

# ЭПР-исследования изменений зарядового состояния Cr по сечению дислокационных трубок в кристаллах ZnS

© С.А. Омельченко, А.А. Горбань, М.Ф. Буланый, А.А. Тимофеев

Днепропетровский национальный университет,  
49050 Днепропетровск, Украина

E-mail: somelch@mail.ru

(Поступила в Редакцию 20 июня 2005 г.

В окончательной редакции 21 сентября 2005 г.)

Показано, что в результате кратковременного высокотемпературного отжига кристаллов ZnS в атмосфере цинка происходит быстрая диффузия Zn по дислокационным трубкам вдоль линий ростовых дислокаций. При этом примесные ионы двухвалентного хрома, локализованные в атмосферах Коттрелла вне областей ридовских цилиндров, становятся стабильно однократно ионизованными. Пластическая деформация таких кристаллов ZnS и электрический ток при напряжениях больше порогового приводят к уменьшению количества ионов одновалентного хрома. Это объясняется увеличением радиуса ридовских цилиндров, происходящим в процессе выхода ростовых дислокаций из атмосфер Коттрелла, и возрастанием линейной плотности их электрического заряда.

PACS: 76.30.Lh, 61.72.Nh

Хорошо известные в кристаллах сульфида цинка фоточувствительные парамагнитные центры хрома и железа вследствие способности изменять зарядовые состояния в электрических полях оказались очень удобными зондами для ЭПР-исследований эффектов, связанных с наличием на дислокациях электрических зарядов. Так, с помощью измерений ЭПР в [1] впервые была оценена величина линейной плотности электрического заряда неподвижных дислокаций в кристаллах ZnS, а в работе [2] были объяснены особенности в изменениях некоторых свойств кристаллов сульфида цинка, наблюдаемые на начальных стадиях пластической деформации.

В настоящей работе показано, что при кратковременном высокотемпературном отжиге кристаллов ZnS в атмосфере цинка происходит быстрая диффузия Zn по дислокационным трубкам вдоль линий ростовых дислокаций. Данное обстоятельство приводит к тому, что примесные ионы двухвалентного хрома, локализованные в атмосферах Коттрелла вне областей ридовских цилиндров, изменяют зарядовое состояние и становятся однократно ионизованными без традиционного использования УФ-возбуждения. Обнаружено, что количество этих ионов после пластического деформирования, а также при протекании через образцы электрического тока после достижения некоторого порогового напряжения уменьшается. Эти эффекты объясняются изменением радиуса ридовских цилиндров, которое происходит в процессе выхода ростовых дислокаций из атмосфер Коттрелла, и увеличением линейной плотности их электрического заряда, происходящим вследствие взаимодействия с возбужденной электронной подсистемой кристаллов.

## 1. Образцы и методика эксперимента

Исследовались кристаллы ZnS с примесью хрома, выращенные из расплава по методу Бриджмена под давлением инертного газа.

Для пластического деформирования использовались образцы в виде прямоугольных параллелепипедов размером  $2 \times 2 \times 4$  mm. Активная при деформации базисная плоскость  $(111)_c$  располагалась под углом  $45^\circ$  к деформирующему напряжению. Деформирование производилось с постоянной скоростью  $\sim 2 \cdot 10^{-5}$  m/s при  $T = 400$  K. Спектры ЭПР регистрировались после каждого этапа деформирования. Отжиг производился в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах, в которые вместе с образцами кристаллов помещались гранулы металлического цинка высокой чистоты. Электрическое напряжение прикладывалось к кристаллам в процессе ЭПР-измерений. Для этого на тонкие пластинки образцов наносились контакты из серебряной пасты или In-Ga-амальгамы. Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометре SE/X-2543 „RADIOPAN“ в X-диапазоне при  $T = 300$  K.

