

УДК 534.134 : 538.951

© 1991

ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОЕ ДИСЛОКАЦИОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА В СОЕДИНЕНИЯХ A^2B^6

Р. П. Вардапетян, А. С. Мелконян

Исследовано влияние освещения белым светом на дислокационное внутреннее трение в соединениях CdS, CdSe и ZnSe. В кристаллах с избытком дислокаций в базисной плоскости освещение приводило к уменьшению поглощения и увеличению дефекта модуля упругости. При избытке дислокаций в призматических плоскостях наблюдался обратный эффект. Изменением температуры, а также пластической деформацией образцов можно было менять знак эффекта.

Упругое и электростатическое взаимодействие между дислокациями и точечными дефектами приводит к изменению подвижности дислокаций и влияет на разнообразные механические, электрические и оптические свойства кристаллов. Для экспериментального исследования динамики дислокаций необходимо привести дислокации в движение. Возбудив в кристалле акустическую волну, можно заставить дислокации совершать гармонические колебания. Поступательное движение дислокаций можно получить, деформируя кристалл под действием сосредоточенной нагрузки. Выбор вида движения определяет и метод исследования. В первом случае — это измерение модуля упругости и поглощения звука, в случае дислокационного поглощения известное как метод внутреннего трения. Во втором случае — это пластическая деформация кристалла одноосным сжатием с постоянной скоростью, в результате которой дислокации совершают равномерное поступательное движение.

При освещении кристалла светом подходящей длины волны может измениться электронное состояние точечного дефекта, находящегося вблизи или на дислокационной линии, следствием чего может явиться изменение взаимодействия между дислокацией и дефектом. Согласно струнной модели дислокаций [1], в амплитудно-независимой области декремент дислокационного поглощения ультразвука (ДПУ) δ и дефект модуля упругости $\Delta E/E$ связаны с плотностью дислокаций d и средней длиной дислокационного отрезка L : $\delta = c_1 d L^4$, $\Delta E/E = c_2 d L^2$, где c_1 , c_2 — постоянные для данной температуры и частоты акустических колебаний. При колебании дислокации возбужденный светом дефектный атом может закрепить дислокацию или, наоборот, открепиться от нее. Вызванное этим даже небольшое изменение L может привести к заметному изменению декремента затухания и модуля упругости.

Первые систематические исследования влияния освещения на динамику дислокаций были проведены в облученных рентгеновскими лучами щелочно-галогенидных кристаллах (ЩГК) [2]. Поглощение света F -центрами приводило к образованию точек закрепления и соответственно к уменьшению поглощения ультразвука. В случае, когда F -центры создавались при низкой температуре, освещение увеличивало поглощение, т. е. дислокации откреплялись.

При исследовании динамики дислокаций методом пластической деформации в кристаллах CdS был обнаружен [3] фотопластический эффект (ФПЭ), заключающийся в значительном увеличении деформирующего

напряжения при освещении кристаллов, деформируемых в области пластического течения. Вскоре в CdS был обнаружен [4] и отрицательный, разупрочняющий ФПЭ (ОФПЭ). ФПЭ наблюдается при движении дислокаций в базисной плоскости, а ОФПЭ — в призматических. В дальнейшем ФПЭ был обнаружен во всех кристаллах группы A^2B^6 [5], в ряде других полупроводников, а также в ШГК [6]. Обнаружение в ШГК ФПЭ и фоточувствительного ДПУ свидетельствует о том, что эти два эффекта являются разными проявлениями общего для них явления — закрепления и открепления подвижных заряженных дислокаций в процессе взаимодействия с фотоионизированными точечными дефектами.

Зависимость пластичности кристаллов A^2B^6 от освещения позволяет предполагать, что и ДПУ в этих кристаллах должно быть фоточувствительным, причем должно наблюдаться как уменьшение поглощения (упрочнение), так и увеличение (разупрочнение). Ранее в этих кристаллах методом внутреннего трения изучалось ДПУ в зависимости от температуры и амплитуды ультразвука [7, 8], однако работ по влиянию освещения на ДПУ нет, причиной чему, по всей видимости, низкое электрическое сопротивление использованных образцов и отсутствие в связи с этим у них фоточувствительности. Другой возможной причиной является существующее в этих кристаллах сильное фоточувствительное электронное поглощение ультразвука (ЭПУ), меняющееся в весьма широких пределах в зависимости от частоты и проводимости и в оптимальных случаях достигающее, например в CdS, до 100 дБ/см [9].

