

20. Shishonok E.M., Steeds J.W. Near-threshold of optical centers in electron irradiated cubic boron nitride // *Diamond & Related materials*, v.11, N.10(2002)1774-1780.

21. Watanabe K., Taniguchi T., Kanda H., Shishonok E.M. Polarized Raman Scattering of Impurity mode in Be-doped boron nitride single crystal" – *Applied Physics Letters*, v.82, N.18, p.2972-2974, 2003.

22. Shishonok E.M., Taniguchi T., Watanabe K., Haneda H., Kanda H. Low-frequency Raman Scattering of Be-doped Cubic Boron Nitride // *Diamond & Related Materials*, v.12, N.3-7, 1133-1137, 2003.

23. Shishonok E.M., Steeds J.W. Electronic- vibrational structure in 2.8-3.6 eV region from photoluminescence investigations of cubic boron nitride // *Journal of Applied Spectroscopy (Russian)*, v.7, N5, 652-658 (2003).

УДК 621.315.592; 534.222.1; 548.4

Р.К. Савкіна¹, О.Б. Смірнов¹, С.О. Юр'єв², Л.М. Ракобовчук², А.М. Андрейко²

¹Інститут фізики напівпровідників НАН України, Київ,

²Національний університет "Львівська політехніка", Львів

ПРО КОРЕЛЯЦІЮ МІЖ АКУСТИЧНО СТИМУЛЬОВАНИМ ВІДГУКОМ ТА СТУПЕНЕМ СТРУКТУРНОЇ ДОСКОНАЛОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Cd_xHg_{1-x}Te$

© Савкіна Р.К., Смірнов О.Б., Юр'єв С.О., Ракобовчук Л.М., Андрейко А.М., 2004

Досліджена акустично стимульована зміна концентрації електронів та спектрів комбінаційного розсіювання світла для твердих розчинів $n-Cd_xHg_{1-x}Te$. Встановлено кореляцію між значенням ефектів та ступенем структурної досконалості матеріалу.

Sonic-stimulated change of the electron concentration and Raman scattering intensity in $n-Cd_xHg_{1-x}Te$ alloys was investigated. It was determined that the value of such effects grows at increasing of dislocations and low-angle boundaries density in crystal.

Ультразвукові методи широко використовують у галузі технологічних обробок та неруйнівної діагностики напівпровідників [1]. Проте для того, щоби отримати прогнозований результат обробки кристала, необхідно чітко розуміти механізми індукованих процесів та визначити параметри зовнішнього впливу, які прямо залежать від вихідного стану матеріалу, який обробляється. Ця робота є продовженням дослідження впливу ультразвуку (УЗ) допорогової потужності в режимі динамічного навантаження (*in-situ*) на тверді розчини $Cd_xHg_{1-x}Te$ [2,3]. Метою роботи є визначення впливу ступеня структурної досконалості на величину акустично стимульованого (АС) відгуку кристалів $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x \sim 0.2$), який проявляється у зміні параметрів зразків при ультразвуковому навантаженні. Зокрема, був досліджений вплив ультразвуку на спектри комбінаційного розсіювання світла (КРС) та концентрацію електронів.

Параметри досліджених зразків $Cd_xHg_{1-x}Te$, які розділені на дві групи, наведено в таблиці. До першої групи були зараховані зразки з незначною густиною малокутових границь (МКГ), яка не перевищувала $N_{МКГ} \leq 3 \text{ см}^{-1}$, та густиною дислокацій в межах $N_{дис} = (10^5 \div 10^6) \text{ см}^{-2}$. До другої групи належать зразки з розгалуженою мережею МКГ $N_{МКГ} = 2 \div 50 \text{ см}^{-1}$ та густиною дислокацій $N_{дис} \leq 10^5 \text{ см}^{-2}$. Для виявлення структури поверхні та визначення густини протяжних дефектів зразки були оброблені в селективному травнику: 1ч. 50% розчину CrO_3 в H_2O + 1ч. HF + 1ч. HCl [4]. Час вихідної обробки поверхні становив 30 с при кімнатній температурі без перемішування. Величини $N_{дис}$ та $N_{МКГ}$ визначалися візуально за допомогою оптичного мікроскопа NV2E (Carl Zeiss Iena).