## 2. Быстрая диффузия цинка в кристаллах ZnS

Известно, что примесные атомы хрома внедряются в решетку сульфида цинка, изоэлектронно замещая ионы  $Zn^{2+}$ , т. е. в виде ионов  $Cr^{2+}$  (электронная конфигурация  $3d^4$ , энергетические уровни на 0.6 eV ниже дна зоны проводимости [3]). Спектры ЭПР центров  $Cr^{2+}$  в ZnS не наблюдаются. При облучении кристаллов УФ-светом, близким к краю собственного поглощения, образуются электронно-дырочные пары. Электроны из зоны прово-

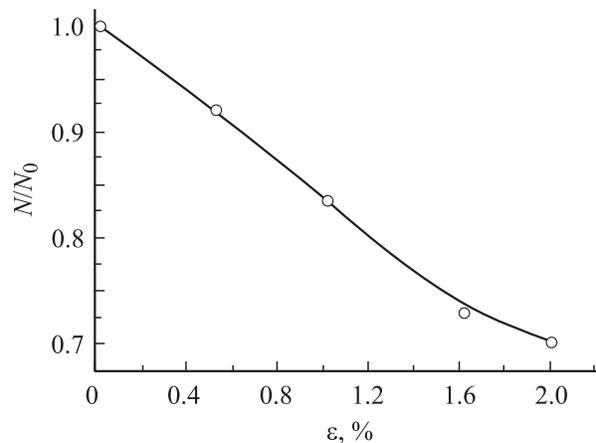
димости захватываются на центры  $\text{Cr}^{2+}$  и преобразуют их в центры  $\text{Cr}^+$  с электронной конфигурацией  $3d^5$ . Спектры ЭПР таких фоточувствительных центров в ZnS хорошо изучены и легко идентифицируются [4].

Мы обнаружили, что после кратковременного (15–20 min) отжига кристаллов ZnS:Cr в атмосфере цинка при  $T = 1500\text{ K}$  спектр ЭПР ионов  $\text{Cr}^+$  наблюдается без УФ-возбуждения. Это легко объяснить. В процессе отжига происходит диффузия цинка в решетку ZnS. Электроны с мелких энергетических уровней атомов цинка, которые находятся в междоузлиях, захватываются глубокими центрами  $\text{Cr}^{2+}$  и превращают их в центры  $\text{Cr}^+$ . Поскольку время отжига очень короткое, следует ожидать, что диффузия цинка происходит только в тонкий поверхностный слой. Действительно, после механического или химического удаления поверхности образцов наблюдается резкое уменьшение интенсивности линий спектров ЭПР ионов  $\text{Cr}^+$ . Однако оказалось, что центры  $\text{Cr}^+$  не исчезают полностью при удалении и более глубоких слоев образцов. Следовательно, даже при кратковременном отжиге атомы цинка проникают в объем кристаллов. Единственная возможность для этого — быстрая диффузия по дислокационным трубкам, ограничивающим область упругих искажений вокруг ростовых дислокаций [5]. Тот факт, что дополнительные атомы цинка действительно вошли в состав атмосфер Коттрелла вокруг дислокаций, подтверждается сильным механическим упрочнением образцов после их отжига. Такие образцы разрушались при попытках продеформировать их более чем на 1–2%. Иногда через 20–40 h происходило восстановление исходных размеров деформированных образцов, оставленных без нагрузки при комнатной температуре. В образцах, которые отжигались и закалялись в аналогичном режиме, но в атмосфере собственных паров или в инертном газе, подобного упрочнения не наблюдалось.

Все это позволяет сделать вывод о том, что нам удалось искусственно создать ситуацию, при которой парамагнитные зонды — стабильные без УФ-возбуждения центры  $\text{Cr}^+$  — оказались локализованными только в объемах атмосфер Коттрелла. Это дает уникальную возможность использовать метод ЭПР для изучения процессов, происходящих в непосредственной близости от дислокаций.

### 3. Изменения количества центров $\text{Cr}^+$ в примесных атмосферах после пластической деформации образцов

Изменения спектров ЭПР исследуемых образцов свидетельствуют о том, что после пластической деформации количество центров  $\text{Cr}^+$  уменьшается (рис. 1). В образцах, размеры которых через некоторое время после прекращения деформирования восстанавливались,



**Рис. 1.** Изменение относительного количества центров  $\text{Cr}^+$  ( $N/N_0$ ) в результате пластической деформации кристаллов сульфида цинка, предварительно отожженных в парах Zn ( $t = 15\text{ min}$ ,  $T = 1200^\circ\text{C}$ ).