Таким образом, в соединениях A^2B^6 в отличие от ШГК должны быть два канала фоточувствительного поглощения ультразвука — электронный и дислокационный. Очевидно, что фоточувствительное ДПУ можно исследовать только тогда, когда ЭПУ намного меньше ДПУ.

В настоящей работе представлены результаты исследования фоточувствительного ДПУ в кристаллах соединений A^2B^6 со структурой вюрцита (CdS, CdSe) и сфалерита (ZnSe).

1. Методика эксперимента

Эксперимент проводился на выращенных из расплава нелегированных высокоомных фоточувствительных кристаллах CdS, CdSe и ZnSe. Логарифмический декремент поглощения ультразвука δ и дефект модуля упругости $\Delta E/E$ определялись методом резонанса—антирезонанса [10] с помощью кварцевых вибраторов X-среза, колеблющихся по длине на частотах $f \approx 10^5$ Гц. Точность измерения δ была $\approx 3\%$, а $\Delta E/E$ — 0.01%. Исследовалась зависимость δ и $\Delta E/E$ от амплитуды ультразвуковой деформации ϵ при различных температурах и уровнях освещенности. Освещение проводилось галогеновой лампой накаливания КГМ мощностью 80 Вт. Инфракрасная часть спектра вырезалась водяным фильтром. Интенсивность освещения изменялась варьированием расстояния между лампой и образцом. Время освещения не превышало минуту, в то время как интервал между двумя измерениями в темноте был не менее 10 мин. Плотность дислокаций определялась методом избирательного химического травления. Одновременно с внутренним трением измерялась и фотопроводимость, для чего на середины двух противоположных граней образцов, в узле волны, были нанесены индиевые омические контакты. Фотопроводимость измерялась для оценки и контроля ЭПУ.

Коэффициент ЭПУ в пьезополупроводниках определяется известной формулой Уайта (формула 1.26 в [9]), полученной для случая бегущей ультразвуковой волны, длина которой много меньше размеров образца. Вывод нами формулы логарифмического декремента δ , ЭПУ для случая стоячей полуволны (в пренебрежении диффузией электронов и в отсутствие внешних электрических полей) привел к выражению

$$\delta_0 = \frac{\pi K^2}{2} \frac{\omega_0/\omega}{1 + (\omega_0/\omega)^2}, \quad (1)$$

где K — коэффициент электромеханической связи, ω — циклическая частота ультразвука, $\omega_c = (\rho\kappa)^{-1}$ — частота релаксации проводимости, ρ — удельное сопротивление, κ — диэлектрическая проницаемость кристалла. Максимальное значение δ_e , равное $\pi K^2/4$ и реализуемое при $\omega = \omega_c$, в случае продольной волны вдоль оси C_6 в CdS равно $1.8 \cdot 10^{-2}$. При частоте ультразвука 10^5 Гц это значение δ_e достигается при $\rho = 1.8 \cdot 10^6$ Ом·см. У других исследованных нами кристаллов максимальное значение δ_e меньше приведенного из-за малости K . Некоторые параметры образцов приведены в таблице. Пользуясь формулой (1), можно показать, что у кристаллов CdS в темноте при 300 К δ_e меньше $1.7 \cdot 10^{-8}$, так что определяемое в эксперименте δ (10^{-5} — 10^{-4}) обусловлено дислокационным поглощением. При освещении ЭПУ растет, но при использованных уровнях освещенности оно всегда остается значительно меньше ДПУ.

Параметры исследованных образцов

Образец	Темновое сопротивление при 300 К, Ом·см	Размер, мм ³	Угол между осью C_6 и осью образца, град
CdS-1	$4.3 \cdot 10^{12}$	$5 \times 5 \times 21$	0
CdS-2	$6.7 \cdot 10^{12}$	$4 \times 4 \times 18$	45
CdS-3	$3.7 \cdot 10^{12}$	$5 \times 5 \times 20$	0
CdSe	$7.3 \cdot 10^{12}$	$4 \times 4 \times 15$	45
ZnSe	$3.6 \cdot 10^{13}$	$4 \times 4 \times 16$	45

