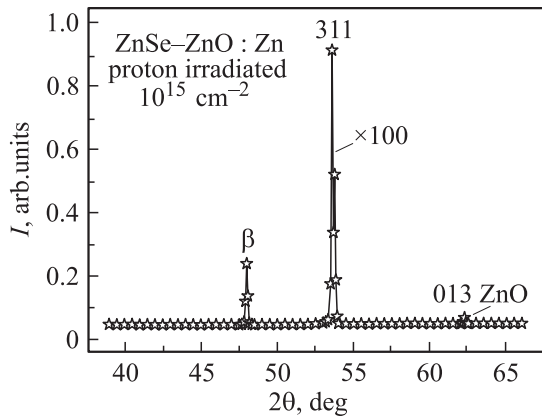


Рис. 3. Фрагменты рентгенограммы в кристаллографической ориентации (311) монокристаллов ZnSe–ZnO, обработанных в парах цинка и облученных протонами с энергией 18 MeV в вакууме.

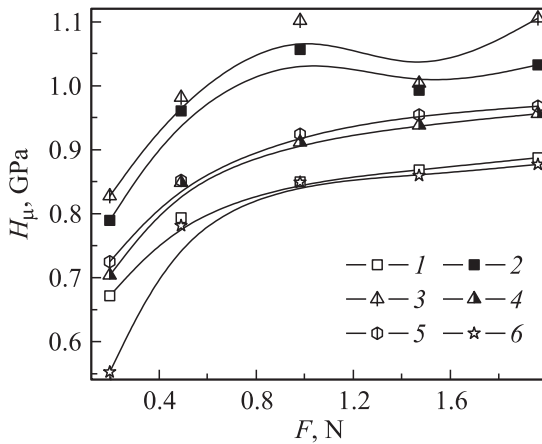


Рис. 4. Зависимость микротвердости H_μ от приложенной нагрузки. 1 — исходный необработанный монокристалл ZnSe–ZnO, 2, 3 — обработанные в парах цинка кристаллы ZnSe–ZnO:Zn: необлученный и после ^{60}Co гамма-облучения дозой $5 \cdot 10^6$ Gy соответственно, 4 — сторона, облученная протонами дозой 10^{15} cm^{-2} , 5 — тыльная сторона, 6 — кристалл, гамма-облученный в тепловой колонне реактора (флюенс тепловых нейтронов $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$).

что рефлекс (013) примесной фазы ZnO, присутствовал в нестехиометрическом приповерхностном слое необлученного образца, после реакторного гамма-облучения практически исчез (рис. 2, b). Наблюдаемое триплетное расщепление основного рефлекса (311) показывает радиационно-индуцированное образование двойниковой структуры в матричной решетке ZnSe, вызванное долговременной релаксацией кристаллической решетки. Об этом также свидетельствует неравномерный уровень фона рентгеновского рассеяния. Таким образом, в отличие от гамма-облучения ^{60}Co , при котором происходил рост окисной кристаллической фазы ZnO за счет запасенной энергии упругих напряжений решетки, при реакторном

гамма-облучении поверхностный слой кристалла стал более стехиометрическим после удаления слоя ZnO, поглощенная энергия потратилась на двойникование матричной решетки.

На рис. 3 показаны участки рентгенограммы образцов в той же кристаллографической ориентации (311), облученных протонами. В случае облучения в вакууме умеренной дозой протонов высокой энергии (18 MeV) ширина рефлекса (311) матричной решетки уменьшилась практически до исходного значения, как в необработанном необлученном монокристалле (рис. 1, a). При этом содержание примесной фазы ZnO также уменьшилось на $\sim 34\%$, т.е. отношение $I(013)/I(311)$ составило 0.0057. Таким образом, появилась возможность определить микротвердость H_μ , очищенной стехиометрической поверхности и сравнить с исходным или радиационно-индуцированным приповерхностным оксидным слоем.