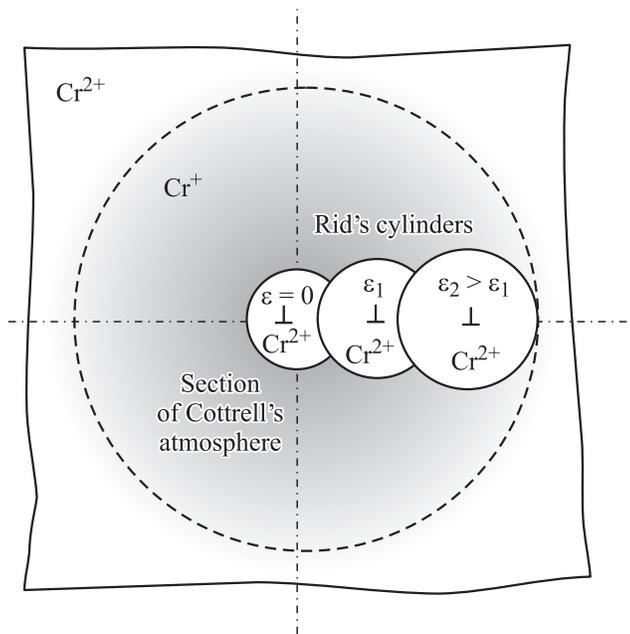
спектры ЭПР центров  $\text{Cr}^+$  также возвращались к исходному виду.

На основании имеющихся данных можно сделать несколько предварительных выводов. Во-первых, количество однократно ионизованных центров  $\text{Cr}^+$  явно зависит от величины смещения дислокаций из исходного положения. Во-вторых, поскольку новые дислокации при величинах деформаций кристаллов до 1–2% в значительном количестве образоваться не могут, смещаются в основном ростовые дислокации, концентрация которых в исследуемых кристаллах достаточно велика ( $\geq 10^5 - 10^6\text{ cm}^{-2}$ ). В-третьих, факт разрушения образцов после деформации всего на 1–2% свидетельствует о сильном закреплении дислокаций примесями; следовательно, вероятнее всего, они не имеют возможности выйти за пределы своих примесных атмосфер.

Для того чтобы понять причину влияния смещения дислокаций на количество ионов  $\text{Cr}^+$ , покажем, как эти ионы распределены по сечению дислокационных трубок до начала деформирования.

Поскольку дислокации, движущиеся при пластической деформации кристаллов ZnS, обладают отрицательным электрическим зарядом, вблизи дислокаций в областях эффективного действия их электрических полей (т.е. в объемах ридовских цилиндров) ионы хрома должны иметь зарядовое состояние не ниже чем  $\text{Cr}^{2+}$ . Далее (между внешними „границами“ ридовских цилиндров и атмосфер Коттрелла) зарядовое состояние ионов хрома —  $\text{Cr}^+$ , а за пределами атмосфер Коттрелла (в объеме „хорошего“ кристалла) — опять  $\text{Cr}^{2+}$  (рис. 2).

Таким образом, в исследуемых образцах кристаллов ZnS площадь под линиями резонансного поглощения СВЧ-излучения ионами  $\text{Cr}^+$  пропорциональна объему областей атмосфер Коттрелла, которые находятся за пределами эффективного действия электрических полей дислокаций.



**Рис. 2.** Схема, иллюстрирующая уменьшение количества центров  $\text{Cr}^+$  в результате увеличения радиуса ридовских цилиндров при изменении положения дислокаций в примесных атмосферах.

Используя полученные выше результаты, объяснить наблюдаемое уменьшение количества центров  $\text{Cr}^+$  после пластической деформации не представляет труда. Ростовые дислокации зарождались при высоких температурах в условиях, благоприятных для процессов диффузии, поэтому они окружены густым облаком ионизованных электрическим полем дислокаций дефектов, которые экранируют их заряд. В результате радиус ридовских цилиндров ростовых дислокаций имеет очень малую величину и их объем минимален. Понятно, что в этом случае концентрация центров  $\text{Cr}^+$  максимальна. После пластической деформации дислокации сдвигаются с исходного места и частично выходят из этого компенсирующего облака, которое обычно может перемещаться только в результате диффузии. Радиус ридовских цилиндров вокруг дислокаций увеличивается, и, следовательно, количество центров  $\text{Cr}^+$  должно уменьшаться. Схематически этот процесс показан на рис. 2.