Концентрація електронів була визначена методом ефекту Холла та для всіх досліджених зразків знаходилася в межах $(3 \div 5) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, якщо $T = 77K$. Акустично стимульована зміна концентрації електронів реєструвалася безпосередньо при УЗ-навантаженні зразків. Спектри КРС,

типові для цього матеріалу, отримані на стандартній установці при кімнатній температурі за відсутності та при УЗ-навантаженні. В таблиці наведено значення відносної АС зміни інтенсивності смуг спектрів КРС I_{US}/I_0 для зразків першої групи.

Спосіб УЗ-навантаження кристалів показаний на вставці до рис. 1 та описаний в [5]. Повздовжня ультразвукова хвиля частотою 7 МГц та інтенсивністю близько 10^4 Вт/м² збуджувалася п'єзоперетворювачем із ніобату літію. Ефективний звуковий тиск не перевищував 0.5 МПа, що для кристалів Cd_xHg_{1-x}Te менше за межі пружності $\sigma_{<111>} = 18$ МПа [6]. Внаслідок цього всі АС ефекти мали зворотний характер з часом релаксації після вимкнення зовнішнього навантаження до 10^2 с.

При УЗ-навантаженні кристалів Cd_xHg_{1-x}Te збільшується інтенсивність та ширина ліній в спектрах КРС, а концентрація електронів в області домішкової провідності зростає. Причому значення відносної АС зміни концентрації $\Delta_I = n_{US}/n_0$ варіюється від зразка до зразка в межах $1.17 \div 3$ при одних і тих самих значеннях інтенсивності зовнішнього навантаження (див. таблицю). Те саме можна сказати і про величину $\Delta_2 = I_{US}/I_0$. Встановлено, що значення величин Δ_I та Δ_2 корелюють з густиною протяжних структурних дефектів в кристалах. На рис. 1 наведено залежності Δ_I від густини дислокацій (крива 1) та густини МКГ (крива 2). Виявляється, що при одній і тій самій інтенсивності ультразвуку АС відгук кристала, який проявляється чи в зміні концентрації носіїв заряду, чи в зміні інтенсивності комбінаційного розсіювання світла, більший для структурно недосконалих, дефектних кристалів.

Особливості явищ, які відбуваються в дислокаційних кристалах A₂B₆ при поширенні акустичних хвиль, пов'язують з акустодислокаційною (АД) взаємодією, ефективність якої фактично визначається ефективністю поглинання акустичної енергії поблизу протяжних структурних дефектів [7]. У [2] було запропоновано можливий механізм АС зростання концентрації електронів в кристалах Cd_xHg_{1-x}Te. А саме, акустично стимульована активація частини зв'язаних в атмосферах Котрелла точкових дефектів в електрично активний стан, на користь чого свідчить експоненційний характер амплітудних залежностей концентрації носіїв заряду. Причому характер ефектів у кристалах різного типу провідності свідчить про те, що домінує активація дефектів донорного типу.

Вихідні та розраховані параметри зразків Cd_xHg_{1-x}Te 1^ї та 2^ї групи

№	1 група зразків $N_{МКГ} \leq 3 \text{ см}^{-1}, F_R \leq 0.5 \text{ МГц}$			2 група зразків $N_{ДИС} \sim 10^5 \text{ см}^{-2}$		
	$\Delta_I = n_{US}/n_0$, відн.од.	$N_{ДИС}$, см ⁻²	$\Delta_2 = I_{US}/I_0$, відн.од.	$\Delta = n_{US}/n_0$, відн.од.	$N_{МКГ}$, см ⁻¹	F_R , МГц
1	1.17	$\sim 10^5$	1.4	1.2	2	0.34
2	1.2	10^5	1.3	1.7	15	2.55
3	1.25	$3 \cdot 10^5$	1.7	2.1	25	4.25
4	1.5	10^6	2.2	3.1	50	8.5

Зауважимо, що локальне АС підвищення температури поблизу лінійних дефектів [8] повинно приводити до генерації додаткової концентрації сходинок на дислокаційних лініях, які для кристалів Cd_xHg_{1-x}Te згідно з [9] є місцем утворення дефектів донорного типу. Проте внесок цього механізму не є настільки істотним, щоби пояснити кількісно зміну концентрації електронів. Густина сходинок навіть при $N_d = 10^{10} \text{ м}^{-2}$ становить $\sim 10^{19} \text{ м}^{-3}$.