Продолжение

Образец	Исходная плотность дислокаций, см ⁻²		Знак эффекта при 300 К	Плотность дислокаций после деформации	
	$d_{(0001)}$	$d_{(10\bar{1}0)}$		$d_{(0001)}$	$d_{(10\bar{1}0)}$
CdS-1	$2.1 \cdot 10^5$	$2.2 \cdot 10^4$	+	} Не деформировали	
CdS-2	$3.2 \cdot 10^5$	$4.1 \cdot 10^4$	+		
CdS-3	$2.0 \cdot 10^3$	$2.2 \cdot 10^4$	—	$2.1 \cdot 10^3$	$4.5 \cdot 10^4$
CdSe	$4.2 \cdot 10^3$	$3.5 \cdot 10^4$	—	} Не деформировали	
ZnSe	$2.1 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^5$	-/+	$8.1 \cdot 10^6$	$2.5 \cdot 10^6$

2. Результаты эксперимента

Образцы CdS были вырезаны из слитков, различающихся темновым удельным сопротивлением и плотностью ростовых дислокаций. При освещении образца CdS-1 при 300 К поглощение ультразвука уменьшается, а дефект модуля растет (рис. 1), т. е. кристалл упрочняется (положительный эффект по аналогии с ФПЭ). С повышением температуры величина фотоупрочнения $(\epsilon_i - \delta_d)/\delta_d$ (где δ_d , δ_i — декремент поглощения в темноте и при освещении соответственно) увеличивается. Положительный эффект наблюдался и в образце CdS-2.

В образце CdS-3 с избытком дислокаций в призматических плоскостях при 300 К наблюдался обратный эффект — увеличение δ и уменьшение $\Delta E/E$ при освещении (рис. 2). С повышением температуры величина отрицательного эффекта (фоторазупрочнение) уменьшается, и при 380 К уже наблюдается незначительный положительный эффект. С целью исследования влияния свежих дислокаций образец CdS-3 был деформирован трехточечным изгибом при 600 К под нагрузкой 35 кГ/см² в течение 80 мин. Возросшая плотность дислокаций привела к росту поглощения на порядок (кривая I на рис. 3). Начиная с $\epsilon \approx 10^{-4}$ поглощение резко растет, что свидетельствует о дальнейшей пластической деформации и увеличении плотности дислокаций, но уже под действием ультразвука. Повторные

измерения (кривые 2, 3) показали, что поглощение стало амплитудно-зависимым, при этом освещение приводит к разупрочнению. Кривые, снятые при увеличении и последующем уменьшении ϵ , выявили наличие

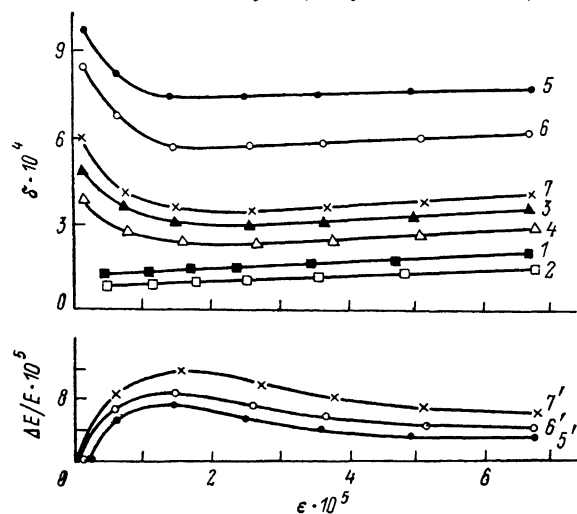


Рис. 1. Внутреннее трение в образце CdS-1 в темноте при 300 (1), 350 (3), 370 К (4, 5, 5') и при освещении: 300 К, 400 лк (2), 350, 35 (4); 370, 35 (6, 6'); 370, 400 (7, 7').

гистерезиса [11]. Факт размножения дислокаций под действием ультразвука был подтвержден прямым методом — химическое травление выявило, что плотность дислокаций на призматической плоскости возросла до $2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$.