3.2. Микротвердость. На рис. 4 приведены зависимости H_μ от приложенной нагрузки для образцов до и после обработки в парах цинка, а также после облучения в разных условиях. Полученные значения микротвердости исходного образца соответствуют литературным данным для ZnSe [1]. В нелегированном монокристалле ZnSe анизотропия микротвердости не наблюдается, значения H_μ для плотноупакованной грани и плоскости скола составляют 1.08–1.3 GPa. В нашем случае для монокристалла ZnSe–ZnO, обработанного и не обработанного в парах цинка, значения H_μ находились в пределах от 0.5–1.2 GPa в зависимости от нагрузки. Из рис. 4 видно, что обработка образцов в парах цинка и облучение гамма-квантами ^{60}Co привели к росту H_μ . Эти воздействия вызвали образование междоузельных атомов цинка (как отмечалось выше), вокруг которых уменьшились межатомные расстояния. Известно, что чем меньше межатомное расстояние, тем выше энергия решетки и твердость. Известно также, что уменьшение величины H_μ в ряду $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ коррелирует с увеличением межатомного расстояния [1]. Выше отмечено, что уширение рефлекса (311) матричной решетки происходит за счет накопления упругих напряжений при диффузионном допировании атомами цинка, занимающими междоузельные положения.

После облучения протонами и в реакторе (в потоке гамма-излучения в тепловой колонне при флюенсе $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) значения H_μ уменьшились. Это объясняется тем, что протонное облучение монокристаллов ZnSe приводит к очистке поверхности, т.е. к практическому удалению кристаллитов ZnO (рис. 3). После облучения в реакторе происходит двойникование (разрыхление) решетки и также удаление ZnO (на рентгенограмме не наблюдается рефлекс 013), что приводит к снижению микротвердости. Таким образом, результаты РСА и микротвердости доказывают как увеличение концентрации междоузельных атомов, так и рост наночастиц ZnO.

3.3. Микроскопия. Для выявления формы и размеров включений примесной фазы ZnO проводилось ми-

