

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКООМНЫХ КРИСТАЛЛОВ ZnSe

В. В. Артамонов, А. Байдуллаева, С. В. Беляев,
А. И. Власенко, В. А. Гнатюк, П. Е. Мозоль

Институт полупроводников Академии наук Украины, 252650, Киев, Украина
(Получена 10.04.1992. Принята к печати 2.07.1992)

Исследованы фотопроводимость, фотолюминесценция и комбинационное рассеяние света высокоомных специально не легированных кристаллов ZnSe кубической структуры с различным содержанием неконтролируемых примесей, подвергнутых воздействию наносекундных импульсов излучения рубинового лазера допороговой интенсивности. Обнаружены увеличение стационарной фотопроводимости и изменение вида ее спектра для образцов с малым содержанием фоновой примеси. Установлено, что в результате облучения происходит изменение дефектной структуры приповерхностной области кристаллов.

Широкое применение селенида цинка вызывает повышенный интерес к этому соединению. Большая ширина запрещенной зоны и высокая излучательная способность делают этот материал универсальным для изготовления люминофоров, светодиодов, УФ приемников и оптических модуляторов. Высокоомный, с малым содержанием примесей, ZnSe, обладая хорошей прозрачностью и высокой лучевой прочностью, является перспективным материалом для производства оптических элементов мощных лазеров ИК диапазона, окон и линз в плазменных реакторах. Практическое применение ZnSe в качестве прозрачного материала в широком спектральном диапазоне тесно связано с возможностями технологического контроля дефектов структуры. Все это вызывает необходимость исследования его радиационно-оптических свойств.

Для изучения дефектообразования в полупроводниках успешно используется лазерное излучение (ЛИ) [1]. Воздействие ЛИ допороговой мощности как из области фундаментального поглощения [2, 3], так и из области прозрачности [4-6] вызывает в кристаллах широкозонных полупроводников образование, диффузию и распад дефектов, что позволяет прогнозировать подбор параметров лазерной обработки с целью модификации и контроля физических свойств материалов, применяемых в качестве оптических элементов силовой ИК оптики и в оптоэлектронных приборах. Результат взаимодействия ЛИ с кристаллами ZnSe зависит как от характеристик излучения (длина волны, интенсивность, длительность импульса), так и от дефектной структуры исходного материала.

В настоящей работе приведены результаты исследований спектров фотопроводимости (ФП), фотолюминесценции (ФЛ) и комбинационного рассеяния света (КРС) высокоомных ($\rho \sim 10^{12}$ Ом·см) монокристаллов ZnSe кубической структуры различной степени чистоты до и после облучения импульсами излучения рубинового лазера наносекундной длительности.

Исходные образцы ZnSe выкалывались из слитков монокристаллического специально не легированного селенида цинка, выращенных из стехиометрического расплава под давлением инертного газа в графитовых тиглях при трех техно-

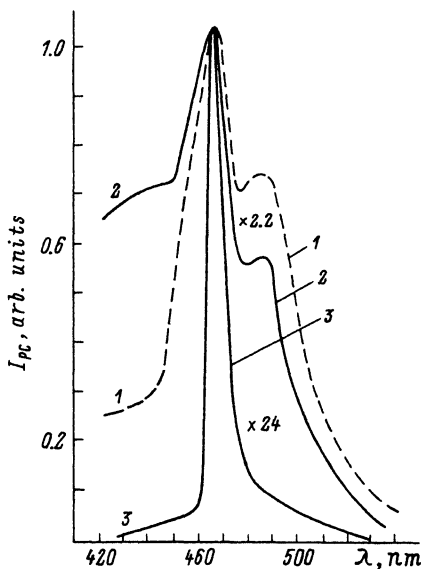


Рис. 1. Спектры ФП кристаллов ZnSe-2 ($T = 300$ К) до (1) и после (2, 3) облучения импульсами излучения рубинового лазера. Доза D , Дж/см²: 2 — 1.7, 3 — 6.3.

