

**Р.А. Редько, Н.Д. Вахняк, О.П. Лоцько, Г.В. Міленін,
В.В. Міленін, С.М. Редько**

ВПЛИВ МІКРОХВИЛЬОВОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК $A^{II}B^{VI}$ (ОГЛЯД)

Проаналізовано стан проблеми надвисокочастотних обробок сполук $A^{II}B^{VI}$. Встановлено фактори мікрохвильових взаємодій електромагнітного випромінювання з напівпровідниковими матеріалами та особливості індукованих трансформацій їхніх спектрів випромінювальної рекомбінації. Проведено оцінки термічних і нетермічних енергетичних перетворень при взаємодіях такого роду та можливих фізичних механізмів мікрохвильових впливів на сполуки $A^{II}B^{VI}$.

Ключові слова: мікрохвильова обробка, фотолюмінесценція, телурид кадмію, сульфід кадмію, нетермічна взаємодія.

1. ВСТУП

Нагрівання речовини за допомогою мікрохвильового поля як явище було відоме ще на початку 1940-х років і успішно використовувалось у промисловості протягом десятиліть [1]. Надвисокочастотне (НВЧ) опромінювання як метод нагрівання застосовувалось в органічній та неорганічній хімії [2, 3], для нагрівання порошкових матеріалів [4], отримання халькогенідів [5], модифікації дефектної підсистеми кремнію [6, 7], напівпровідникових сполук $A^{III}B^V$ [8-10] та $A^{II}B^{VI}$ [11-13] тощо.

Слід зазначити, що сполуки $A^{II}B^{VI}$ широко використовуються при розробці приладів сучасної електронної техніки – різного роду детекторів електромагнітного і радіаційного випромінювання, фотопровідних елементів, фотосенсорів, фотоперетворювачів та ін. [14, 15]. Під дією зовнішніх факторів (термічного відпалу, радіаційної обробки, електромагнітного опромінювання і т.д.) у цих матеріалах відбувається трансформація домішково-дефектних центрів, що впливає на їх фізико-технічні властивості і визначає експлуатаційні та деградаційні параметри приладів на їх основі, а тому вимагає детального дослідження і вивчення.

Очевидно, що для матеріалів сенсорної техніки оптимізація домішково-дефектного складу методом НВЧ опромінювання може бути досить ефективною та інформативною як з наукової, так і з практичної точки зору, а тому вимагає детального і послідовного вивчення. З'ясуванню особливостей впливу НВЧ опромінювання різної тривалості і потужності на напівпровідникові кристали і структури $A^{II}B^{VI}$, класифікації та огляду існуючих механізмів взаємодії мікрохвильового поля з опроміненими об'єктами і присвячена дана робота.

2. ВПЛИВ НВЧ ВИПРОМІНЮВАННЯ НА ВИПРОМІНЮВАЛЬНУ РЕКОМБІНАЦІЮ $A^{II}B^{VI}$ СПОЛУК

Слід зазначити, що більшість робіт фундаментального напрямку, пов'язаних із мікрохвильовим опромінюванням досліджуваних об'єктів, проведено на кремнії, германії та арсеніді галію. Сполуки ж $A^{II}B^{VI}$ в літературі згадуються значно рідше в цьому контексті, зокрема через складність інтерпретації результатів та варіації НВЧ індукованих ефектів.

Ефекти, пов'язані із взаємодією мікрохвильового випромінювання зі сполуками $A^{II}B^{VI}$, можна умовно поділити на дві групи: опосередковане використання НВЧ опромінювання для досягнення певної поставленої мети без детального аналізу картини енергетичних перетворень і цілеспрямована обробка напівпровідникових структур з метою вивчення

фізичних аспектів взаємодії електромагнітної хвилі НВЧ діапазону з опроміненим матеріалом.

2.1. Використання мікрохвильових обробок для прикладного застосування

До першої групи можна віднести такі роботи, як [16-34]. Використання НВЧ випромінювання дозволяло авторам отримати нанокристали різних геометричних розмірів, яким відповідав свій пік фотолюмінесценції (ФЛ) у діапазоні 500–700 нм. У [16] було отримано монодисперсні сферичні нанокристали CdS розміром від 40 до 140 нм мікрохвильовим нагріванням з основних розчинів для застосування в сонячних елементах. Більшу густину фотоструму було отримано у наночастинках CdS з нижчою густиною дефектів. Вплив НВЧ випромінювання (2,45 ГГц, 600 Вт, 10–30 хв) оцінювався як прискорений гідроліз, зумовлений мікрохвильовим розігріванням, який дозволив одержувати монодисперсні сферичні наночастинки CdS, придатні для застосування в сонячних батареях.

У [17] для синтезу високоякісних, майже монодисперсних наномасштабного розміру частинок InGaP, InP та CdSe було використано мікрохвильове нагрівання (2,45 ГГц, 300–400 Вт/см², тривалість <20 хв) замість класичного термічного нагрівання. Запропонована в [17] методологія мікрохвильових реакторів забезпечує відсутність ефекту теплового градієнту, що зумовлює покращення отриманих синтетичних промислових нанокристалів. Мікрохвильове нагрівання, на думку авторів [17], не тільки підвищує швидкість утворення, але й також покращує якість і гомогенність розмірів отриманих матеріалів. Виявлено, що на швидкість реакції впливає мікрохвильове поле та домішки. Остаточна якість матеріалів залежить від вибору реагенту, потужності НВЧ хвилі, часу обробки та температури. Зокрема, нанокристали CdSe, приготовані у присутності сильного мікрохвильового поглинача, виявляють «яскраві» екситонні особливості з квантовим виходом ~68%. У цій же роботі зазначається, що методологія НВЧ легко може бути використана до великих об'ємів, дозволяє пришвидшити час реакції, усуває необхідність застосувань високих температур, і, що дуже важливо, припускається існування специфічного *мікрохвильового ефекту*.

Синтез нанорозмірних (3 нм) MgFe₂O₄ шляхом НВЧ нагрівання вивчався у [18]. Як і в [16, 17], відзначалась висока гомогенність отриманих частинок, про що свідчили дослідження за допомогою просвітлювального електронного мікроскопа та рентгенівського дифрактометра.

Мікрохвильове поле (2,45 ГГц, 900 Вт, 10 хв (16 с обробка, 4 с пауза)) для отримання наночастинок CdSe (4-5 нм) використовувалось в [19]. Поряд із відносною простотою та ефективністю отримання наночастинок матеріалів складу A^{II}B^{VI} у даній роботі, як і у [17], відзначається існування нетермічних факторів взаємодії мікрохвильового випромінювання з напівпровідниковим матеріалом, схожих на ті, що спостерігались у [20, 21].

У роботах [22, 23] було досліджено вплив різних параметрів, таких як час, температура, розчинники та молярне співвідношення Cd²⁺, на утворення фази нанокристалічного CdS в умовах мікрохвильового поля із частотою 2,45 ГГц і потужністю до 950 Вт.