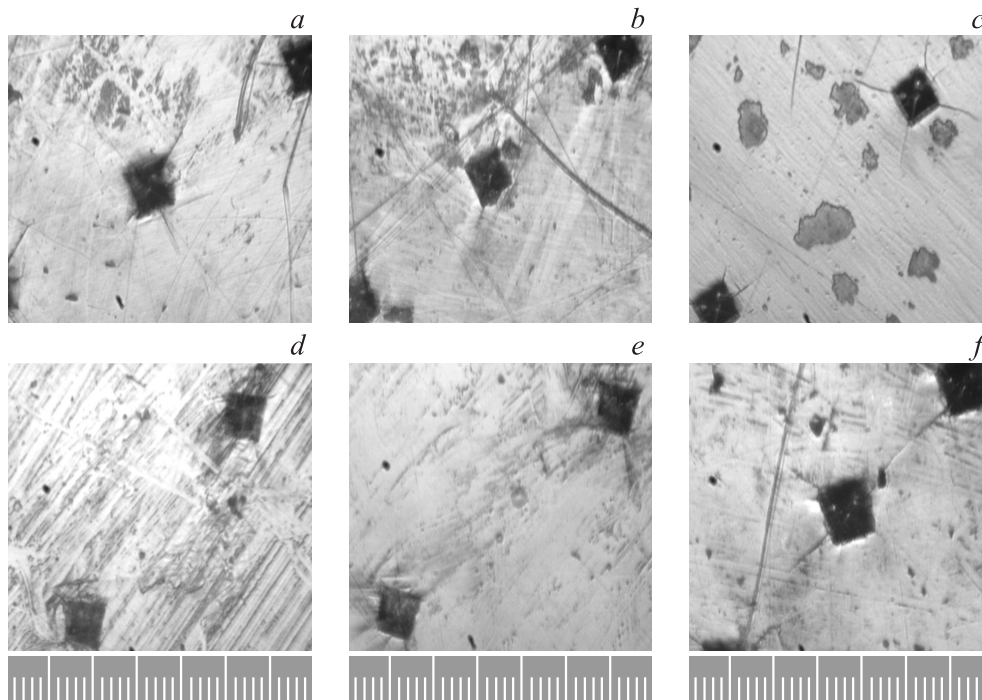


Рис. 5. Микрофотографии поверхности монокристаллов с отпечатками индентора. *a* — исходный необработанный монокристалл ZnSe–ZnO; *b* — кристалл, обработанный в парах цинка ZnSe–ZnO:Zn до облучения; *c* — кристалл после ⁶⁰Co гамма-облучения дозой 5 · 10⁶ Gy; *d* — сторона кристалла, облученная протонами дозой 10¹⁵ см⁻²; *e* — его тыльная сторона; *f* — гамма-облученный в тепловой колонне реактора (флюенс тепловых нейтронов 2 · 10¹⁶ см⁻²). Цена малого деления микрометрической шкалы 10 μm.

кроскопическое исследование. Микрофотографии структур ZnSe–ZnO (снятые в режиме поверхностного отражения) до и после влияния разных видов облучения представлены на рис. 5. Размер площадки соответствует 350 μm, цена деления шкалы — 10 μm. На рис. 5 видны темные следы квадратной формы от вдавленной алмазной пирамидки при измерениях микротвердости с нагрузкой 200 g, расходящиеся от квадратов трещины по кристаллографическому направлению раскалывания,

а также много крупных темных пятен. В образцах, обработанных в парах Zn, после облучения гамма-квантами ⁶⁰Co размеры следов уколов индентора уменьшились, т.е. микротвердость выросла. В исходном образце их размеры составляют порядка 10 μm, а после ⁶⁰Co гамма-облучения их количество увеличилось, а размеры выросли до 30 μm. Кроме того, некоторые пятна приобретают гексагональную форму, что соответствует симметрии ZnO, а их центр осветляется, что свидетельствует об

Сопротивление и поляризации (+R/ – R)* монокристаллов ZnSe–ZnO:Zn, подвергнутых облучениям

Тип обработки или облучения монокристаллов	Темновое сопротивление R _d , Ω	Поляризация ** +R/ – R	Сопротивление на свету R ₁ , Ω	Поляризация *** +R/ – R	Фотопроводимость σ, Ω ⁻¹
Необработанный ZnSe–ZnO	+4.7 · 10 ¹⁰ –5.4 · 10 ¹⁰	0.87	+1.08 · 10 ¹⁰ –1.33 · 10 ¹⁰	0.81	0.71 · 10 ⁻¹⁰ 0.56 · 10 ⁻¹⁰
Обработанный в парах цинка ZnSe–ZnO:Zn	+4.5 · 10 ⁶ –37.5 · 10 ⁶	0.12	+1.8 · 10 ⁶ –3.2 · 10 ⁶	0.56	0.33 · 10 ⁻⁶ 0.28 · 10 ⁻⁶
⁶⁰ Co, гамма-лучи, доза 5 · 10 ⁶ Gy	+3.2 · 10 ⁶ –1.8 · 10 ⁷	0.18	+0.6 · 10 ⁶ –8 · 10 ⁶	0.075	1.35 · 10 ⁻⁶ 0.069 · 10 ⁻⁶
18 MeV протоны, флюенс 10 ¹⁵ см ⁻²	+1.3 · 10 ⁵ –12 · 10 ⁵	0.11	+1.2 · 10 ⁵ –10.4 · 10 ⁵	0.11	0.64 · 10 ⁻⁶ 0.13 · 10 ⁻⁶
Гамма-лучи и тепловые нейтроны, флюенс 2 · 10 ¹⁶ см ⁻²	+1.1 · 10 ⁶ –1.1 · 10 ⁷	0.1	+0.13 · 10 ⁶ –5.3 · 10 ⁶	0.04	6.78 · 10 ⁻⁶ 0.097 · 10 ⁻⁶

* +R и –R соответствуют электрическим сопротивлениям образца, измеренным при противоположных полярностях напряжения.

