05;06 Захват электронов дислокациями в сверхвысокочастотном поле в сульфидах цинка и кадмия

© Б.М. Горелов

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев E-mail: user@surfchem.freenet.kiev.ua

Поступило в Редакцию 13 июля 2004 г.

Показано, что действие импульсного сверхвысокочастотного поля стимулирует туннельный захват электронов дислокациями и обратимые преобразования дефектов в широкозонных соединениях сульфидов цинка и кадмия.

Известно [1–3], что в ультразвуковом диапазоне частот в соединениях сульфидов кадмия и цинка возможно возбуждение возвратнопоступательного движения дислокаций, которое сопровождается туннельным захватом электронов с локальных центров, перезарядкой, перестройкой и генерацией дефектов. При этом имеют место обратимые и необратимые изменения в спектрах фотопроводимости и люминесценции, которые определяются характером движения дислокаций и подвижностью дефектов. Генерация и необратимые реакции дефектов характерны для движения дислокаций с отрывом от стопоров в области пластической деформации при амплитуде напряженности электрического поля $E_a \approx 10^4 - 10^5$ V/m. В области упругих деформаций имеет место ионизация глубоких центров в поле дислокаций. Можно предположить, что в сверхвысокочастотном электромагнитном поле с $E \ge E_a$ в кристаллах ZnS и CdS возможны ионизация и превращения дефектов, стимулированные полями движущихся дислокаций.

В настоящей работе исследованы ионизации и превращения дефектов, обусловленные движением дислокаций под действием сверхвысокочастотного поля. Изучали специально нелегированные высокоомные монокристаллы ZnS кубической симметрии и CdS с темновым сопротивлением при комнатной температуре соответственно 10^{10} и $10^7 - 10^9 \Omega \cdot cm$. Для измерений образцы готовились в виде параллелепипедов с размерами $2 \times 2 \times 7 mm$ (ZnS) и $5 \times 5 \times 0.5 mm$ (CdS). В образцы дислокации

82

В спектре электронного парамагнитного резонанса ZnS наблюдаются известные линии Cr⁺ и Mn²⁺ [4]. Сверхвысокочастотное облучение приводит к уменьшению интенсивности линии Cr⁺ и не влияет на линию Mn^{2+} . Изменений ширины, *g*-фактора линии Cr^+ не обнаружено. Центры Cr⁺ являются акцепторами, глубину уровня которых можно определить из спектров возбуждения и гашения сигнала парамагнитного резонанса (рис. 1). Спектр в интервале энергий $hv \ge 1.35 \,\text{eV}$ характеризует распределение уровней дефектных состояний в запрещенной зоне, с которых электроны забрасываются светом в зону проводимости и после захвата ионами Cr^{2+} увеличивают число Cr^{+} (рис. 1, кривая I). Спектр гашения при $hv < 1.35 \,\mathrm{eV}$ соответствует ионизации $\mathrm{Cr}^+ o \mathrm{Cr}^{2+}$ за счет перехода электрона в зону проводимости, а минимум $N(h\nu)$ на глубине 1.29 eV от дна зоны проводимости — оптической глубине уровня Cr^+ (рис. 1, вставка *a*). Действие сверхвысокочастотного поля понижает концентрацию Cr⁺ и меняет весь спектр дефектных состояний в запрещенной зоне. Так, двукратное облучение по 10 min повышает интенсивность возбуждения и меняет форму спектра, что указывает появление новых дефектных состояний в спектре. Кроме того, полоса гашения уширяется и минимум полосы смещается до 1.24 eV (вставка *a*, кривые 2, 3).

Кинетика изменения темновой концентрации Cr^+ при воздействии поля приведена на рис. 1, вставка *b*. Действие облучения понижает число центров Cr^+ . С ростом времени облучения интенсивность ионизации $Cr^+ \rightarrow Cr^{2+}$ падает. При понижении начальной темновой концентрации Cr^+ интенсивность ионизации усиливается, а с уменьшением мощности облучения — падает (вставка *b*, кривые 1-4).

В темноте после прекращения облучения число центров Cr^+ не меняется, что показывает туннельный механизм ионизации $Cr^+ \rightarrow Cr^{2+}$. Количество Cr^+ восстанавливается после освещения образца моно-хроматическим светом из области возбуждения, тогда как спектр



Рис. 1. Спектры возбуждения и гашения (вставка *a*) электронного парамагнитного резонанса Cr^+ до (*I*) и после сверхвысокочастотного облучения в течение 10 (*2*) и 20 (*3*) min. На вставке *b* — кинетика ионизации Cr^+ при начальной интенсивности линий I(I) < I(2) < I(3) = I(4) (кривая 4 получена при 10%-ном ослаблении мощности).

возбуждения релаксирует после освещения светом из разных областей спектра возбуждения.

Таким образом, в мощном сверхвысокочастотном поле имеют место туннельная ионизация глубоких центров и изменение спектра всех дефектных состояний в запрещенной зоне. Так как непосредственная ионизация глубоких центров под дейстием электромагнитного и индуцированного пьезополя маловероятна, то ионизация $\rm Cr^+ \to \rm Cr^{2+}$

обусловлена туннельным захватом электрона на уровень дислокации. При этом центры Cr^+ , по-видимому, являются стопорами, которые закрепляют дислокации, так как повышение темновой концентрации Cr^+ ослабляет интенсивность ионизации. Действие облучения подобно влиянию движущихся дислокаций на спектр дефектов в ультразвуковом поле.