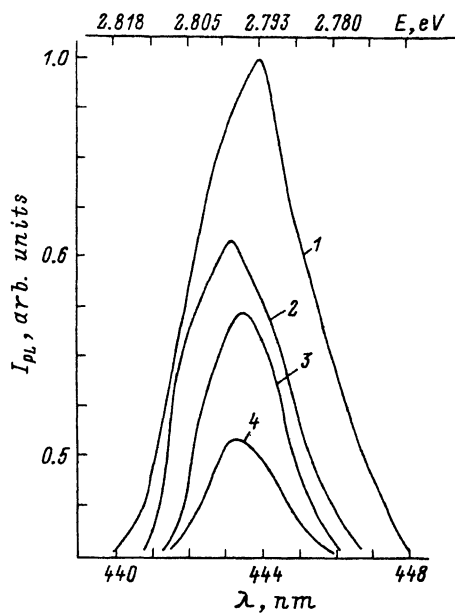


Рис. 2. Спектры ФЛ кристаллов ZnSe-2 ($T = 77$ К) до (1) и после (2—4) облучения импульсами излучения рубинового лазера. Доза D , Дж/см²: 2 — 1.7, 3 — 6.3, 4 — 8.9.

логических режимах. В зависимости от способа получения материал ZnSe различался по содержанию неконтролируемых примесей и разделялся на три типа: ZnSe-1 — концентрация примесей $\sim 10^{17}$, ZnSe-2 — концентрация примесей $\sim 10^{15}$ и ZnSe-3 — концентрация примесей $\sim 10^{14}$ см⁻³. Концентрация примесей оценивалась по спектрам электронного парамагнитного резонанса и по особенностям спектров низкотемпературной ФЛ.

Исследовались фоточувствительные образцы ZnSe-1, 2, 3, в которых $\sigma_{ph}/\sigma_d \sim 100$, где σ_{ph} и σ_d — проводимости при освещении белым светом от лампы накаливания (освещенность $L \sim 1000$ лк) и в темноте соответственно. Кристаллы селенида цинка облучались при комнатной температуре моноимпульсами излучения рубинового лазера ($\lambda = 694.3$ нм) длительностью $t = 2 \cdot 10^{-8}$ с различными дозами $D = NIt$, где N — количество импульсов, а I — плотность мощности, которая выбиралась ниже порога разрушения или плавления материала. Установлено, что σ_d образцов в процессе облучения не изменяется, а σ_{ph} кристаллов ZnSe-2 и ZnSe-3 при определенной плотности мощности I_0 (зависящей от состояния поверхности, степени однородности образцов) начинает возрастать и при дальнейшем увеличении I (или количества импульсов с плотностью мощности $I > I_0$) достигает насыщения (аналогично работе [5]). Интегральная фоточувствительность увеличивается в ~ 10 —50 раз для разных образцов. Так как величина I_0 близка к порогу разрушения материала I_{th} (в нашем случае $I_{th} \sim 80$ МВт/см²), дальнейшее облучение кристаллов приводит к ухудшению их поверхности (появление микротрещин) и снижению фоточувствительности. В работе [6] показано, что пороговая плотность мощности I_{th} лазерного излучения ($\hbar\omega < E_g$) зависит от дефектности исходных кристаллов ZnSe. Лучевая прочность определяется плотностью и типом дефектов, причем для каждой длительности импульса существует свой «опасный» размер включений. Облучение образцов ZnSe-1 не приводит к фоточувствлению.