Итак, можно считать доказанным, что при перемещении в своих примесных атмосферах электрические свойства ростовых дислокаций изменяются. Полученный результат представляется нам важным с нескольких точек зрения. Во-первых, экспериментально подтверждены предположения о природе различных особенностей, которые наблюдаются на начальных стадиях деформации в изменениях спектров ЭПР, люминесценции, электрических и других свойств кристаллов сульфида цинка [2,6,7]. Во-вторых, понятно, что в нашем распоряжении появилась методика, которая позволяет зафиксировать малейшие изменения электрических свойств

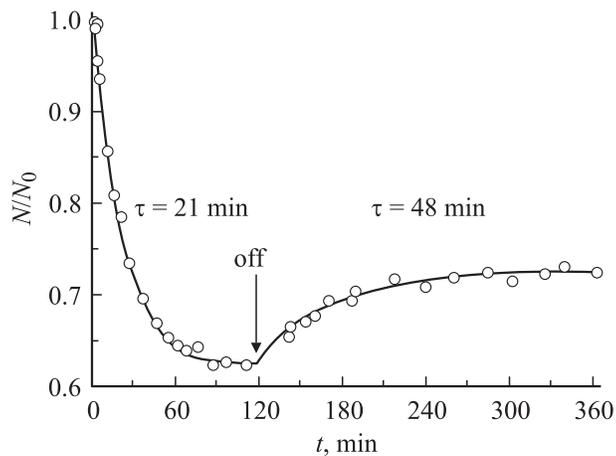
неподвижных ростовых дислокаций, связанные либо с их смещением в атмосферах Коттрелла, либо с изменением линейной плотности их заряда в результате каких-либо воздействий.

#### 4. Изменения количества центров $\text{Cr}^+$ в примесных атмосферах ростовых дислокаций в режиме инжекционно-пластического эффекта

Инжекционно-пластический эффект заключается в упрочнении кристаллов соединений  $\text{A}_2\text{B}_6$  в процессе их деформирования при действии достаточно сильных электрических полей в режиме двойной инжекции электронов и дырок в образцы из контактов [8]. Предполагалось [8,9], что, как и в случае фотопластического эффекта, упрочнение может быть связано с уменьшением подвижности движущихся дислокаций из-за увеличения их электрического заряда, происходящего в результате взаимодействия с возбужденной электронной подсистемой кристаллов. Однако если для фотопластического эффекта наблюдаемое экспериментально изменение дислокационных токов объяснялось увеличением заряда дислокаций, то в случае инжекционно-пластического эффекта сделать подобное заключение оказалось принципиально невозможным. Это связано с тем, что дислокационные токи на несколько порядков меньше величины инжекционных токов. Поэтому доказать аналогичность природы двух эффектов авторам [8,9] не удалось. Вопрос о механизме инжекционно-пластического эффекта остался открытым, хотя его решение, на наш взгляд, является важным и для выяснения истинной природы фотопластического эффекта. Дело в том, что в работах [10,11] на основании обнаруженной в кристаллах  $\text{ZnS}$  и  $\text{ZnSe}$  корреляции фотопластического и фотовольтаического эффектов был поставлен под сомнение сам факт изменения электрических зарядов движущихся дислокаций.

Мы сделали попытку рассмотреть эту проблему с помощью исследования спектров ЭПР чувствительных парамагнитных зондов — ионов  $\text{Cr}^+$ , находящихся в примесных атмосферах ростовых дислокаций. Понятно, что зарегистрировать изменения спектров ЭПР этих центров при возбуждении электронной подсистемы УФ-облучением невозможно, так как при этом будет происходить перезарядка  $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^+$  в объеме образцов вне примесных атмосфер. Поэтому было решено проверить изменения электрической активности неподвижных дислокаций в процессе протекания через образцы электрического тока.