У [24, 25] було отримано наночастинки CdS та ZnS із застосуванням мікрохвильового нагрівання (2,45 ГГц) у спеціальних режимах: 650 Вт, 10 хв (6 с опромінювання, 24 с охолодження) та 1000 Вт, 3 хв (9 с опромінювання, 21 с охолодження) відповідно. Ці наночастинки мали діаметр 2–8 нм [24, 25]. Із збільшенням часу опромінювання спостерігалось збільшення розмірів отриманих наночастинок, як і в [17-23]. Авторами відзначається селективна дія мікрохвильового випромінювання: одна і та ж доза НВЧ випромінювання призводила до утворення наночастинок ZnS діаметром ~3 нм і CdS ~7 нм.

У роботах [26-32] досліджувався вплив НВЧ опромінювання на синтез нанокристалів CdTe. У даних роботах автори не аналізували фізичну природу впливу мікрохвильового випромінювання на напівпровідникову сполуку, як і в роботах [16-23], а обмежилися лише

констатацією факта пасивної дії мікрохвильового поля при утворенні наночастинок. Останнє, в свою чергу, призводить до суттєвого зменшення часу утворення наночастинок (до 5 хв в окремих випадках [29]), у порівнянні із стандартними методами освітлення, для яких потрібно кілька днів. Причому гомогенність утворення була надзвичайно високою: спектри ФЛ мали ширину на піввисоті 27 нм [30] із високими значеннями квантового виходу ФЛ 82% із можливістю подальшого збільшення до 98% [30].

Особливу увагу заслуговує робота [32], де автори отримали наночастинок CdTe і CdSe саме за рахунок специфічного *мікрохвильового ефекту*. Тривалість обробки становила 5–30 с в режимі 2,45 ГГц, 300 Вт. Температура зразків при цьому піднімалася до 200–300 °С, але відразу після припинення обробок відбувалось охолодження потоком повітря до кімнатних температур за короткий проміжок часу (<1 хв). Авторами було виявлено закономірність залежності швидкості нагрівання речовини від полярності молекули: чим більший ступінь полярності молекули, тим швидше відбувається нагрівання. Слід відмітити, що взаємодія НВЧ хвилі з речовиною за механізмом «діелектричних втрат» була відома достатньо давно. Вона полягає у швидкому орієнтуванні/переорієнтуванні дипольних молекул відповідно до напрямку і частоти електричного поля електромагнітної хвилі. Але це призводить якраз до нагрівання матеріалу і нетеплового фактора не містить. Таке нагрівання не є аналогом термічного конвекційного нагрівання, оскільки відбувається за відсутності градієнтів температур, як було відмічено в [17], і дозволяє отримати необхідні трансформації мікроструктури речовини при досягненні значно нижчих температур.

Детальний опис аспектів отримання наночастинок органічних і неорганічних матеріалів, у тому числі кристалів $A^{II}B^{VI}$, у присутності мікрохвильового поля було зроблено в [33, 34] з явним вираженим акцентом на застосуванні у промисловості. Припускалось, що основним механізмом взаємодії напівпровідникового матеріалу з електромагнітною хвилею НВЧ діапазону є тепловий. Інші механізми авторами [33, 34] не розглядались, але й не заперечувались. Слід відзначити, що автори [16-34] не ставили собі за мету віднайти механізм та встановити закономірності впливу мікрохвильового випромінювання на напівпровідникові структури, а прагнули лише з'ясувати саме практичне застосування даного типу обробок, що їм і вдалося. Основні висновки вищеописаних досліджень можна сформулювати так:

- використовуючи електромагнітне випромінювання НВЧ діапазону, можна отримувати високодисперсні наночастинок CdS, CdTe, CdSe та ін.;
- спосіб отримання має переваги перед традиційним конвекційним нагріванням, такі як швидкодія (від 5 с до 20 хв), відсутність градієнтів температур, висока гомогенність утворених нанокристалів, великі об'єми виробництва.
- механізм взаємодії з напівпровідниковим матеріалом точно має теплову складову, оскільки призводить до розігрівання речовини, однак не є ідентичним традиційному термічному відпалу і має специфічний *мікрохвильовий ефект*.

2.2. Дослідження, спрямовані на встановлення механізмів взаємодії мікрохвильового поля з напівпровідниковим матеріалом

Друга група наукових публікацій, яка пов'язана із встановленням особливостей та закономірностей взаємодії мікрохвильового випромінювання із напівпровідниковими матеріалами, має більш фундаментальний характер. І спрямована не так на промислове застосування НВЧ опромінювання, як на з'ясування фізичних аспектів та механізмів, пов'язаних із взаємодіями такого роду. Для досягнення такої мети слід окремо і детально розглянути вплив мікрохвильового випромінювання на крайову, домішкову, екситонну випромінювальну рекомбінацію з подальшим порівнянням отриманих даних.

Так, наприклад, у роботі [35] було проведено дослідження трансформації спектрів ФЛ ($T = 5$ К) зв'язаних екситонів CdTe та CdTe:Cl, зумовленої дією НВЧ випромінювання. Було досліджено зразки з різним ступенем легування: $5 \cdot 10^{17}$ та $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Опромінювання здійснювалось на частоті 2,45 ГГц, як і в [16-34]. Для запобігання перегрівання зразка НВЧ опромінювання проводили в спеціальному режимі: по 3-4 с з інтервалом між обробками 4 с. Вивчалися об'єкти з різною експозицією в НВЧ полі: 10, 30 та 180 с.

На рис. 1 и 2 наведено нормовані на інтенсивність лінії (A^0, X) спектри ФЛ CdTe:Cl (при $N_{Cl} = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ та $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ відповідно), отримані в [35]. Видно, що внаслідок НВЧ опромінювання відбувається зростання інтенсивності ФЛ лінії (D^0, X) екситонів, зв'язаних на донорних центрах Cl_{Te} (рис. 1, 2). Це означає, що донорні центри активуються в процесі НВЧ обробки. Отже, НВЧ опромінювання призводить до того, що атоми хлору займають вузли Те. При цьому росте інтенсивність лінії W (екситон, зв'язаний на центрах $V_{Cd}-Cl_{Te}$). Таким чином, НВЧ опромінювання призводить до збільшення концентрації як донорних центрів Cl_{Te} , так і акцепторних комплексів ($V_{Cd}-Cl_{Te}$), ($V_{Cd}-2Cl_{Te}$). Описаний ефект зростання концентрації донорних і акцепторних центрів у результаті НВЧ опромінювання для зразка з меншою концентрацією введеного хлору проявляється значно слабше. Останнє, очевидно, вказує на те, що велика кількість дефектів є індикатором НВЧ впливу на напівпровідник. Тепловий механізм модифікації дефектів, на думку авторів [35], не є визначальним у цьому випадку, оскільки вплив НВЧ опромінювання на інтенсивність екситонних ліній ФЛ суттєво відрізняється від впливу термічного відпалу. Якщо в процесі НВЧ обробки зростає інтенсивність ліній W та G, то при термічному відпалі інтенсивність W лінії росте, а G лінії спадає практично до нуля. Згідно з [26] різна поведінка ліній W і G у процесі термічного відпалу зумовлена тим, що спочатку обидва центри ($V_{Cd}-Cl_{Te}$) та ($V_{Cd}-2Cl_{Te}$) дисоціюють на V_{Cd} і Cl_{Te} , а потім надлишковий Cl заповнює вакансії кадмію. Оскільки ймовірність утворення комплексів ($V_{Cd}-Cl_{Te}$) очевидно більша, ніж ($V_{Cd}-2Cl_{Te}$), то після відпалу комплекси ($V_{Cd}-Cl_{Te}$) утворюються знову, що і призводить до збільшення інтенсивності ліній W і гасінню лінії G. Наведені відмінності впливу НВЧ і термічного відпалу на інтенсивність екситонних ліній ФЛ, на думку авторів [35], свідчать про атермічну дію НВЧ відпалу.