** Поляризация в темноте.

*** Поляризация на свету.

игольчатой форме нарощего кристаллита. Облучение протонами и гамма-лучами с тепловыми нейтронами реактора привело к росту следа уколов за счет уменьшения микротвердости и образованию ровной полосатой (двойникование) поверхности. После облучения в реакторе кроме следов уколов на поверхности наблюдаются мелкие темные пятнышки, связанные, видимо, с радиолизом поверхности. Это согласуется с данными PCA.

4. Фото-вольт-амперные зависимости кристаллов ZnSe—ZnO

В таблице приведены экспериментальные данные сопротивления в темноте и на свету, а также соответствующие расчетные значения полярности и фотопроводимости для исходного кристалла после обработки в парах цинка и облучений в разных условиях. Из таблицы видно, что в темноте и на свету необработанный ZnSe—ZnO имел высокие значения сопротивления и поляризации. Обработка в парах цинка и облучение ZnSe—ZnO:Zn привели к снижению сопротивления на несколько порядков, а поляризации — в несколько раз. Расчеты показали, что необработанный высокоомный монокристалл имел очень низкое значение фотопроводимости по сравнению с обработанным в парах цинка. Облучение гамма-лучами в тепловой колонне реактора привело к росту фотопроводимости в 20 раз относительно необлученного обработанного образца.

В литературе нет данных по влиянию облучения на фотопроводимость и ВАХ этих монокристаллов. Темновые и фото-ВАХ, а также сопротивление в темноте и при освещении светом сплошного спектра измерялись при 300 К и показаны на рис. 6. Из рис. 6, *a* видно, что высокоомные образцы в темноте имели омическую ВАХ, которая при освещении преобразуется в зависимость, напоминающую ВАХ полупроводникового диода. По данным авторов [1,3], представивших образцы ZnSe имеет проводимость *n*-типа и очень высокое удельное сопротивление $\rho \sim 10^{10} - 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ из-за наличия вакансионных центров V_{Se} . После обработки при 700–900 °С при избытке Se в монокристалле образуются мелкие ($\sim 0.1 \text{ eV}$) и глубокие ($\sim 0.65 - 0.75 \text{ eV}$) уровни, а проводимость меняется на *p*-тип, хотя полученный таким образом материал опять имеет высокое $\rho \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$. Предполагается, что селен уничтожает доноры V_{Se} в материале. Обработка в парах цинка приводит также к изменению проводимости на *p*-тип, а кроме того, к значительному снижению ρ до $\sim 10^4 - 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ за счет образования глубокого уровня, связанного с центрами V_{Zn} .

Обработка в парах цинка исходных образцов с омической ВАХ привела к формированию полупроводниковой структуры и снижению значений электрического сопротивления R_d, R_1 в 10^4 раз согласно [8] (см. рис. 6, *b* и таблицу). Гетероструктуры ZnSe—ZnO:Zn имели темновые и фото-ВАХ почти как у варисторов, видимо