Зміни в спектрах КРС при УЗ-навантаженні Cd_xHg_{1-x}Te також можна пов'язати з трансформацією дефектно-дислокаційної системи кристала [10]. Зокрема, накопичення електрично активних точкових дефектів (у нас активованих ультразвуком з атмосфер Котрела) повинно додатково поляризувати кристалічну ґратку, що призводить до перенормування спектра КРС та може бути причиною підвищення інтенсивності розсіювання світла. Крім того, АС розширення ліній в спектрах КРС свідчить про підвищення розупорядкованості кристала внаслідок існування при УЗ-навантаженні часово-просторової суперпозиції стиснутих та розтягнутих областей кристалічної ґратки в околі дислокацій, що рухаються в полі акустичної хвилі.

До дисипативних чинників АД взаємодії заховують передовсім потенційний рельєф кристала (бар'єри Пайерлса σ_p), а також стан та склад системи точкових дефектів-стопорів, якими є вакансії ртуті V_{Hg} , що впливає із результатів дослідження динаміки зміни мікротвердості кристалів $Cd_xHg_{1-x}Te$ під час їх високотемпературного відпалу в насичених парах Hg [11]. Варіацію величин Δ_1 та Δ_2 при одній і тій самій інтенсивності зовнішнього навантаження, що спостерігається від зразка до зразка, можна було б пов'язати з відмінністю умов дисипації енергії за рахунок відмінності біографічних властивостей. Проте, оскільки всі досліджені кристали $Cd_xHg_{1-x}Te$ були вирощені методом Бріджмена, мають електронний тип провідності та близькі вихідні значення концентрації електронів в області домішкової провідності (від $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ до $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), будемо вважати, що відмінності складу системи точкових дефектів-стопорів та значення напруження Пайерлса для них неістотні.

Водночас експериментальні факти (рис.1) прямо вказують на залежність величини АС відгуку в досліджуваному матеріалі від ступеня структурної досконалості кристалів, а саме від густини дислокацій $N_{дис}$ та малокутових границь $N_{МКГ}$. Причому величина АС приросту концентрації електронів значно сильніше залежить від $N_{МКГ}$, ніж від $N_{дис}$. Цікаво, що подібна залежність ефективності дефектоутворення від ступеня вихідної дефектності кристала спостерігається і при лазерному опроміненні. Так, бездислокаційні кристали кремнію виявилися найстійкішими до багаторазового імпульсного лазерного опромінення [12], а в кристалах GaP, які мали велику порівняно з Si густину поверхневих дефектів, лазерно стимульоване випаровування спостерігалось за значно менших інтенсивностей поглинутої енергії [13].