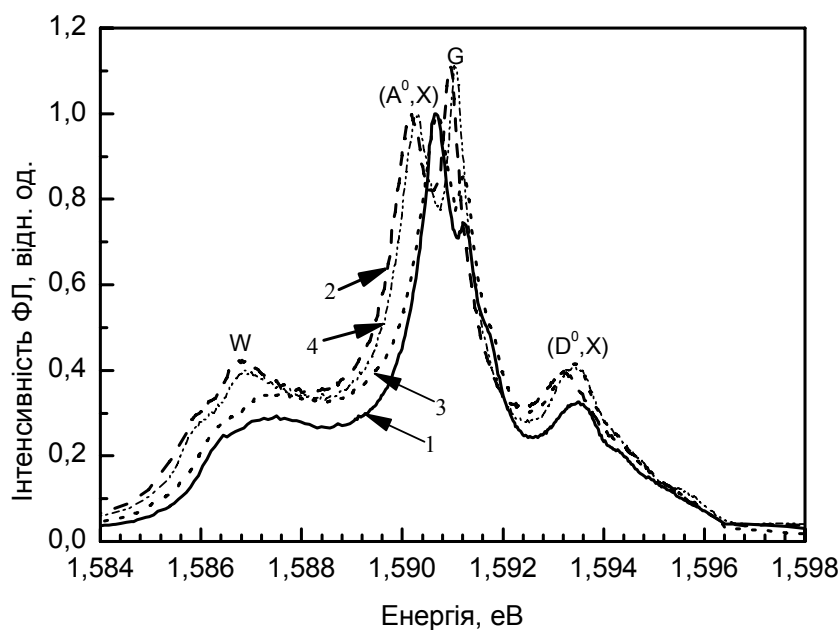


Рис. 1. Спектри ФЛ при $T = 5$ К вихідного CdTe:Cl з $N_{Cl} = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (1) та після НВЧ опромінювання протягом 10 с (2), 30 с (3), 180 с (4) [35].

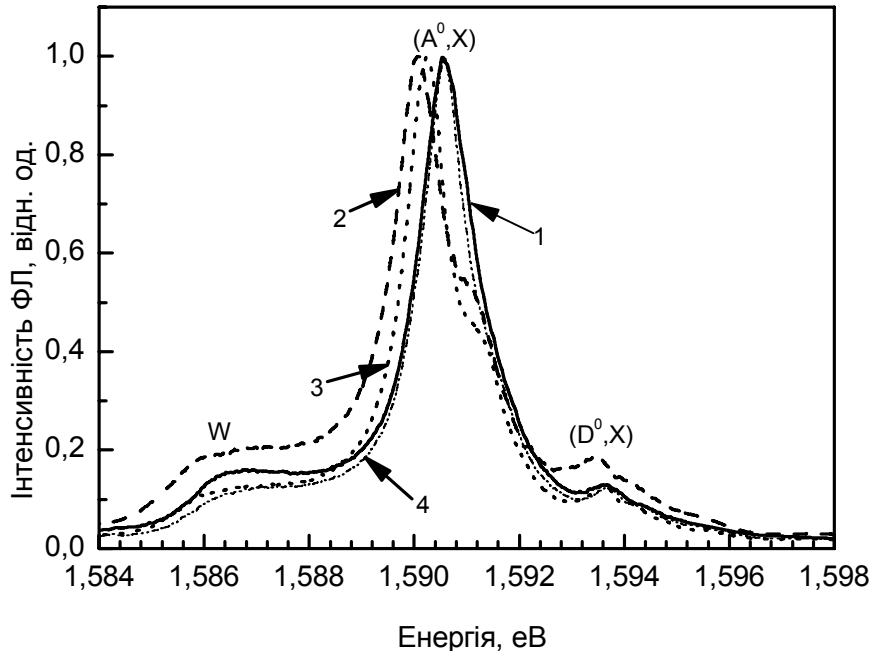


Рис. 2. Спектри ФЛ при $T = 5$ К вихідного CdTe:Cl $N_{Cl} = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (1) та після НВЧ опромінювання протягом 10 с (2), 30 с (3), 180 с (4) [35].

На рис. 3 наведено залежності інтегральної інтенсивності ФЛ екситонних смуг досліджуваних зразків від дози НВЧ опромінювання, отримані в [35]. Характерним для обох зразків CdTe:Cl є спадання інтенсивності ФЛ при мінімальних дозах НВЧ опромінювання ($t = 10$ с), тобто при малих дозах НВЧ опромінювання ефект поліпшення структурних характеристик CdTe:Cl не спостерігався. Гасіння ФЛ може означати, що при малих експозиціях НВЧ опромінювання генеруються нові безвипромінювальні центри рекомбінації, за участі яких, головним чином, відбувається рекомбінація нерівноважних носіїв заряду. При обробці 30 с істотно зростає інтегральна інтенсивність екситонних ліній ФЛ [35], при цьому для зразка з більшою концентрацією більше, ніж для зразка з $N_{Cl} = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Подальше збільшення експозиції НВЧ опромінювання до $t = 180$ с різко зменшує інтенсивність ФЛ екситонних смуг у першому зразку і практично не змінює її для другого.

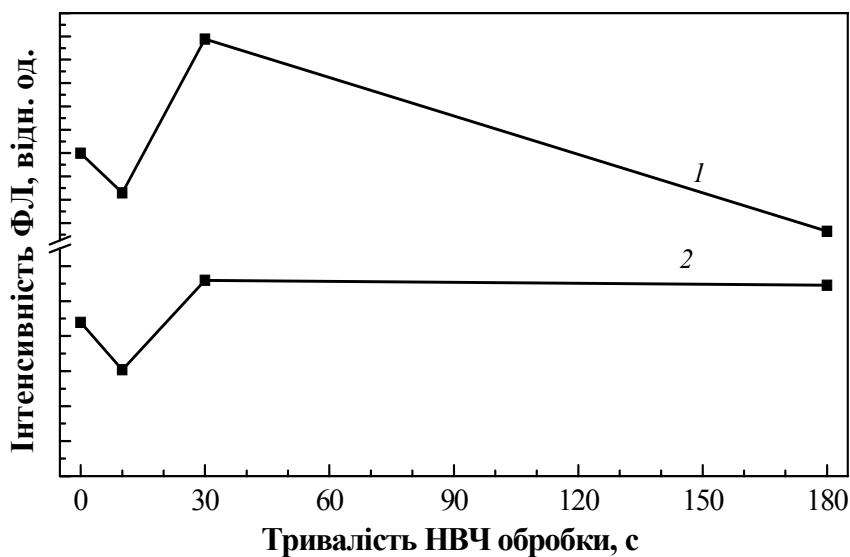


Рис. 3. Залежність інтегральної інтенсивності екситонних смуг ФЛ монокристалів CdTe:Cl з $N_{Cl} = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (1) та $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (2) від тривалості НВЧ опромінювання [35].