Спектральное распределение ФП исследовалось при $T = 300$ К. Кроме роста величины ФП (в ~ 24 раза в максимуме спектра), воздействие наносекундных импульсов ЛИ на образцы ZnSe-2 вызывает изменения формы спектров ФП. На рис. 1 представлены спектры ФП кристаллов ZnSe-2 до (1) и после (2, 3) облучения различными дозами. В спектре исходного образца (рис. 1, кривая 1) выделяются две полосы с максимумами $\lambda_1 = 464.5$ и $\lambda_2 = 485$ нм. Первая полоса отвечает собственному поглощению, а вторая обусловлена примесным поглощением. Энергетическое положение последней позволяет предположить, что она связана с примесью меди [7]. Облучение дозой $D_1 = 1.7$ Дж/см² приводит к увеличению сигнала ФП во всей области спектра, причем преимущественно с коротковолновой стороны. При этом наблюдается падение интенсивности фототока в примесном максимуме относительно величины ФП в области собственного поглощения (рис. 1, кривая 2). Подъем коротковолнового крыла спектра ФП при облучении образца дозой D_1 свидетельствует об уменьшении скорости поверхностной рекомбинации за счет изменения дефектной структуры поверхности кристалла вследствие лазерного воздействия.

С увеличением дозы облучения величина собственной ФП продолжает возрастать, а примесной ФП — падать вплоть до ее исчезновения. При максимальном очувствлении ($D_2 = 6.3$ Дж/см²) образцов ZnSe-2 спектр ФП становится селективным с одним максимумом, отвечающим зона-зонному поглощению (рис. 1, кривая 3). Уменьшение коротковолнового края спектра, наблюдающееся при этом, обусловлено ростом концентрации собственных дефектов в приповерхностной области кристалла, которые образуются при воздействии импульсов ЛИ и приводят к увеличению скорости поверхностной рекомбинации.

В спектрах ФП исходных образцов ZnSe-3 наблюдается одна селективная полоса с максимумом при $\lambda_1 = 464.5$ нм, отвечающая собственному поглощению. При облучении кристаллов ZnSe-3 наряду с ростом сигнала ФП происходит смещение собственного максимума и красной границы спектра в длинноволновую сторону, причем величина сдвига зависит от дозы облучения и составляет для очувствленных образцов ~ 20 мэВ.

Для определения толщины очувствленного слоя проводилось послойное стравливание облученных образцов ZnSe-2, 3. Как показало стравливание, очувствление происходит неравномерно по объему образца. Толщина очувствленного слоя $d \leq 3$ мкм, что много меньше толщины кристалла, и рост фототока определяется именно этим слоем.

Исследования спектров ФЛ селенида цинка ($T = 77$ К) проводилось при возбуждении излучением азотного лазера ($\lambda = 337.1$ нм). Во всех исследуемых кристаллах ZnSe-1, 2, 3 наблюдается полоса с максимумом при $E_1 = 2.793$ эВ, который соответствует линии излучения свободного экситона [8]. На рис. 2 приведены спектры ФЛ кристаллов ZnSe-2 до (1) и после (2—4) облучения различными дозами. Облучение образцов ZnSe-2 приводит к уменьшению интенсивности ФЛ (рис. 2, кривые 2—4), которое происходит без заметного нарушения морфологии поверхности и сопровождается изменением вида спектров излучения кристаллов. С увеличением дозы облучения полоса ФЛ сужается и ее максимум смещается в сторону больших энергий по сравнению со спектром необлученного образца. Величина наблюдаемого сдвига для очувствленных образцов составляет ~ 4 мэВ (рис. 2, кривая 4). В работе [2] смещение максимума линии свободного экситона и падение выхода экситонной ФЛ наблюдались при облучении ZnSe излучением азотного лазера. Эти изменения объяснялись экранированием кулоновского взаимодействия и распадом экситонных состояний в электрическом поле, образовавшихся в результате облучения дефектов, а также уменьшением времени жизни и концентрации неравновесных носителей заряда.