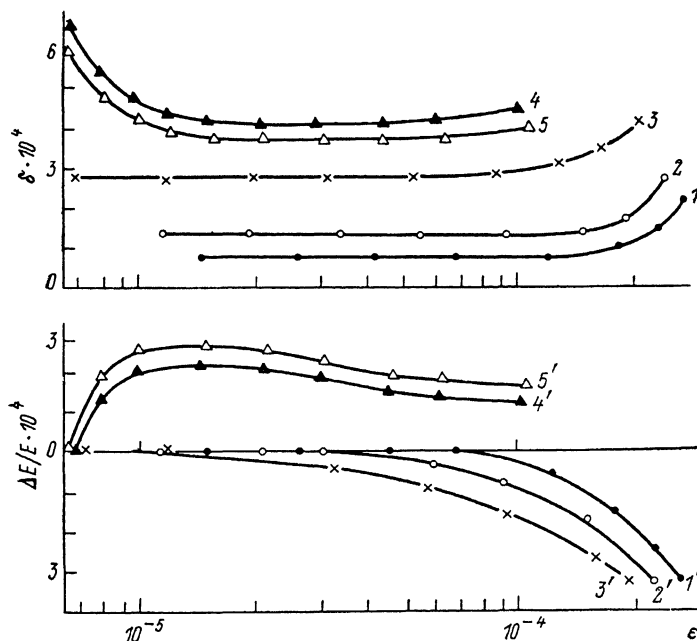


Рис. 2. Внутреннее трение в образце CdS-3 при 300 К: в темноте (1, 1'), при освещенности 70 (2, 2') и 1000 лк (3, 3'); при 380 К в темноте (4, 4'), при 1000 лк (5, 5').

В образце CdSe при освещении наблюдались увеличение поглощения и уменьшение дефекта модуля (рис. 4). То же самое наблюдалось и в образце ZnSe (кривые 1, 2 на рис. 5).

Из зависимости знака эффекта от типа превалирующих дислокаций следует, что величину и даже знак эффекта можно в принципе изменить путем целенаправленного воздействия на дислокационную структуру кристалла. С этой целью образец ZnSe был пластически деформирован

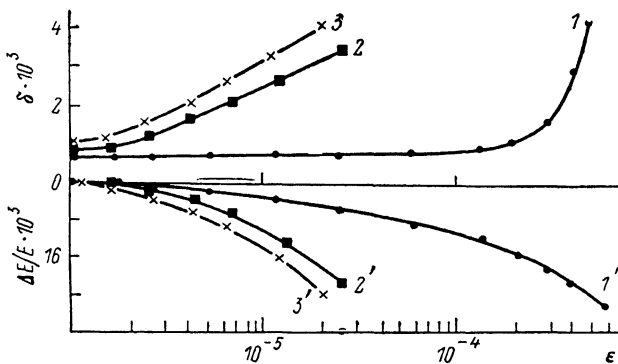
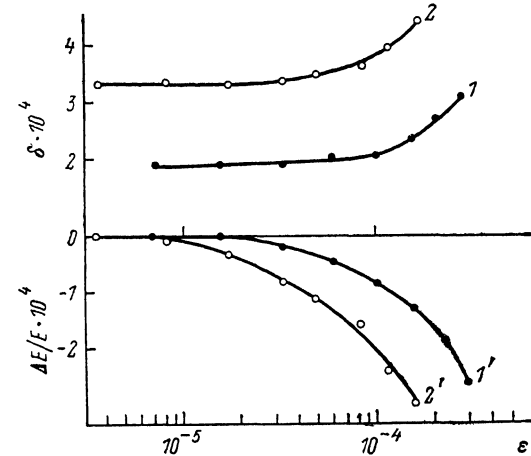


Рис. 3. Внутреннее трение в образце CdS-3 при 300 К после пластической деформации. 1, 1' — начальное измерение (в темноте); 2, 2' — повторное измерение в темноте; 3, 3' — при освещенности 70 лк.

при 870 К трехточечным изгибом под нагрузкой 12 кг/см² в течение 3 ч. Возникший в результате деформации избыток дислокаций в базисной плоскости привел к инверсии знака эффекта (кривые 3, 4 на рис. 5).

Исследование временной зависимости эффектов в CdS [12] показало, что при включении света поглощение скачкообразно изменяется, затем медленно и незначительно растет. При выключении света поглощение вновь скачкообразно изменяется и затем медленно убывает. Очевидно, что скачкообразные изменения поглощения вызваны светом, а медленные — тепловыми эффектами. Зависимости величины эффекта от освещенности приведены на рис. 6.