Отримані в [35] результати, перш за все, свідчать про те, що величина і характер впливу НВЧ опромінювання на трансформацію структурно-домішкових центрів у напівпровідникових матеріалах визначаються вихідним станом їх дефектності, а також концентрацією і типом наявних домішок, що відзначалося в роботі [36]. Що стосується дозової залежності інтенсивності ФЛ, то можна констатувати, що ефект поліпшення якості матеріалу досягається при певних оптимальних дозах НВЧ опромінювання (у разі в експерименті [35] при $t = 30$ с). Імовірним механізмом, відповідальним за спостережувані зміни, автори [35] вважають гетерування безвипромінювальних центрів (як вихідних, так і генерованих при мінімальних дозах НВЧ опромінювання) в областях стоків: межі поділу матриці напівпровідника з мікрвоклученнями або шар поблизу поверхні напівпровідника. При експозиціях НВЧ опромінювання, що перевищують оптимальні, відбувається генерація нових центрів, які формують новий канал безвипромінювальної рекомбінації.

Особливістю роботи [35] є те, що авторами було виявлено зміщення піка ФЛ, зумовлене зв'язаними екситонами в CdTe:Cl. Хоча зміщення порівняно мале ($\sim 0,5$ меВ), але воно надійно фіксується і безумовно свідчить про певні процеси, що протікають у напівпровіднику в результаті НВЧ опромінювання. Як і у випадку залежностей інтенсивності від енергії, дозові залежності зсуву енергетичного положення екситонних ліній ФЛ суттєво відрізняються для зразків з різною концентрацією хлору (рис. 4, 5). При мінімальних дозах НВЧ опромінювання зміщення екситонних ліній ФЛ у низькоенергетичну область максимальне для обох зразків, у той час як більша доза НВЧ опромінювання по-різному впливає на досліджувані залежності.

Автори [35] вважають, що величина зміщення тим більша, чим менша інтенсивність крайової ФЛ (рис. 6). Дійсно, крайова ФЛ телуриду кадмію, як відомо, складається з двох смуг: (e-A) і (D-A), де акцепторами є ізольовані вакансії кадмію. Зменшення крайової ФЛ свідчить про зменшення концентрації V_{Cd} у процесі НВЧ опромінювання. Таке зменшення може відбуватися внаслідок створення комплексів V_{Cd} з Cl_{Te} . Останні, як зазначалося вище, активізуються в процесі НВЧ опромінювання (про що свідчить зростання ліній (D^0 , X) і W). Наведені міркування свідчать про те, що акцепторні центри V_{Cd} , взаємодіючи з відповідними акцепторними центрами, на яких зв'язуються екситони (W, (A^0 , X), G), зміщують їх у високоенергетичну область. Тобто у вихідному неопромінену зразку встановлюється певний енергетичний стан акцепторів, на яких зв'язуються екситони, що піддаються впливу ізольованих акцепторних центрів V_{Cd} внаслідок кулонівської взаємодії, яка, як відомо, зміщує енергетичні положення відповідних центрів у високоенергетичну область. Зменшення концентрації V_{Cd} , що спостерігається внаслідок НВЧ опромінювання, призводить до зменшення кулонівської взаємодії і відповідного зміщення акцепторних рівнів у низькоенергетичну область. Зауважимо також, що зменшення величини кулонівської взаємодії акцепторних центрів може відбуватися внаслідок екранування зазначеної взаємодії зарядженими центрами, які можуть створюватися при низьких дозах НВЧ опромінювання.

Важливі дані щодо еволюції дефектної підсистеми сульфїду кадмію при мікрохвильовій обробці на частоті 2,45 ГГц було отримано в [13, 37, 38]. Авторами [13] були вибрані спеціально нелеговані кристали CdS двох типів: пластинчасті з товщинами ~ 100 мкм із природними поверхнями, вирощені синтезом з газової фази, і вирізані з об'ємних кристалів, вирощених з газової фази методом "вільного росту", з товщинами 0,5–5,0 мм.

На рис. 7 показано спектри люмінесценції кристала CdS першої групи до та після мікрохвильової обробки [13]. Видно, що НВЧ опромінювання протягом 5 с призводило до суттєвих змін у спектрах ФЛ. В цілому, інтенсивність люмінесценції після опромінювання зростає, смуги звужуються, що свідчить про послаблення каналу безвипромінювальної рекомбінації, впорядкування кристалічної ґратки і, як наслідок цих процесів, про гетеруюючу дію НВЧ опромінювання.

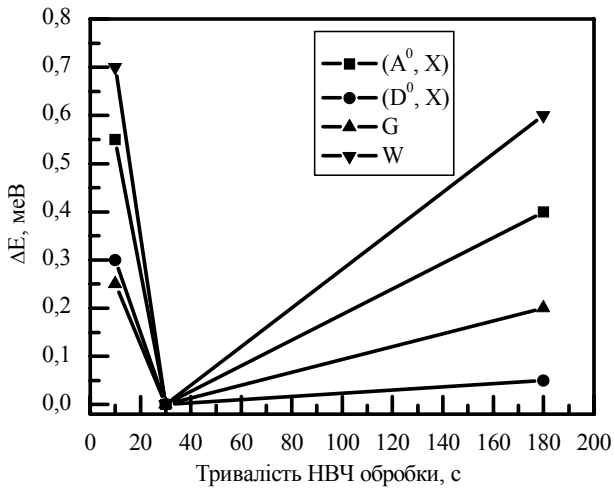


Рис. 4. Енергетичне зміщення ліній (ΔE) ФЛ при $T = 5$ К монокристалів CdTe:Cl, $N_{Cl} = 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ після НВЧ обробки тривалістю 10, 30, 180 с [35].

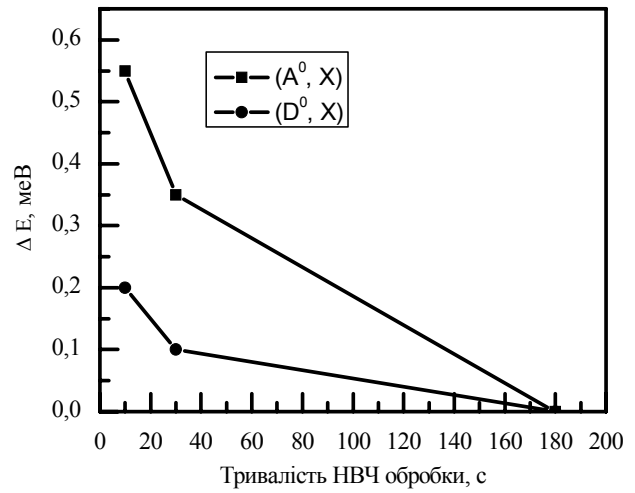


Рис. 5. Енергетичне зміщення ліній (ΔE) ФЛ при $T = 5$ К монокристалів CdTe:Cl $N_{Cl} = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ після НВЧ обробки тривалістю 10, 30, 180 с [35].