Несимметричный вид и большая полуширина (~ 25 мэВ) полосы ФЛ образцов ZnSe-2 до облучения (рис. 2, кривая 1) указывают на сложный характер спектра,

обусловленного наложением по крайней мере двух элементарных полос. Они соответствуют аннигиляции свободных экситонов ($E_1 = 2.793$ эВ) и междузонным переходам ($E_2 > 2.793$ эВ). Основной вклад в формирование спектра ФЛ исходных необлученных кристаллов вносит излучение аннигилирующих свободных экситонов. Под воздействием мощных импульсов ЛИ в приповерхностной области кристалла возникают электрически активные дефекты, которые экранируют кулоновское взаимодействие и вызывают распад экситонных состояний в созданном ими электрическом поле. С увеличением дозы облучения концентрация дефектов, обуславливающих распад экситонных состояний, возрастает, что соответственно приводит к уменьшению интенсивности линии излучения свободных экситонов (E_1). При этом преобладающим становится свечение, стимулированное зона-зонными переходами. Спектр ФЛ кристаллов после облучения имеет более симметричный вид, чем исходных (рис. 2, кривая 4). Сдвиг его в коротковолновую сторону объясняется разницей энергий излучения аннигилирующих свободных экситонов и междозонных переходов.

Уменьшение интенсивности экситонной ФЛ при лазерной обработке вызвано образованием и увеличением безэкситонного слоя в ZnSe. Такой эффект связывается с преобразованием и миграцией точечных дефектов решетки, а также с модификацией дислокационной структуры кристалла [3]. Последнее приводит в ZnSe к увеличению тока проводимости и уменьшению фототока [9], поэтому наблюдаемые нами изменения ФП (рост фототока при неизменной темновой проводимости) и ФЛ в облученных образцах ZnSe-2, 3 связаны в основном с перестройкой системы собственных точечных дефектов. При этом происходит изменение заполнения центров рекомбинации (или рост их концентрации) таким образом, что вклад рекомбинационного потока через центры быстрой рекомбинации уменьшается [10]. Время жизни неравновесных носителей заряда, а следовательно, и фоточувствительность кристаллов возрастают.

Были проведены контрольные опыты для определения влияния естественного старения сколов на наблюдаемые закономерности. С этой целью измерялись ФП и ФЛ ZnSe до и после лазерного облучения сколотых кристаллов, хранившихся на воздухе в течение года. Основные результаты, наблюдавшиеся на таких образцах, мало отличаются от полученных на свежесколотых поверхностях. Это свидетельствует о слабом влиянии окружающей среды на описанные выше эффекты.

Для выяснения влияния облучения импульсами излучения рубинового лазера наносекундной длительности на дефектную структуру приповерхностной области ZnSe исследовались спектры КРС кристаллов селенида цинка ($T = 300$ К). Возбуждение осуществлялось излучением аргонового лазера с $\lambda = 514.5$ нм. На рис. 3 представлены спектры КРС образцов ZnSe-2 до (1) и после (2, 3) облучения. В спектрах КРС исходных кристаллов (рис. 3, кривая 1) наблюдаются две полосы, соответствующие LO - ($\nu_{LO} = 252$ см⁻¹), TO -фононам ($\nu_{TO} = 205$ см⁻¹), и спектр сложной структуры, обусловленный разностными и суммарными процессами с участием LO -, LA -, TO -, TA -фононов в особых точках зоны Бриллюэна [11]. Облучение кристаллов приводит к слабому перераспределению относительной интенсивности LO — TO -полос, что может быть вызвано незначительным нарушением структуры ZnSe (увеличением дефектности), которое сопровождается изменением правил отбора. Появление двух дополнительных пиков с $\nu_1 = 77$ и $\nu_2 = 117$ см⁻¹ (рис. 2, кривые 2, 3) и зависимость их интенсивностей от дозы облучения свидетельствуют в пользу высказанного предположения. Именно некоторое разупорядочение решетки кристалла, вызванное возрастанием концентрации дефектов в приповерхностной области образца при лазерном облучении, приводит к активизации акустических фононов в оптическом спектре: TA -фонона в особой точке X зоны Бриллюэна (ν_1) и полосы, обусловленной двухфононным процессом $2TA$ в особой точке L зоны Бриллюэна (ν_2) [11]. Повышение уровня фона в спектрах КРС образцов после облучения является дополнительным