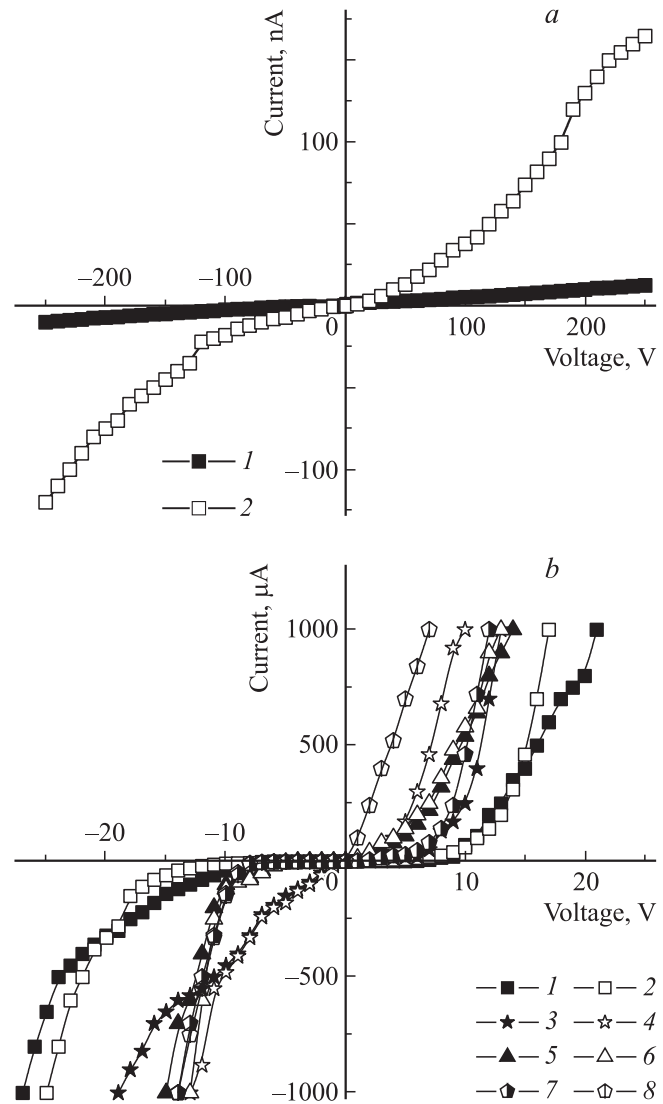


Рис. 6. Темновые (темные символы) и фото- (светлые символы) вольт-амперные характеристики монокристаллов. *a* — необработанный ZnSe—ZnO; *b* — ZnSe—ZnO:Zn, обработанный в парах цинка до облучения (1, 2), ^{60}Co гамма-облученный дозой $5 \cdot 10^6 \text{ Gy}$ (3, 4), облученный протонами флюенсом 10^{15} cm^{-2} (5, 6), гамма-облученный в тепловой колонне реактора (флюенс тепловых нейтронов $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) (7, 8).

за счет образования глубоких стабильных электрически активных центров. Видно, что после всех видов облучений запирающее напряжение уменьшается. Наклоны ВАХ, характерные для полупроводниковой структуры, выше напряжения отсечки определяют столкновительные ионизационные процессы по закону $I = KU^{\beta}$. После освещения ВАХ приобретает вид, который наблюдается у фотодиодов. Следует отметить почти полное разрушение запирающего барьера при обратной полярности независимо от освещения после облучения гамма-квантами ^{60}Co . Предполагается, что это связано с ростом содержания фазы ZnO и междоузельных атомов Zn согласно PCA (рис. 2, *a*).