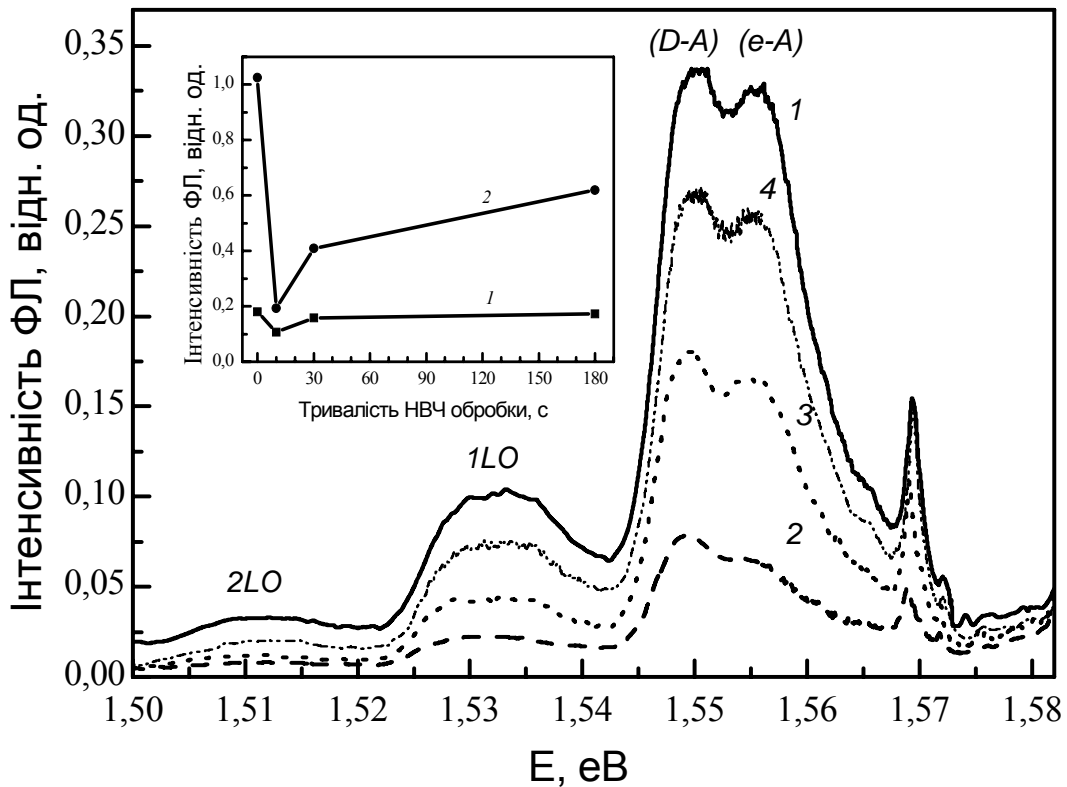


Рис. 6. Спектри крайової ФЛ CdTe:Cl $N_{Cl} = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ до (1) і після НВЧ обробки тривалістю 10 (2), 30 (3), 180 с (4). На вставці – залежності інтегральної інтенсивності крайової ФЛ від тривалості НВЧ опромінювання CdTe з $N_{Cl} = 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (1) і $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (2) [35].

У вихідному стані присутні смуги ФЛ: оранжева $h\nu = 1,97$ еВ, що утворена донорно-акцепторною парою $[V_{Cd}^- + Cd_i^+]$ або $[Cu_{Cd}^- + Cd_i^+]$, ІЧ-1 $h\nu = 1,29$ еВ, яку, за даними більшості авторів, утворює ізольований акцептор $[Cu_{Cd}^-]$ або V_{Cd} , та ІЧ-2 $h\nu = 0,80-0,71$ еВ. “Червоних” центрів випромінювальної рекомбінації, які зазвичай присутні в кристалах CdS до опромінювання, не спостерігалось [13].

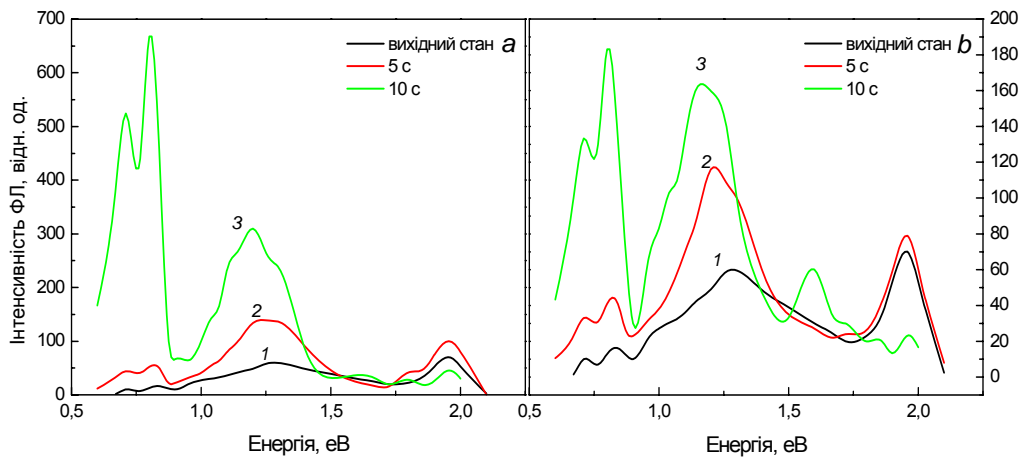


Рис. 7. Спектри фотолумінесценції ($T = 77$ К) кристалів CdS першої групи (a – сторона 1, b – сторона 2). Вихідний стан (криві 1), тривалість експозиції опромінювання 5 с (криві 2), 15 с (криві 3) [13].

Як видно з рис. 7, інтенсивність усіх спостережуваних спектральних ліній після мікрохвильової обробки протягом 5 с зростає в однакову кількість разів. Це стосується як сторони 1, так і сторони 2. На думку авторів [13], така обробка призвела до зменшення каналу безвипромінювальної рекомбінації.

Після магнетронного опромінювання тривалістю 15 с спостерігалось збільшення інтенсивності ПЧ-1 та ПЧ-2 смуг та зменшення інтенсивності оранжевої смуги для сторони 1 (рис. 7а). Що стосується сторони 2 (рис. 7б), то тут спостерігаються аналогічні зміни ПЧ та оранжевої смуг при появі смуги з $h\nu_{\max} = 1,6$ еВ. Частотне положення усіх максимумів ФЛ залишається незмінним, окрім ПЧ-1 смуги. Її пік зсувався у низькоенергетичну область: від $h\nu = 1,29$ еВ до $1,20$ еВ [13].