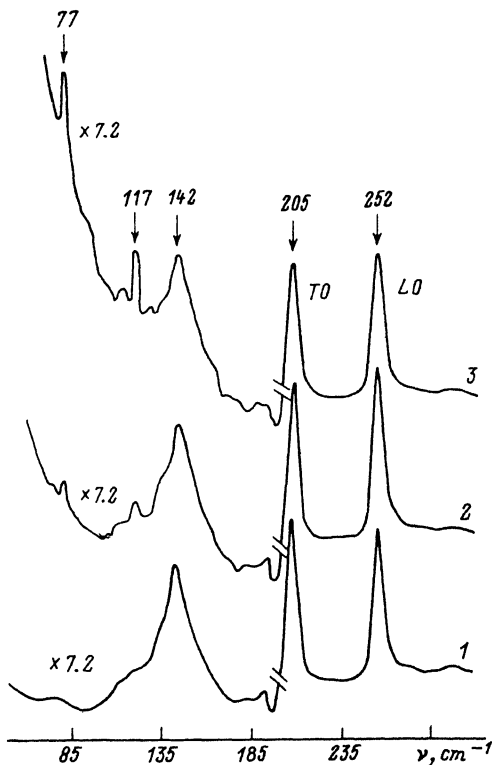


Рис. 3. Спектры КРС кристаллов ZnSe-2 ($T = 300$ К) до (1) и после (2, 3) облучения импульсами излучения рубинового лазера. Доза D , Дж/см²: 2 — 1.7, 3 — 6.3.

свидетельством возрастания суммарной концентрации точечных дефектов, образующихся под действием ЛИ. Неизменность частотных положений полос LO - и TO -фононов говорит о том, что облучение не приводит к значительным напряжениям в кристалле.

Эффект увеличения стационарной фоточувствительности, обнаруженный нами при облучении высокоомных кристаллов с низким уровнем фоновой примеси наносекундными импульсами ЛИ из области прозрачности, может оказывать влияние на работу оптических элементов из ZnSe в силовой ИК оптике. В связи с ростом концентрации точечных дефектов следует ожидать добавочного оптического поглощения в длинноволновой части спектра, что приведет к дополнительному разогреву приповерхностной области оптических элементов из ZnSe, работающих в условиях пропускания ЛИ большой интенсивности. Термические напряжения, возникающие при этом, вызывают ухудшение оптических параметров и уменьшение срока службы линз, окон и т. п. Поэтому величина плотности мощности ЛИ, максимально допустимая для работы оптических элементов из ZnSe, должна ограничиваться значением I_0 , при котором начинается изменение фотоэлектрических характеристик, как наиболее чувствительных к изменению дефектной структуры материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Б. М. Атаев. ФХОМ, вып. 4, 5 (1988).
- [2] Г. П. Яблонский. ФТП, 26, 995 (1984).
- [3] Г. П. Яблонский. ФТП, 18, 918 (1984).

- [4] М. К. Шейнкман, Н. Е. Корсунская, Г. Н. Горядыев. Изв. АН СССР, Сер. Неорг. матер., 25, 1843 (1989).
- [5] А. Байдуллаева, И. Я. Городецкий, Н. Е. Корсунская и др. ФТТ, 26, 1334 (1984).
- [6] Ю. В. Компаниец, Б. К. Мельников, А. В. Шатилов. Квантовая электроника, 8, 2021 (1981).
- [7] А. В. Бурлак, А. В. Игнатов, В. В. Сердюк. Изв. АН СССР, Сер. Неорг. матер., 25, 363 (1989).
- [8] В. И. Гавриленко, А. М. Грехов, Д. В. Корбутяк и др. Оптические свойства полупроводников, Справочник, 606. Киев (1987).
- [9] А. В. Зарецкий, В. Ф. Петренко. ФТТ, 20, 1167 (1978).
- [10] В. В. Борщ, А. В. Войцеховский, М. П. Лисица и др. Квантовая электроника, вып. 14, 65 (1978).
- [11] J. C. Irwin, J. LaCombe. Canadian Journal of Physics, 50, 2596 (1972).

Редактор В. В. Чалдышев