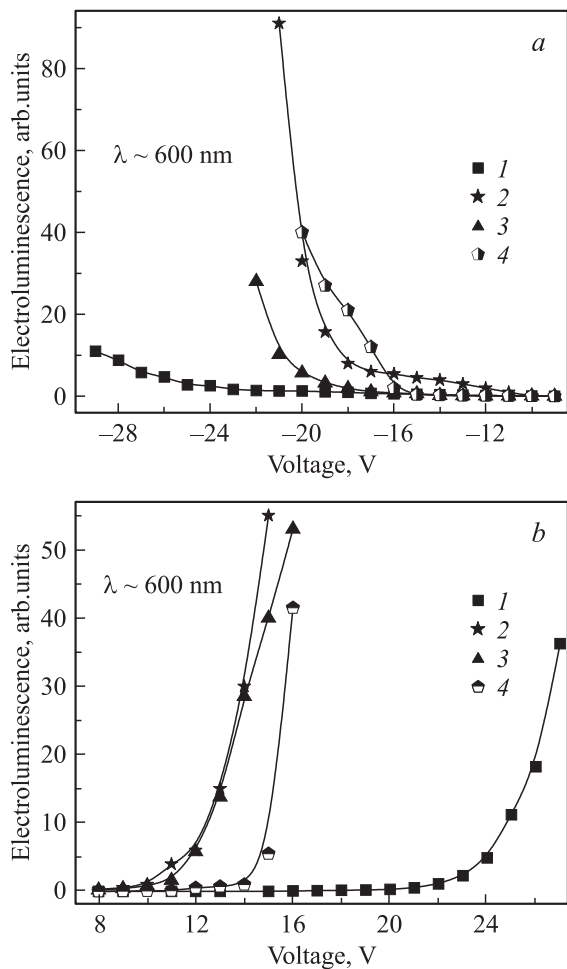


Рис. 7. Вольт-яркостные зависимости электролюминесценции при $\lambda \sim 600$ nm, обработанных в парах цинка образцов ZnSe–ZnO:Zn. 1 — необлученный, 2 — ^{60}Co гамма-облученный, 3 — облученный протонами, 4 — гамма-облученный в тепловой колонне реактора. Измерения при обратной (a) и прямой (b) полярности указанных напряжений.

5. Электролюминесцентные характеристики монокристаллов ZnSe–ZnO:Zn

ЭЛ в необработанных высокоомных монокристаллах ZnSe–ZnO не наблюдается. Обработка в парах цинка приводит к созданию структуры с полупроводниковыми светодиодными свойствами, в которой появляется ЭЛ с $\lambda_{\text{max}} \sim 600$ nm. На рис. 7 представлены ВЯХ ЭЛ до и после облучения. Эксперименты показали, что исходные кристаллы ZnSe–ZnO:Zn имели ЭЛ при наложении $U > 20$ V, при этом образцы сильно нагревались, что приводило к деградации электродов. Пороговое напряжение, при котором интенсивность ЭЛ начинала резко увеличиваться, зависело от полярности и типа облучения. Показано, что гамма-облучение ^{60}Co при прямом и обратном направлении приложенного напряжения приводило к росту интенсивности ЭЛ. Согласно [9],

малая интенсивность оранжевого свечения может быть связана либо с малой концентрацией междуузельного Zn, либо с отсутствием выделений нанопазы ZnO даже при большой концентрации примеси кислорода в ZnSe. Следовательно, возрастание ЭЛ можно объяснить увеличением неравновесной концентрации пар Френкеля и электрон-дырочных пар, часть которых локализовалась на дефектах типа междуузельного Zn и выделений ZnO. Зависимость интенсивности ЭЛ от напряжения имеет экспоненциальный характер. Интенсивность ЭЛ (особенно при обратной полярности) сильно уменьшается после облучения протонами, а также после облучения гамма-квантами в тепловой колонне реактора. Это можно объяснить тем, что протонное облучение проводилось в вакууме, где происходит распыление приповерхностного слоя и фазы ZnO до обнаружения внутреннего стехиометрического кристалла (вакуумная очистка). Облучение в реакторе гамма-излучением в тепловой колонне (в присутствии тепловых нейтронов) привело к двойникованию кристаллической матричной