Спостережуване в [13] зменшення інтенсивності оранжевої смуги під дією НВЧ опромінювання може бути пов'язане з розпадом комплексних центрів $[\text{Cu}_{\text{Cd}}^- + \text{Cd}_i^+]$, який може супроводжуватись утворенням комплексів, що зумовлюють довгохвильову червону смугу (центрами червоної смуги є комплекси, що включають V_S у випадку короткохвильової смуги і $[(\text{Cu}_{\text{Cd}})^- + D_{\text{III, VIII}}^+]^0$ у випадку довгохвильової червоної смуги). В результаті такого розпаду залишаються Cd_i , який не є центром світіння у CdS.

У напівпровідникових кристалах CdS другої групи у вихідному стані були присутні лише одна ПЧ-1 смуга з $h\nu = 1,0$ еВ (рис. 8а) або смуги – червона з $h\nu = 1,6$ еВ, ПЧ-1 з $h\nu = 1,2$ еВ та ПЧ-2 з $h\nu = 0,8$ еВ (рис. 8б). Після тривалості опромінювання 5 с відбувається збільшення інтенсивності усіх смуг ФЛ, які спостерігаються, при незмінному частотному положенні їх максимумів. Мікрохвильове опромінювання протягом 15 с призводить до таких змін: інтенсивності червоної та ПЧ-2 смуг дещо зросли, а для ПЧ-1 смуги ця величина залишилась незмінною, частотне положення усіх максимумів залишилось незмінним (рис. 8).

Зміни інтенсивностей у спектрах ФЛ внаслідок нетривалих НВЧ обробок (5 с) автори [13], як і при нетривалому опромінюванні CdTe [35], пояснюють НВЧ стимулюванням процесів гетерування дефектів і домішок, що впливають на рекомбінаційні процеси. Адже відомо [39], що для здійснення цього процесу потрібні достатньо високі температури. У нашому випадку, коли досліджуються приповерхневі області, такими центрами є вільні грані кристалів і/або дислокації. Наступним фактором, що впливає на стимульований перебіг дифузійних процесів, автори [13] називають виникнення локальних з малими часами релаксації теплових джерел, зумовлене мікрохвильовою обробкою, в областях з діелектричними властивостями, відмінними від властивостей основного матеріалу. Все це створює додаткові рушійні сили для потоку домішок і дефектів на центри гетерування, послаблюючи канал безвипромінювальної рекомбінації.

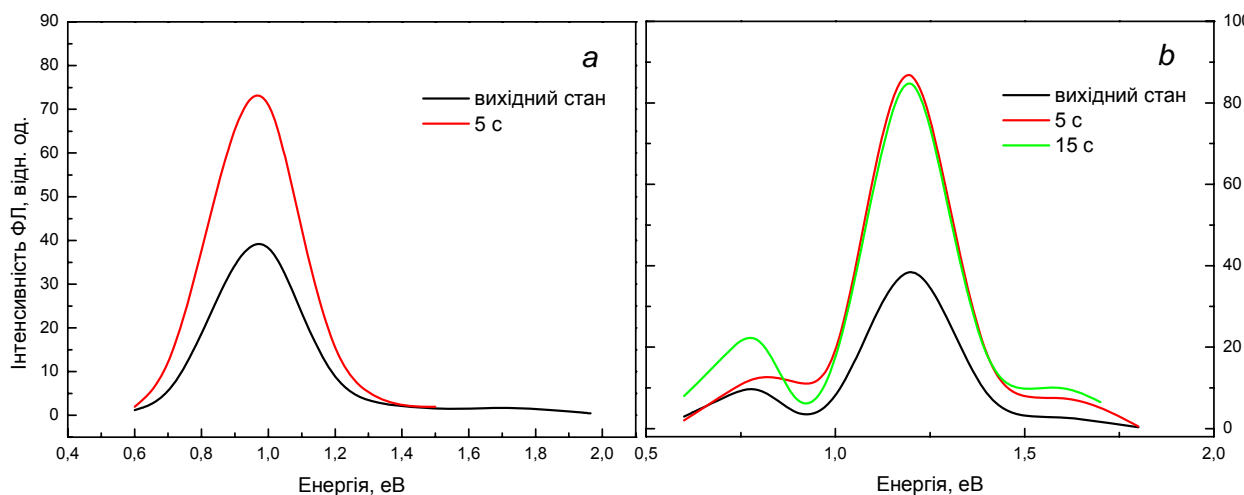


Рис. 8. Спектри ФЛ ($T = 77$ К) двох різних кристалів CdS пластинчатого типу (a – сторона 1, b – сторона 2). Вихідний стан (криві 1), час експозиції опромінювання 5 с (криві 2), 15 с (криві 3) [13].

Таким чином, вплив НВЧ опромінювання на напівпровідникові кристали CdS за результатами [13] призводить переважно до зростання усіх спостережуваних смуг люмінесценції (винятком становить особлива поведінка „оранжевих” центрів випромінювальної рекомбінації). ПЧ-1 смуга ФЛ під дією НВЧ обробки зсувається у низькоенергетичну область, а якщо у вихідному спектрі зразка вже була присутня смуга з $h\nu = 1,2$ eV, то після мікрохвильового опромінювання її інтенсивність підвищувалась.

3. Огляд запропонованих фізичних механізмів та моделей взаємодії мікрохвильового випромінювання з напівпровідниками $A^{III}B^{VI}$

НВЧ індуковані модифікації дефектної структури кремнію та напівпровідникових сполук $A^{III}B^V$ та інших матеріалів, очевидно, сприятимуть розумінню процесів перетворення мікроструктури сполук $A^{III}B^{VI}$. І явища при таких взаємодіях повинні мати спільні ознаки. У першу чергу, зупинимось на традиційному тепловому розігріванні матеріалу внаслідок мікрохвильового опромінювання.

Термічні ефекти. У відомих до теперішнього часу експериментальних роботах показано, що вплив НВЧ випромінювання може призводити до зміни фізичних властивостей об’ємних та просторово-неоднорідних структур на основі напівпровідників аж до повної деградації їх електрофізичних параметрів [40-42].

У роботі [6] ці трансформації пов’язували з такими НВЧ індукованими ефектами:

- інтердифузія між металевим шаром і напівпровідником,
- розігрівання носіїв заряду полем електромагнітної хвилі,
- трансформація глибоких енергетичних рівнів у напівпровідниках,
- електричний і тепловий пробій у напівпровідниках.

Одним з найважливіших технологічних процесів, які використовуються при виробництві приладів мікроелектроніки, є процес дифузії. Хоча процеси дифузії у напівпровідниках відбуваються при різних зовнішніх впливах (бомбардування іонами та електронами, опромінювання нейтронами та електромагнітним випромінюванням), найбільше поширення в технології одержали методи надшвидкого високотемпературного відпалу у печі або з використанням спалаху когерентного або некогерентного світла. Ці методи мають деякі принципові обмеження: велика теплова інерція, обмеження за площею і глибиною впливу, мала термічна стійкість матеріалів і складність досягнення високих температур, необхідних для проведення дифузії. В останні роки як альтернатива дифузійним технологіям

пропонується високошвидкісний мікрохвильовий відпал, характерною рисою якого є те, що процеси переміщення домішок і дефектів відбуваються за відсутності радіаційних ушкоджень, а нагрівання відбувається за рахунок поглинання мікрохвильового випромінювання в об'ємі опромінених об'єктів.