3. Обсуждение результатов

В образцах CdS-1 и CdS-2 с избытком дислокаций в базисной плоскости наблюдалось фотодемпфирование дислокаций, величина которого растет

Рис. 4. Внутреннее трение в CdSe при 300 К.

1, 1' — в темноте; 2, 2' — при освещенности 1000 лк.

с повышением температуры от 80 до 370 К (кривые для 80 К не приведены на рис. 1). Подобная зависимость обратна температурной зависимости ФПЭ, уменьшающегося при повышении температуры [5]. Можно предположить, что максимум фотодемпфирования находится выше 400 К. При высокой температуре в начальной стадии ультразвуковой деформации до $\epsilon \sim 2 \cdot 10^{-5}$ как в темноте, так и при освещении δ уменьшается, после чего почти не зависит от ϵ (кривые 3—5). Уменьшение неупругой деформации при колебаниях с малой амплитудой предсказывается моделью перегибов [13] и наблюдалось в свинце [14] и кварце [15]. В CdS при высоких температурах даже при малых амплитудах ультразвука [приложенные напряжения превышают барьеры Пайерлса и решетка препятствует дви-

жжению дислокаций только посредством стопоров. При исследовании зависимости δ (ϵ) в CdS в [8] в области малых ϵ наблюдался максимум, объясненный термоупругим отрывом дислокаций от стопоров; при этом спад поглощения при $\epsilon > 10^{-5}$ определяется закреплением оторвавшегося

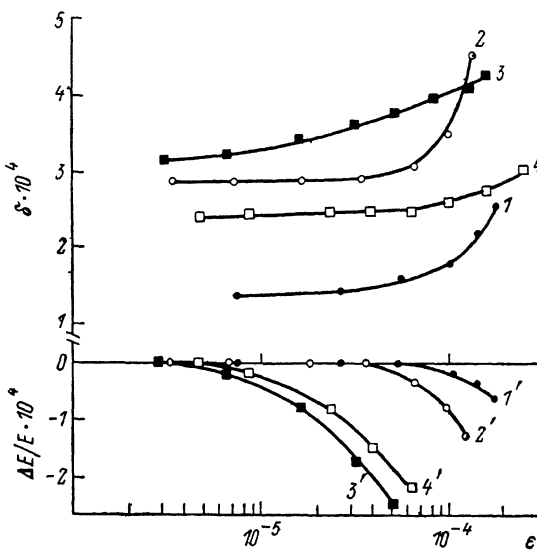


Рис. 5. Внутреннее трение в ZnSe при 300 К.

1, 1' — в темноте; 2, 2' — при освещенности 1000 лк; 3, 3' — после пластической деформации, в темноте; 4, 4' — после пластической деформации, при освещенности 1000 лк.

дислокационного сегмента распределенными в объеме стопорами. Нами, по-видимому, наблюдалась область спада этого максимума. Эти стопоры скорее всего нефоточувствительны, поскольку при освещении вид кривой не меняется и она лишь смещается в область меньших δ вследствие закрепления дислокаций фоточувствительными стопорами.

В образце CdS-3 разупрочнение уменьшается с повышением температуры и при 360 К переходит в упрочнение. Здесь полная аналогия с ОФПЭ. В ZnSe инверсия знака эффекта была осуществлена нами при комнатной температуре введением в образец свежих дислокаций преимущественно одного типа.

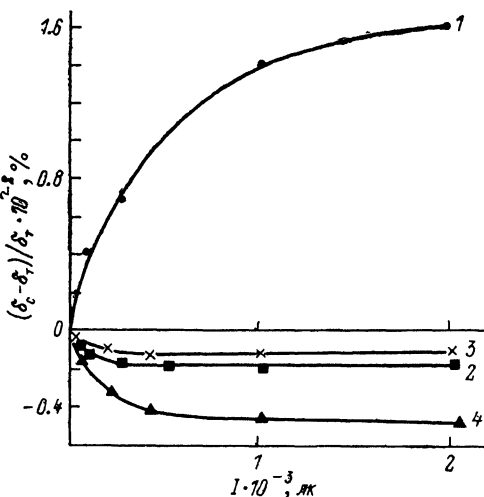


Рис. 6. Зависимость величины эффекта от освещенности при $\epsilon = 10^{-5}$. ZnSe при 300 К до (1) и после (2) деформации, CdS-1 при 300 (3) и 370 К (4).

Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Движение дислокаций лимитируется нефоточувствительными консервативными s -стопорами и фоточувствительными стопорами двух типов, которые назовем «положительными» (p) и «отрицательными» (n). В темноте дислокация закреплена s - и n -стопорами. При освещении она может открепиться от n -стопоров и закрепиться p -стопорами (рис. 7). Закрепление или от-

крепление может явиться следствием изменения локального потенциала взаимодействия дислокации со стопором, изменившим свое зарядовое состояние из-за рекомбинации на нем возбужденных светом электронно-дырочных пар. Действительно, неизбежным следствием изменения заряда иона является изменение его ионного радиуса. Это в свою очередь может привести к изменению локальной симметрии окружения дефектного атома и, как следствие, к изменению потенциала взаимодействия дислокации со стопором. Очевидно, что в зависимости от концентраций n - и p -стопоров может наблюдаться или фотодемпфирование, или обратный ему эффект. Демпфирование на p -стопорах растет с температурой. Открепление от n -стопоров слабо зависит от температуры и наблюдается на фоне более сильной температурной зависимости закрепления на p -стопорах, поэтому трудно сказать заранее, растет эффект открепления с температурой или

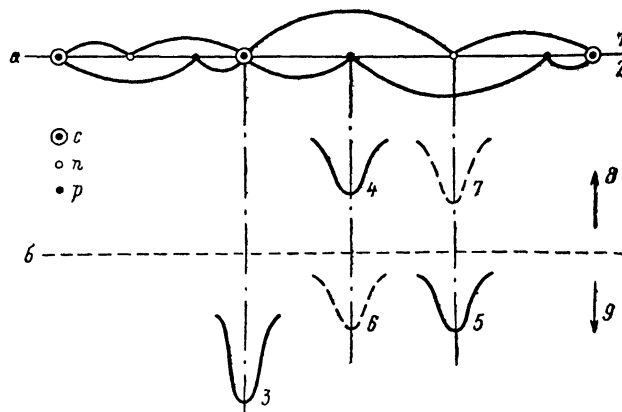


Рис. 7.

a — колеблющаяся дислокация, закрепленная стопорами, в темноте (1) и при освещении (2); $б$ — потенциал взаимодействия стопоров с дислокацией в темноте (3, 4, 5) и при освещении (3, 6, 7); 8 — открепление, 9 — закрепление.

наоборот. Для исследованной нами области температур 80—400 К концентрацию стопоров на дислокации ν как функцию температуры и освещенности I можно представить в виде

$$\nu = C + N \{1 - (1 - \gamma - e^{-T/\tau_n})(1 - e^{-I/I_n})\} + P(1 - e^{-T/\tau_p})(1 - e^{-I/I_p}), \quad (2)$$

где C — концентрация консервативных стопоров; N, P — максимальные концентрации n - и p -стопоров. Параметры I_n, I_p, τ_n и τ_p представляют собой соответственно освещенности и температуры, характеризующие процессы насыщения. Параметр γ принимается равным единице, если делается предположение о росте открепления от n -стопоров с температурой, и нулю в обратном случае.

2. Инверсия знака эффекта при пластической деформации показывает, что необходимо учитывать наличие в кристалле по крайней мере двух типов дислокаций, активно взаимодействующих с фотостопорами (дислокации a и b). Число их d может быть различно, как и количество c -, n - и p -стопоров на них. Более того, каждый тип дислокаций может иметь свой набор параметров τ и I . В этом случае, следуя [1], δ можно представить в виде

$$\delta = \sum_{m=a, b}^{m_{\max}} R_m \Omega_m \nu_m^{-4}, \quad (3)$$

где $R_m = Q_m l_m^3 B_m f d_m$, $Q_m = 4(1 - \mu)^2 / \pi^2 G b_m^2$. Здесь μ — коэффициент Пуассона, G — модуль сдвига, b_m — вектор Бюргерса, l_m — средняя длина дислокации, $B_m(T)$ — демпфирующая сила на единицу длины дислокации, Ω_m — ориентационный фактор дислокации. Из выражения (3) следует, что значения ν_m можно найти из эксперимента, проводимого с двумя

образцами. Действительно, если из одного монокристалла изготовить два образца разных ориентаций (образцы 1 и 2), то

$$\delta_k = \sum_{m=a,b} R_{km} \Omega_{km} v_m^{-4} \quad (k=1, 2), \quad (4)$$