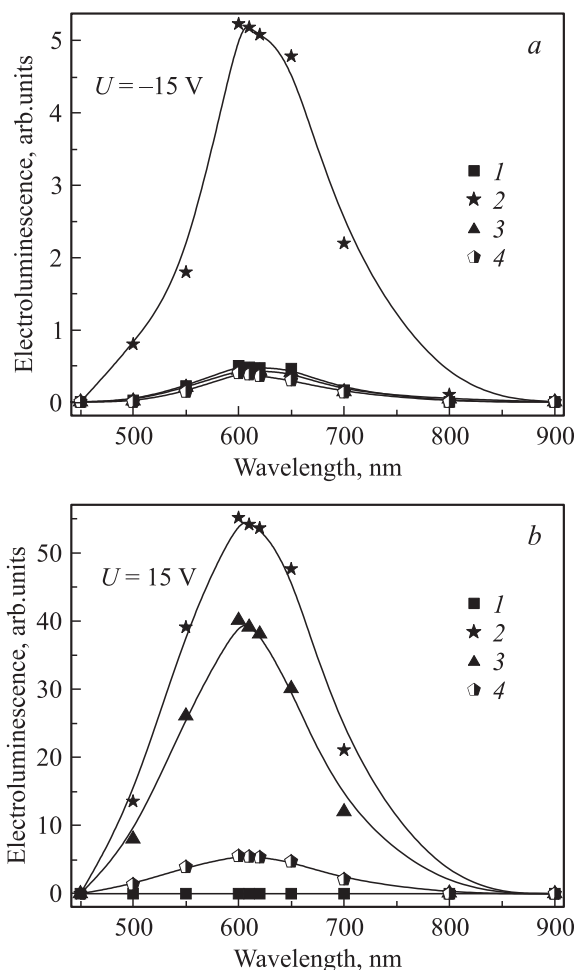


Рис. 8. Спектр электролюминесценции образцов ZnSe–ZnO:Zn, обработанных в парах цинка. 1 — необлученный, 2 — ^{60}Co гамма-облученный, 3 — облученный протонами, 4 — гамма-облученный в тепловой колонне реактора. Измерения при обратной (a) и прямой (b) полярности напряжения ± 15 V.

решетки по данным РСА. Выше нами показано, что эти образцы до и после облучения имели нелинейные ВАХ, т.е. полупроводниковые свойства. Следовательно, ВАХ и ВЯХ ЭЛ согласуются между собой и обусловлены столкновительными ионизационными процессами.

Рис. 8 показывает спектры ЭЛ монокристаллов ZnSe–ZnO:Zn до и после различных видов облучений при фиксированном приложенном напряжении. При исследовании ВЯХ было выбрано рабочее напряжение 15 В, при котором наблюдается ЭЛ для всех образцов. При прямой полярности интенсивность ЭЛ образцов после облучения гамма-квантами ^{60}Co увеличивается в ~ 55 раз, после облучения протонами в ~ 40 раз, а после реакторного облучения гамма-излучением в тепловой колонне в ~ 5 раз по сравнению с исходным. Такое возрастание интенсивности ЭЛ коррелирует с содержанием фазы ZnO и междоузельного цинка и кислорода в этих гетероструктурах, что подтверждается данными РСА. Полученные нами результаты по ЭЛ находятся в хорошем согласии с работами других авторов [10,11].

Согласно [6], в чистом ZnSe наблюдается самоактивированная люминесценция в полосе 590 nm. В спектре ЭЛ данных образцов обнаружен широкий максимум в области $\lambda \approx 600$ nm. Поскольку наблюдаемые спектры, обусловленные неравномерным распределением примесей O и Zn по объему образцов, сильно зависят от полярности приложенного напряжения, наблюдаемый широкий максимум может состоять из нескольких полос, которые включают в себя и полосу 590 nm.

6. Заключение

Впервые проведено комплексное исследование влияния разных видов радиации на структурные параметры, оптические и электрические характеристики кристаллов ZnSe и показана возможность образования гетероструктур ZnSe–ZnO:Zn.

1) Кубическая структура монокристаллов ZnSe содержит гексагональную примесную фазу ZnO из-за нестехиометричности приповерхностного слоя, который имеет избыток цинка. Кристаллическая модификация ZnO образуется из мелких взаимодействующих между собой зародышей этой фазы. Гамма-облучение на воздухе вызывает увеличение содержания примесной фазы ZnO в 3 раза. Размеры нанокристаллитов ZnO возрастают до 27 nm.