Однак дифузійні процеси, стимульовані мікрохвильовою обробкою, проявляють низку специфічних особливостей, що затруднює кількісний опис масоперенесення в напівпровідниках і структурах на їх основі. Зокрема, трансформацію попередньо створеного профілю легування під дією супутніх НВЧ прогріванню факторів, сегрегацію домішки у приповерхневих шарах напівпровідникового матеріалу, ефекти атомного змішування на межах поділу фаз. Дотепер всі ці питання лише коротко висвітлювалися в літературі, чого не можна сказати про використання НВЧ випромінювання в технологічних цілях.

Низькотемпературний НВЧ відпал напівпровідникових структур, які містять області, сформовані іонним легуванням, було запропоновано в [43]. На можливість використання електромагнітного випромінювання мілісекундної тривалості для усунення радіаційних ушкоджень і активації домішок після іонного легування вказано в [44]. Отримані раніше результати досліджень Si [7, 40, 43-45, 46, 47], GaAs [48-51] свідчать про досить ефективну взаємодію НВЧ випромінювання з напівпровідником, в основі якого, очевидно, лежать декілька механізмів поглинання НВЧ випромінювання. До них можна віднести втрати на прискорення вільних носіїв струму електричним полем з наступною дисипацією надлишкової енергії внаслідок електрон-фононої взаємодії [49], багатофононне поглинання потужного НВЧ випромінювання [50], а також діелектричні втрати в місцях флуктуації діелектричної проникності (скупчення дефектів, неоднорідності структури та інше). З цими факторами може бути пов'язане спостережуване розігрівання кристалів.

У [52] вивчалися дифузійні процеси в багатошаровій просторово-неоднорідній структурі Au/Pt/Cr/Pt/GaAs, підданій НВЧ відпалу (потужне НВЧ випромінювання $P \approx 10$ кВт/см²). Було виявлено такі відмінності у дифузійних перерозподілах атомів на міжфазових межах метал-напівпровідник у порівнянні з термовідпалом при близьких температурно-часових режимах:

- наявність певної послідовності інтерметалічних фаз і пов'язаних з ними шарової структури міжфазової межі контакту метал-напівпровідник;
- дифузійні переміщення атомів металу та компонент напівпровідника не залежать від їхньої природи;
- хімічні реакції Pt з As протікають значно інтенсивніше, ніж при термічному відпалі.

Експериментально виявлені особливості міжфазових взаємодій при НВЧ обробці були асоційовані з виникненням «внутрішніх» градієнтів температур, причиною яких є перегрів локальних неоднорідних ділянок на міжфазовій межі при НВЧ відпалі.

Як впливає з наведених результатів досліджень, для остаточного висновку про механізми впливу мікрохвильового відпалу на дифузійні процеси в напівпровідниках при НВЧ опромінюванні потрібні подальші дослідження. На їх необхідність указує суперечливий характер отриманих експериментальних результатів, а також необхідність роздільного врахування внесків термічних і атермічних факторів впливу електромагнітного випромінювання на ці процеси.

У [11], досліджуючи вплив мікрохвильового випромінювання з частотою 9,4 ГГц на кристали CdS та ZnS при потужності імпульсів 10⁴ Вт, тривалості 2,5 мкс та частотою повторення 400 Гц і середньою потужністю 10 Вт, автори спостерігали зворотні зміни у спектрах фотоструму. Таку поведінку спектрів, в залежності від дози опромінювання, автори пов'язують із стимульованим рухом дислокацій, який супроводжується тунельною іонізацією глибоких центрів та зворотною трансформацією дефектів.

У [41], використовуючи потужне гіротронне випромінювання, автори показали, що стимульована таким впливом зміна часу життя τ_e має місце й у кристалах Cd_xHg_{1-x}Te

($x = 0,21-0,24$). Причому в залежності від вихідного стану зразка може відбуватися як збільшення, так і зменшення τ_e .

Як можливі механізми впливу НВЧ обробки на дефектну структуру було запропоновано неоднорідний розігрів зразка і пов'язаний з ним виникаючий нестационарний градієнт пружних напружень, а також відхилення електронної підсистеми напівпровідника від термічної рівноваги за рахунок розігріву електронного газу [41].

Природним буде припустити, що механізм, який забезпечує незворотні зміни у спектрі домішково-дефектних станів, пов'язаний з домінуючим типом діелектричних втрат при високочастотній обробці. У змінному електричному полі діелектричні втрати відмінні від нуля, тобто зразок нагрівається, якщо між поляризацією речовини і напруженістю поля виникає різниця фаз, умовою якої є $f \leq \tau$, де τ – час встановлення поляризації.

У загальному випадку тепловиділення, яке пов'язане з опромінюванням, відбувається як за рахунок електропровідності:

$$P = \sigma E^2, \quad (1)$$

де σ – питома електропровідність, E – напруженість електричного поля, так і за рахунок інших механізмів діелектричних втрат:

$$P_d = 0,556 \cdot 10^{-12} \varepsilon'' E^2 f, \quad (2)$$

де ε'' – уявна частина діелектричної проникності, f – частота електричного поля.

Оскільки спостережувані зміни у спектрах ФЛ, викликані мікрохвильовою обробкою, мають якісно подібний характер як у низькоомному CdS, так і у високоомному матеріалі, скоріш за все, втрати, зумовлені наскрізною електропровідністю, не відіграють суттєвої ролі. Достатньо очевидно, що цей тип втрат може відігравати визначну роль при нижчих частотах і підвищених температурах, що впливає з виразу для тангенса діелектричних втрат [1]:

$$\operatorname{tg} \delta = \beta \frac{4\pi}{\omega \varepsilon} e^{-\frac{u}{kT}}, \quad (3)$$

де u – енергія активації процесу електропровідності.

У [53] було показано, що для нагрівання діелектрика масою M на ΔT градусів потрібна вихідна потужність

$$P = 4,186 M c \Delta T. \quad (4)$$

При отриманні даного виразу припускали, що електричне поле у всьому об'ємі однорідне, не враховували згасання і відбивання електромагнітної хвилі, тобто рівняння має наближений характер [53]. Можна оцінити порядок потужності, потрібної для нагрівання CdS і CdTe до

температури 200 °C (для розрахунків використовували значення $c_{\text{CdS}} \cong 43,72 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$,

$c_{\text{CdTe}} \cong 50,20 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ [54]). Для маси зразка ~20 г ця величина становить ~5 кВт у випадку

CdS та ~3,3 кВт у випадку CdTe.

Цілком можливо, що реальна потужність може бути і нижчою за розраховані значення і достовірною інформацією будуть порівняльні експерименти з НВЧ і класичного термічного відпалу. Такі дослідження було проведено в [13]. На рис. 9 показано спектри ФЛ вихідного та після термічного відпалу зразка CdS, вихідний стан якого був схожий із станом зразків, які піддавались мікрохвильовій обробці [13].