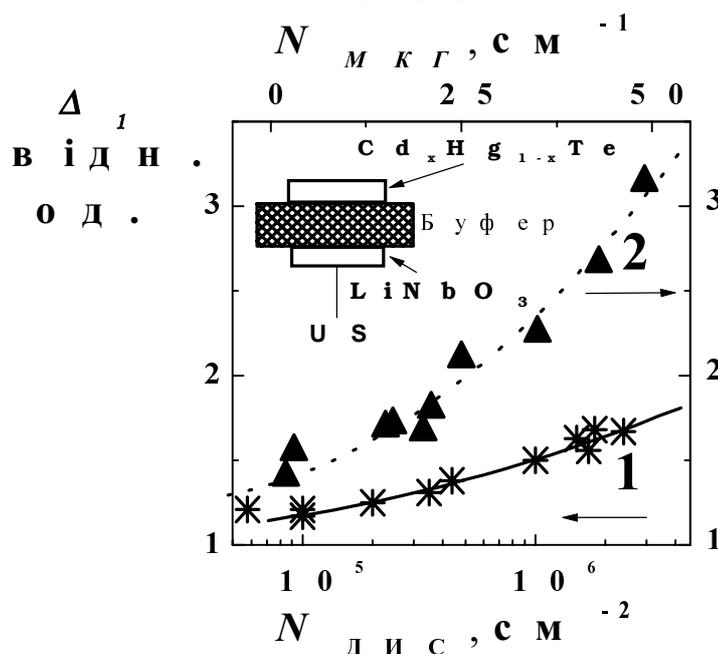


Рис. 1. Залежність відносної акустично стимульованої зміни концентрації електронів $\Delta_1 = n_{US}/n_0$ від густини протяжних дефектів структури кристалів $n-Cd_xHg_{1-x}Te$, $\sigma_{US} = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Крива 1 – для зразків I групи від густини дислокацій, крива 2 – для зразків II групи від густини МКГ

Розглянемо поглинання енергії акустичної хвилі поблизу протяжних структурних дефектів у кристалі. Механізм дислокаційного поглинання у межах моделі зміщення дислокаційних перегинів домінує при температурах, набагато нижчих за температуру Дебая (для $Cd_xHg_{1-x}Te$ це $\ll 77 \text{ K}$), тому не розглядається [14]. Звернемося до струнної моделі, згідно з якої кристал містить дислокаційну мережу, яка закріплена у вузлах кристалічної ґратки та поблизу точкових дефектів внаслідок пружної та електричної взаємодії. Відстань між точками закріплення $L_{дис}$ визначає довжину відрізка дислокації, який коливається під дією ультразвуку. Коефіцієнт поглинання ультразвуку у межах цієї моделі може бути поданий у вигляді [14]:

$$\alpha = c^{-1} \left(\frac{4Gb^2 N_{\text{ДИС}}}{\pi^2 A} \frac{\omega^2 d}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 d^2} \right), \quad (1)$$

де G – модуль зсуву, c – швидкість звуку в кристалі, b – вектор Бюргера, ρ – густина кристала, $\omega = 2\pi f_{\text{УЗ}}$ – циклічна частота акустичної хвилі, $\omega_0 = 2\pi f_0$ – власна циклічна частота дислокаційного сегмента $L_{\text{ДИС}}$, d – стала демпфірування, яка дорівнює відношенню коефіцієнта динамічної в'язкості до ефективної маси одиниці довжини дислокації $d = B/A$, де $A = \pi \rho b^2$. Коефіцієнт динамічної в'язкості ϵ , фактично, силою, що діє з боку фононної та електронної підсистем кристала на одиницю довжини дислокації, що рухається з одиничною швидкістю, $B = B_{\text{ph}} + B_e$. В області високих температур домінує фононна компонента B_{ph} , а при зниженні температури на фоні вимерзання фононного газу стає істотним внесок електронної компоненти B_e . На жаль, експериментально встановлених значень коефіцієнта динамічної в'язкості для кристалів $n\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ в літературі немає. Типові значення для інших матеріалів лежать в межах $10^{-6} \div 10^{-5} \text{ Н с/м}^2$ [14, 15].

З (1) зрозуміло, що поглинання ультразвуку залежить від густини дислокацій $N_{\text{ДИС}}$ та має резонансний характер. Коефіцієнт поглинання максимальний, коли УЗ-частота близька до власної частоти дислокації, що визначається довжиною дислокаційного сегмента $L_{\text{ДИС}}$, типові значення якої лежать в межах $10^{-5} \div 10^{-7} \text{ м}$ [14]. Вираз для власної частоти дислокації f_0 має вигляд [14]:

$$f_0 = \sqrt{\frac{G}{2\pi^2 \rho (1 - \nu) L_{\text{ДИС}}}}, \quad (2)$$

де ν – коефіцієнт Пуассона. Простий розрахунок показав, що використана в експерименті частота 7 МГц далека від резонансної навіть для $L_{\text{ДИС}} = 10^{-5} \text{ м}$.

Отже, кореляція між величиною акустично стимульованого відгуку кристалів $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ та густиною дислокацій цілком зрозуміла та спричинена прямою залежністю поглинання ультразвуку від $N_{\text{ДИС}}$.