Оказалось, что, как и инжекционно-пластический эффект, уменьшение количества ионов  $\text{Cr}^+$  начинается только после приложения к токоподводящим контактам на образцах напряжения выше некоторого порогового значения, при котором электрическое поле составляет величину  $\geq 10^5 \text{ V/cm}$ . Эффект изменения количества



**Рис. 3.** Изменение относительного количества центров  $\text{Cr}^+$  ( $N/N_0$ ) после включения и выключения электрического поля ( $V = 1.2 \text{ kV}$ ,  $f = 300 \text{ Hz}$ ). Толщина образца  $d = 0.51 \text{ mm}$ .

ионов  $\text{Cr}^+$  практически не зависит от направления приложения к образцам электрического напряжения. Как и для инжекционно-пластического эффекта, для изменений количества центров  $\text{Cr}^+$  существенным оказалось наличие контактов на образцах, однако то, какое напряжение (постоянное или переменное) прикладывалось, большого значения не имело. Характер наблюдаемой при этом электролюминесценции — свечение образцов в приконтактных областях — свидетельствует о возможном режиме двойной инжекции электронов и дырок. Все перечисленное дает основание предполагать, что наши образцы во время экспериментов находились в условиях, аналогичных тем, которые в [8,9] приводили к упрочнению кристаллов при деформации.

Изменения спектров ЭПР свидетельствуют о том, что при приложении к образцам напряжения больше порогового количество центров  $\text{Cr}^+$  начинает уменьшаться с течением времени по экспоненциальному закону. После прекращения действия напряжения количество центров  $\text{Cr}^+$  по тому же закону увеличивается, однако первоначального значения не достигается. На рис. 3 приведены графики таких изменений, наблюдаемых после приложения к исследуемому образцу толщиной  $0.51 \text{ mm}$  переменного напряжения  $1.2 \text{ kV}$  с частотой  $300 \text{ Hz}$  и после его выключения. Характерным для всех подобных зависимостей является различие постоянных времени  $\tau$  прямого и обратного процессов релаксации количества ионов  $\text{Cr}^+$ .

Уменьшение количества центров  $\text{Cr}^+$  в примесных атмосферах (рис. 3) однозначно свидетельствует о том, что при протекании электрического тока радиус ридовских цилиндров вокруг ростовых дислокаций с течением времени увеличивается. Это может быть связано либо с увеличением фактического заряда дислокаций, если в образцах с током они не смещаются из исходных положений, либо с увеличением их „геометрического“ заряда (рис. 2), если смещение происходит.

Известно, что в формировании равновесного заряда дислокаций кроме ионной составляющей важную роль играют процессы обмена электронами между дислокационными уровнями, зоной проводимости и энергетическими уровнями окружающих локальных центров [9]. Если дислокации не смещаются, после прекращения возбуждения электронной подсистемы величина их заряда должна восстановиться до начального значения вследствие того, что весь набор „участников“ процессов переноса зарядов и их положение остаются тождественными исходным. При этом характеристические времена релаксации заряда к неравновесной величине и обратно, по-видимому, должны совпадать. Поскольку ни того, ни другого в экспериментах не наблюдается, можно считать, что под действием электрических полей, вызывающих электрический ток, дислокации смещаются из исходных положений. Это подтверждают появление на поверхности образцов полос скольжения, пороговый характер эффекта и результаты работ [12,13], в которых сообщалось о том, что в электрических полях, вызывающих электролюминесценцию кристаллов сульфида цинка, наблюдалась пластическая деформация образцов.