Рост интенсивности спектра возбуждения Cr^+ свидетельствует об увеличении числа дефектных состояний в запрещенной зоне, тогда как обратимость изменений спектра указывает, что генерации дефектов и необратимой перестройки дефектов при электромагнитном облучении не происходит. Обратимую трансформацию спектра дефектов можно связать с изменением числа экранирующих и других дефектов (включая Cr^{2+}), которые захватывают электроны и участвуют в перезарядке $Cr^{2+} \rightarrow Cr^+$, при заполнении и опустошении дислокационных уровней, когда меняются электрическое поле ядра дислокаций, дислокационный барьер, размеры областей пространственного заряда дислокаций и зон, обедненных электронами [5].

Связь степени заполнения дислокационных уровней и числа дефектных состояний в запрещенной зоне под действием сверхвысокочастотного поля проявляется в CdS. Так, исходный спектр фототока характеризуется двумя узкими слабыми полосами с максимумами $\lambda_m \approx 522$ и 533 nm и широкой с максимумом 570 nm. После действия поля в течение t < 15 min ярко проявляется дислокационная полоса D с $\lambda_m \approx 585$ nm, интенсивность которой растет с увеличением времени облучения. Рост интенсивность которой растет с увеличением максимума полосы D в сторону меньших энергий и усилением дислокационных шумов (рис. 2, вставка). Одновременно с эволюцией дислокационной полосы усиливаются две узкие полосы, которые с ростом t сливаются в одну с $\lambda_m \approx 522$ nm (рис. 2, кривые 2, 3).

Изменения спектра фототока под действием внешнего поля обратимы. Если длительность облучения t < 15 min, то после отключения поля спектр восстанавливается при освещении образца светом с длиной волны $\lambda \leq 522$ nm, когда гасятся три полосы фототока. В темноте рост длительности, когда $t \approx 15$ min, ведет к гашению полосы D и связанных с нею двух полос в области $\lambda < 540$ nm и восстановлению исходного спектра. Облучение с t > 15 min повторяет наблюдаемый эффект. Обратимость спектра фототока связана с опустошением дислокационного уровня на свету и в темноте и указывает, что образования и перестройки дефектов под действием внешнего поля не происходит.



Рис. 2. Спектры фототока до (1) и после сверхвысокочастотного облучения в течение 5 (2), 10 (3), 15 (1) min. На вставке — эволюция полосы D и ее максимума после трехкратного облучения по 5 min. Вертикальные штрихи показывают дислокационные шумы при регистрации полосы D.

Смещение дислокационной полосы в сторону меньших энергий указывает, что дислокационный барьер при захвате электронов дислокацией понижается, так как положение уровня *D* по мере заполнения определяется результатом наложения смещения уровня дислокации к валентной зоне и приближения ко дну зоны проводимости из-за понижения барьера.

При освещении восстановление спектра фототока связано с рекомбинацией электронов, захваченных дислокациями, и дырок, которые появляются в валентной зоне при возбуждении светом электрона в зону проводимости с двух уровней дефектов или валентной зоны. В темноте при действии поля спектр фототока релаксирует, когда по мере заполнения уровень дислокации, смещаясь ко дну зоны проводи-

мости на глубину менее 2.00 eV (с учетом величины дислокационного барьера [5]), сближается с уровнем *r*-центров на глубине $E \ge 1.4 \text{ eV}$ [6]. При захвате электронов с уровня *r*-центров в валентной зоне создаются дырки, которые рекомбинируют с электронами, захваченными дислокациями. Опустошение дислокационного уровня ведет к восстановлению исходного спектра.

Поведение спектра дефектных состояний под действием сверхвысокочастотного поля обусловлено изменением заполнения уровня дислокаций захваченными электронами. По мере заполнения уменьшается область истощения электронами вблизи дислокаций и растет число дефектов, расположенных вне областей истощения, которые захватывают электроны и проявляются в спектрах возбуждения Cr⁺ и фототока. Рост числа заряженных дефектов и усиление связанных с ними полей приводит к размытию и смещению уровней дефектов, что проявляется в слиянии полос возбуждения фототока и изменении формы спектров фототока и возбуждения Cr⁺.

Таким образом, в соединениях ZnS и CdS действие сверхвысокочастотного поля стимулирует возвратно-поступальное движение дислокаций, которое сопровождается туннельной ионизацией глубоких центров и обратимой трансформацией спектра дефектных состояний. Преобразование дефектов связано с обратимой вариацией числа дефектов, расположенных вне областей пространственного заряда дислокаций и участвующих в возбуждении Cr⁺ и фототока, при изменении степени заполнения и размера области пространственного заряда дислокаций под действием поля и света.

Список литературы

- [1] Островский И.В. // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 34. № 8. С. 463-466.
- [2] Громашевский В.Л., Дякин В.В., Сальков Е.А. и др. // УФЖ. 1984. Т. 29. № 4. С. 550–554.
- [3] Горелов Б.М., Коротченков О.А., Островский И.В., Шейнкман М.К. // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. В. 21. С. 1315–1320.
- [4] Омельченко С.А., Буланый М.Ф., Хмеленко О.В. // ФТТ. 2003. Т. 45. № 9. С. 1308–1313.
- [5] Матаре Г. Электроника дефектов в полупроводниках. М.: Мир, 1974. 464 с.
- [6] Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. М.: ИЛ, 1962. 557 с.