где $R_{km} = Q_m l_m^b B_m f_k d_m$. Решение уравнения неизвестных v_a и v_b

$$v_a^{-4} = (\delta_1 R_{2b} \Omega_{2b} - \delta_2 R_{1b} \Omega_{1b}) / D, \quad v_b^{-4} = (\delta_2 R_{1a} \Omega_{1a} - \delta_1 R_{2a} \Omega_{2a}) / D, \quad (5), (6)$$

где детерминант

$$D = R_{1a} R_{2b} \Omega_{1a} \Omega_{2b} - R_{1b} R_{2a} \Omega_{1b} \Omega_{2a}. \quad (7)$$

Отсюда следует, что ориентационные факторы должны удовлетворять условию $\Omega_{1a} \Omega_{2b} \neq \Omega_{1b} \Omega_{2a}$. При выполнении этого условия можно однозначно определить v_m , если только известны l , B , d и Ω . Так как v зависит от T и I , то, проведя измерения δ на двух образцах при разных температурах и освещенностях, можно найти значения C_m , N_m , P_m , τ_m и i_m , а также определить параметр λ . В качестве первого шага можно принять $N_a = 0$, $P_b = 0$ и $C_a = C_b$, считая, что a -дислокации могут только закрепляться при освещении, а b -дислокации — только открепляться. Результаты наших экспериментов, как и данные по ФПЭ, показывают, что за a -дислокации надо принимать дислокации, скользящие в базисной плоскости, а за b -дислокации — скользящие в призматических плоскостях.

Список литературы

- [1] Гранато А., Люкке К. // Физическая акустика. Т. 4. Ч. А / Под ред. У. Мэзона. М.: Мир, 1969. 436 с.
- [2] Гордон Р. // Физическая акустика. Т. 3. Ч. Б / Под ред. У. Мэзона. М.: Мир, 1968. 391 с.
- [3] Осипьян Ю. А., Савченко И. Б. // Письма в ЖЭТФ. 1968. Т. 7. № 3. С. 130—133.
- [4] Осипьян Ю. А., Шихсаидов М. Ш. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 12. С. 3711—3712.
- [5] Осипьян Ю. А., Петренко В. Ф. // Физика соединений $A^{IV}B^{VI}$ / Под ред. А. Н. Георгобьяни и М. К. Шейкмана. М.: Наука, 1986. 320 с.
- [6] Голосовский М. А., Соيفер Я. М. // ХЭТФ. 1981. Т. 80. № 5. С. 2068—2077; ФТТ. 1982. Т. 24. № 11. С. 3327—3332.
- [7] Блистанов А. А., Гераськин В. В., Сысоев Л. А. // ФТТ. 1968. Т. 10. № 7. С. 2115—2118.
- [8] Блистанов А. А., Гераськин В. В., Соболева Е. С. // Механизмы внутреннего трения в полупроводниках и металлических материалах / Под ред. С. Н. Тавадзе и др. М.: Наука, 1972. 178 с.
- [9] Мак-Фи Дж. // Физическая акустика. Т. 4. Ч. А / Под ред. У. Мэзона. М.: Мир, 1969. 436 с.
- [10] Никаноров С. П., Кардашев Б. К. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. М.: Наука, 1985. 253 с.
- [11] Мелкоян А. С., Дургарян А. А., Вардапетян Р. П. // Изв. АН АрмССР. 1989. Т. 24. № 1. С. 40—42.
- [12] Вардапетян Р. П., Дургарян А. А., Мелкоян А. С. // Акуст. журн. 1990. Т. 36. № 1. С. 168—170.
- [13] Зенгер А., Шиллер П. // Физическая акустика. Т. 3. Ч. А / Под ред. У. Мэзона. М.: Мир, 1969. 578 с.
- [14] Хики И. // Ультразвуковые методы исследования дислокаций / Под ред. Л. Г. Меркулова. М.: ИЛ, 1963. 375 с.
- [15] Карапетян С. В., Дургарян А. А., Тадевосян А. А. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 5. С. 1423—1426.

Институт прикладных проблем физики
АН АрмССР
Ереван

Поступило в Редакцию
6 апреля 1990 г.
В окончательной редакции
25 июля 1990 г.