С другой стороны, если бы действие приложенного к исследуемому образцам электрического поля на дислокации вызывало только их смещение, следовало бы ожидать изменений количества центров  $\text{Cr}^+$ , подобных тем, которые наблюдались после пластической деформации (рис. 1). Иными словами, их количество должно монотонно уменьшаться до минимального, а радиусы ридовских цилиндров должны увеличиваться до максимальных значений, соответствующих новым равновесным состояниям, в других местах примесных атмосфер. При этом после необратимого смещения дислокаций на некоторое расстояние выключение напряжения не должно оказывать влияние на количество центров  $\text{Cr}^+$ . Однако характер зависимости, приведенной на рис. 3, свидетельствует о том, что при протекании через образец электрического тока на эффект смещения дислокаций накладывается какой-то другой процесс. Это проявляется, во-первых, в экспоненциальном законе релаксации и, во-вторых, в увеличении количества центров  $\text{Cr}^+$  после прекращения действия на образец исследуемого возбуждения. Последнее указывает на то, что радиусы ридовских цилиндров во время протекания через образец электрического тока больше, чем без него. Это может быть связано либо с увеличением линейной плотности электрического заряда дислокаций, либо с тем, что деформация, вызванная прикладываемым электрическим полем, не только пластическая, а содержит также квазиупругую составляющую, которая исчезает через некоторое время после выключения напряжения. О наблюдении подобного эффекта возврата после пластической деформации сообщалось в разделе 2.

Но отдать предпочтение какому-то одному из этих объяснений мы не можем. Действительно, если принять версию, связанную только с увеличением заряда дислокаций, то как объяснить, например, появление

на поверхности образцов полос скольжения? С другой стороны, если ограничиться вариантом только силового электростатического действия внешнего электрического поля на дислокации, то почему описанные эффекты не наблюдаются, когда напряжение прикладывается к образцам через диэлектрические прокладки и электрический ток отсутствует? В такой ситуации необходимо или найти для представленных экспериментальных фактов какое-то другое объяснение (которого мы пока не имеем), или считать, что оба механизма работают одновременно. И если это так, что мы получили косвенное доказательство принципиальной возможности увеличения электрического заряда дислокаций в результате их взаимодействия с возбужденной электронной подсистемой кристаллов сульфида цинка. По нашему мнению, именно этот вывод является главным в настоящей работе.

## Список литературы

- [1] С.И. Бредихин, С.А. Омельченко, С.З. Шмурак. ЖЭТФ **90**, 1, 209 (1986).
- [2] С.А. Омельченко, М.Ф. Буланий, О.В. Хмеленко. ФТТ **45**, 9, 1608 (2003).
- [3] Ф.Ф. Коджеспиров, М.Ф. Буланий, И.А. Терев. ФТТ **16**, 10, 3159 (1974).
- [4] М.Ф. Буланий, А.В. Коваленко, С.А. Омельченко, И.В. Штамбур, А.С. Кушнир, А.Я. Якунин, Н.А. Якунина. Изв. вузов. Физика **12**, 99 (1981).
- [5] Дж. Хирт, И. Лоте. Теория дислокаций. Атомиздат, М. (1972). 599 с.
- [6] S.A. Omelchenko, Yu.A. Gulevski, V.I. Klimenko, M.F. Bulanyi, S.Z. Shmurak. In: Proc. of the 9th Int. Conf. on Extended Defects in Semiconductors. Bologna (2002). IP-56.
- [7] S.A. Omelchenko, A.A. Gorban, M.F. Bulanyi, A.A. Timofeev. In: Proc. of the 10th Int. Conf. on Extended Defects in Semiconductors. Chernogolovka (2004). P. 130.
- [8] Ю.А. Осипьян, В.Ф. Петренко. ЖЭТФ **75**, 1(17), 296 (1978).
- [9] Электронные свойства дислокаций в полупроводниках / Под ред. Ю.А. Осипьяна. Эдиториал УРСС, М. (2000). 226 с.
- [10] Б.Э. Мдиванян, М.Ш. Шихсаидов. ФТТ **29**, 8, 2405 (1987).
- [11] Б.Э. Мдиванян, Ю.А. Осипьян, М.Ш. Шихсаидов. ФТТ **30**, 5, 1311 (1988).
- [12] П.А. Берлов, М.Ф. Буланий, В.И. Клименко, С.А. Омельченко, А.Я. Якунин. ФТТ **32**, 7, 1182 (1990).
- [13] В.И. Клименко, С.А. Омельченко, С.З. Шмурак. ФТТ **30**, 6, 1803 (1986).