Звертає на себе увагу, що в кристалах з однаковою густиною дислокацій та розгалуженою мережею МКГ також спостерігається залежність величини АС зміни концентрації носіїв $\Delta I = n_{\text{УС}}/n_0$ від $N_{\text{МКГ}}$ (див. рис. 1, крива 2 та таблицю, дані для 2 групи досліджених зразків). Згідно з моделлю вимушених (в полі УЗ-навантаження) коливань границь субблоків структури в кристалах $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ [16, 17] максимальна АС зміна електрофізичних параметрів відбувається, якщо збігаються довжини акустичної хвилі з середнім геометричним розміром субблока, тобто коли частота ультразвуку близька до власної частоти субблокової структури $F_R = v_{\text{УЗ}}/2L_{\text{МКГ}}$, де $L_{\text{МКГ}} = (N_{\text{МКГ}})^{-1}$ – середній розмір субблока, $v_{\text{УЗ}} = 3.4 \cdot 10^3 \text{ м/с}$ – швидкість акустичної хвилі в $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$.

Розраховані значення величини “резонансної” частоти F_R для досліджених зразків наведені в таблиці, звідки добре видно, що максимальний ефект впливу ультразвуку спостерігається за умови акустичного навантаження, близького до резонансного $F_R \rightarrow f_{\text{УЗ}}$. Такій умові відповідає зразок № 4 з $F_R = 8.5 \text{ МГц}$ якщо $f_{\text{УЗ}} = 7 \text{ МГц}$. Відповідно для нього АС зміна концентрації електронів максимальна.

Можна оцінити поглинання ультразвуку на МКГ за аналогією з поглинанням на дислокаціях. Прийmemo, що в полі акустичної хвилі рухається МКГ довжиною $L_{\text{МКГ}}$. Замінемо деякі параметри у виразі (1). Нехай ω_0 – власна частота МКГ, яка залежить від довжини МКГ $L_{\text{МКГ}}$. Середня по кристалу величина $L_{\text{МКГ}}$ визначалася візуально за допомогою оптичного мікроскопа після селективного травлення досліджених зразків. Ефективну масу МКГ прийmemo такою, що дорівнює ефективній масі одиниці довжини дислокації, помноженій на кількість дислокацій в МКГ: $A_{\text{МКГ}} = A_{\text{ДИС}} n$. Відомо, що середню відстань між дислокаціями в МКГ можна оцінити як відношення параметра ґратки до кута розорієнтації субблоків в кристалі [18]: $l = a/\theta$. Тоді, знаючи середню довжину МКГ, можна визначити кількість дислокацій в МКГ як $n = L_{\text{МКГ}}/l$.

Необхідно уточнити також значення коефіцієнта динамічної в'язкості B . На дислокацію та на МКГ з боку поля акустичної хвилі діє однакова зовнішня сила $F_{\text{ДИС}} = F_{\text{МКГ}}$, яка дорівнює добутку B на швидкість руху дислокації $v_{\text{ДИС}}$ (або МКГ, $v_{\text{МКГ}}$). У такому разі коефіцієнт динамічної в'язкості для поглинання на МКГ можна оцінити як $B_{\text{МКГ}} = B_{\text{ДИС}} \cdot (v_{\text{ДИС}}/v_{\text{МКГ}})$.

На рис. 2 наведена розрахована за виразом (1) частотна залежність коефіцієнта поглинання ультразвуку для кристалів $Cd_xHg_{1-x}Te$. Враховане поглинання на дислокаціях та малокутових границях – $\alpha_{уз} = \alpha_{дис} + \alpha_{МКГ}$. Значення параметрів, використаних при розрахунку, наведені в підписі до рисунку.