2) Микротвердость приповерхностного слоя кристаллов ZnSe–ZnO зависит от наличия примесной фазы ZnO. Рост фазы ZnO в образцах ZnSe при облучении гамма-квантами обуславливает рост микротвердости приповерхностного слоя до глубины $\sim 50 \mu\text{m}$. Облучение протонами и гамма-компонентой реакторного излучения в тепловой колонне приводит к снижению микротвердости в результате радиолитического повреждения поверхности, удаления оксидного слоя и двойникования решетки ZnSe.

3) Высокоомные образцы, обладающие омической ВАХ, после обработки в парах цинка приобретают полупроводниковую структуру типа варисторов. При этом

значительно (10^4 раз) снижается сопротивление и растет фотопроводимость из-за роста концентрации подвижных носителей. Все использованные виды облучения образцов ZnSe–ZnO:Zn привели к снижению запирающего и порогового напряжения за счет генерации пар Френкеля и электрон-дырочных пар. Значительный рост фотопроводимости наблюдался после реакторного облучения.

4) Установлено, что в кристаллах ZnSe–ZnO, обработанных в парах Zn, появляется электролюминесценция с $\lambda_{\text{max}} \sim 600$ nm, интенсивность которой сильно зависит от полярности. Интенсивность ЭЛ после облучения протонами и гамма-компонентой реакторного излучения снижается и зависит от полярности. Показано, что облучение гамма-квантами ^{60}Co независимо от полярности приводит к росту интенсивности ЭЛ в соответствии с увеличением содержания фазы ZnO в этих гетероструктурах ZnSe–ZnO:Zn.

Можно предположить, что монокристаллы ZnSe–ZnO:Zn после радиационной обработки перспективны для изготовления варисторов, работающих при повышенных температурах. В монокристаллах ZnSe–ZnO:Zn, облученных источником ^{60}Co , можно создать эффективную светоизлучающую структуру с излучением в желто-оранжевой области, интенсивность которой не зависит от полярности приложенного напряжения. Такой светодиод мог бы работать на переменном токе.

Авторы выражают благодарность В.Д. Рыжикову за представленные образцы селенида цинка.

Список литературы

- [1] Ю.А. Загоруйко, В.М. Пузиков, О.А. Федоренко, Н.О. Коваленко. Модификация физических свойств широкозонных полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$. Ин-т монокристаллов, Харьков, (2005). 350 с.
- [2] A.N. Georgobiani, M.B. Kotlyarevsky, I.V. Rogozin. Nucl. Phys. B (Suppl.) **78**, 484 (1999).
- [3] Д.Б. Эльмуротова, Э.М. Ибрагимова. ФТП **41**, 10, 1153 (2007).
- [4] A.A. Kist, N.M. Mukhamedshina, E.M. Ibragimova. Czechoslovak J. Phys. **52**, Suppl. A, A 21 (2002).
- [5] Л.В. Атрощенко, С.Ф. Бурачас, Л.П. Гальчинецкий, Б.В. Гринев, В.Д. Рыжиков, Н.Г. Старжинский. Кристаллы сцинтилляторов и детекторов ионизирующих излучений на их основе. Наук. думка, Киев, (1998). С. 167.
- [6] Я.Н. Барасюк, В.П. Махний, М.М. Слетов, Е.В. Стец. Изв. вузов. Физика **7**, 87 (2003).
- [7] С.Ф. Дубинин, В.И. Соколов, С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко, Н.Б. Груздев. ФТТ **48**, 12, 2151 (2006).
- [8] В.К. Комарь, В.М. Пузиков. Монокристаллы группы $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$. Выращивание, свойства, применение. Ин-т монокристаллов, Харьков (2002), 244 с.
- [9] Н.К. Морозова, В.Г. Плотниченко, Е.М. Гавришук, В.В. Блинов. Неорган. материалы **39**, 8, 920 (2003).
- [10] М.Ф. Буланый, А.В. Коваленко, Б.А. Полежаев. Неорган. материалы **39**, 3, 285 (2003).
- [11] Г.Н. Иванова, В.А. Касиян, Д.Д. Недеогло, С.В. Опря. ФТП **32**, 2, 171 (1998).