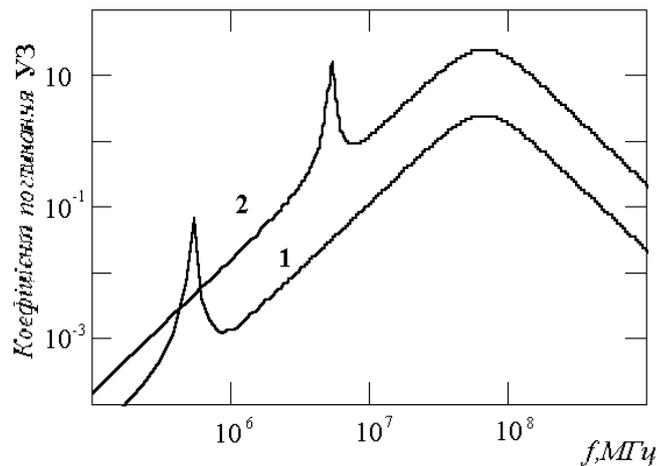


Рис. 2. Частотні залежності $\alpha_{уз}$, розраховані за виразом (1) з урахуванням поглинання ультразвуку на дислокаціях та малокутових границях: $L_{DIS} = 8 \cdot 10^{-6} м$, $V = 3 \cdot 10^{-6} Н с/м$. Крива 1 – $N_{DIS} = 10^9 м^{-2}$, $L_{МКГ} = 10^{-3} м$, $N_{МКГ} = 10 м^{-1}$; крива 2 – $N_{DIS} = 10^{10} м^{-2}$, $L_{МКГ} = 10^{-4} м$, $N_{МКГ} = 50 м^{-1}$

Отже, величина акустично стимульованого відгуку в твердих розчинах $Cd_xHg_{1-x}Te$ прямо залежить від стану дефектної структури кристала, а саме від густини протяжних структурних дефектів. Вплив ультразвуку має резонансний характер. Якщо частота УЗ навантаження близька до власної частоти субблокової структури $Cd_xHg_{1-x}Te$, то АС перетворення в системі точкових дефектів відбувається внаслідок резонансної взаємодії ультразвуку та малокутових границь та, відповідно, спостерігається істотна зміна параметрів кристала. Якщо ж умова резонансу не виконується, стимульоване ультразвуком дефектоперетворення в кристалах $Cd_xHg_{1-x}Te$ відбувається відповідно до класичного механізму взаємодії дислокацій з акустичною хвилею, що поширюється в кристалі.

1. Ультразвук: Маленькая энциклопедия/ под ред. Голяминой И.П. М.: Сов. Энциклопедия, 1979. 400 с.
2. Olikh Ya.M., Savkina R.K., Vlasenko O.I. // Semiconductors. 1999. Vol.33, N4. P.398.
3. Olikh Ya.M., Savkina R.K., Vlasenko O.I. // Semiconductors. 2000. Vol.34, N6. P.644.
4. Травление полупроводников. М.: Мир, 1965. – 288 с.
5. Olikh Ya.M., Savkina R.K. // Proc. SPIE.. 1996. Vol.3182. P.259.
6. Курило И.В., Алехин В.П., Булычев С.И. Физико-механические свойства теллуридов кадмия, ртути и их твердых растворов: Препр. / АН СССР, ИМ им. А.А. Байкова. – М.: 1982. – 92 с.
7. Sheinkman M.K., Korsunskaya N.E., Ostapenko S.S. // Romanian Journal of Information Science and Technology. 1999. Vol.2, N 1-2. P.173.
8. Savkina R.K., Smirnov A.B. // in IEEE Ultrasonic Symposium, P1H-2, Atlanta, USA, 2001.
9. Hirth J.P., Ehrenreich H. // J.Vac. Sci. Technology. 1985. Vol.A3, №2. P.367.
10. Матер. 2 Всес. конф. “Спектроскопия комбинационного рассеяния света” (М. 1978.).
11. Коман Б.П. // УФЖ. 1987. Т.32, № 6. С.908.
12. Винценц С.В., Зотеев А.В., Плотников Г.С. // ФТП. 2002. Т.36, №8. С.902.
13. Каикаров П.К., Киселев В.Ф. // Известия АН СССР. Сер. Физическая. 1986. Т50, №3. С.435.
14. Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. – М.: Мир, 1972. – 308 с.
15. Альшиц В.И., Инденбом В.Л. // УФН. 1975. Т.115, вып.1. С.1.
16. Калитенко В.А., Коротченко О.А., Кучеров И.Я. // УФЖ. 1985. Т.30, № 9. С.1358.
17. Баранский П.И., Мысливец К.А., Олих Я.М. // ФТТ. 1989. Т.31, №9. С.278.
18. Смит Р. Полупроводники. – М.: Изд. ин. лит. 1962. – 467 с.