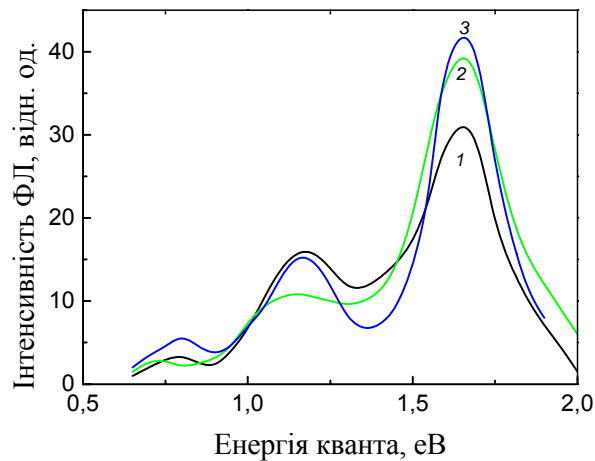


Рис. 9. Спектри люмінесценції вихідного (1) та підданого відпалу кристала CdS протягом 10 хв при 200 °C (2), 400 °C (3) [13].

Дійсно, порівнюючи рис. 7 і 8 з рис. 9, можна побачити, що збільшення інтенсивності ІЧ-2 смуги спостерігалось тільки при НВЧ обробці кристалів CdS. Крім того, при термічній обробці спостерігалось зменшення, а потім збільшення кількості центрів ІЧ-1 люмінесценції (1,2 eV). Аналогічна перебудова інфрачервоних центрів (1,27 eV) спостерігалась у [55] при термічному відпалі зразків CdS:Cu при 60–150 °C.

Виходячи з наведених результатів [11-13, 37, 38, 55], можна зробити висновок про відсутність повної відповідності НВЧ впливу термічному відпалу. Механізм втрат, зумовлений наскрізною електропровідністю, не відіграє помітної ролі в сумарних діелектричних втратах при кімнатній температурі і частоті електромагнітної хвилі $f = 2,45$ ГГц. Слід відмітити, що в ряді випадків втрати провідності в CdS можуть супроводжувати інші види діелектричних втрат, як це спостерігалось в [56, 57].

Зміщення електронів та іонів під дією електричного поля відбувається досить швидко (за відрізки часу 10^{-15} – 10^{-13} с). Тому ці види поляризації встигають повністю встановитися за час, набагато менший за півперіод електромагнітної хвилі і, отже, при НВЧ опромінюванні не виникають діелектричні втрати, зумовлені пружними видами поляризації. Ці швидко протікаючі процеси поляризації викликають поглинання енергії електричного поля при частотах інфрачервоного і ультразвукового діапазонів, коли частоти власних коливань іонів і електронів збігаються з частотою електричного поля.

Різні види поляризації, пов'язані з тепловим рухом іонів та електронів, встановлюються значно повільніше і можуть бути джерелом діелектричних втрат в досліджуваному діапазоні радіотехнічних частот. Одним із джерел таких втрат можуть бути слабкозв'язані заряджені частинки (власні іони, групи іонів, іони домішок, електрони, асоційовані з дефектами). Цей вид втрат охоплює, як правило, достатньо широку область радіочастот, що пояснюється існуванням набору «релаксаторів», пов'язаних з різною фізичною природою таких дефектів.

Враховуючи малу енергію, яку має квант НВЧ випромінювання, у першу чергу слід розглядати релаксаційні втрати з малими енергіями активації. Зазвичай, це втрати зумовлені перестрибуванням зв'язаних іонів із одного міжвузля в інше або перестрибуванням іонів поблизу структурних дефектів. Електричне поле хвилі в цьому випадку може зменшувати потенціальний бар'єр, який перешкоджає переміщенню слабкозв'язаних іонів. Однак малоімовірним є те, що цей процес суттєво впливав би на спектр ФЛ. Більш суттєві зміни спостерігаються при зміні зарядового стану електрично активних домішок в CdS і CdTe. На таку можливість при НВЧ опромінюванні вказують і дані досліджень [12, 58].

Важливим фактором для проявлення вищевідмічених особливостей, зумовлених НВЧ опромінюванням у сполуках $A^{II}B^{VI}$, є наявність неоднорідностей у цьому матеріалі, пов'язаних з низькоомними включеннями. На неоднорідностях такого типу відбувається ефективно розсіювання енергії електромагнітної хвилі.

При опромінюванні такого неоднорідного матеріалу електрони та іони провідних включень переміщуються в електричному полі в межах кожного включення, яке таким чином стає подібним до величезної поляризованої молекули. В граничних шарах може бути накопичений заряд іонів, які рухаються, що і зумовлює ефект міграційної поляризації, тобто в цьому випадку високочастотне випромінювання сприяє посиленню процесів міграції заряджених дефектів у кристалічній ґратці. Дійсно, явища такого типу спостерігались в [59].

У теперішній час відсутні дані про природу діелектричних втрат при НВЧ опромінюванні кристалів $A^{II}B^{VI}$, тому викладені вище міркування щодо модифікації локальних центрів випромінювальної рекомбінації мають гіпотетичний характер. Проте відмінності в спектрах ФЛ до і після мікрохвильової обробки для цих сполук дають підґрунтя зробити висновок про те, що в діапазоні НВЧ хвиль проявляються релаксаційні процеси, які визначаються вихідною мікроструктурою.

У той же час саме загальне зіставлення спектрів ФЛ різних кристалів CdS і CdTe показує, що спільного у змінах під дією мікрохвильової обробки більше, ніж відмінностей (ріст інтенсивності смуг, зменшення їх півширини, збереження положення максимуму). Все це, скоріш за все, можна пов'язати із структурним упорядкуванням, яке викликане дією НВЧ обробки, оскільки вимірювання ФЛ відбувається у приповерхневому шарі кристала, який містить високу концентрацію структурних дефектів і дислокацій, що впливають на ступінь структурної однорідності матеріалу.

Якщо розглянути вище види поляризації зумовлені у більшості випадків досить малими переміщеннями зв'язаних частинок (пружні зміщення, перестрибування та інше), то у випадку міграційної поляризації мова йде про зміщення носіїв заряду (електронів, іонів) на макроскопічні відстані. Однак слід мати на увазі, що наявність термопружних напружень у приповерхневих шарах може помітно знижувати ефект від дії цього виду діелектричних втрат, що може в кінцевому випадку вплинути на стимульований мікрохвильовою обробкою дефектно-домішковий склад приповерхневих шарів напівпровідника.

Спостережувані зміни випромінювальної рекомбінації CdS, як і у випадку CdTe, не можуть бути пояснені термічним відпалом, оскільки спектри не містять характерних для цього змін [55, 60]. У випадку CdS тільки тривале опромінювання протягом 10 хв містить деякі схожі риси – зростання червоної та ІЧ-1 смуг. Тому очевидно, що взаємодія НВЧ випромінювання з напівпровідниковим матеріалом при нетривалих обробках візначається нетепловими факторами, в той час як при достатньо тривалих режимах мікрохвильового опромінювання теплова складова є визначальною.

Проведені нами оцінки можливого локального температурного нагрівання за рахунок неоднорідностей підтверджують малість теплової складової в механізмі перетворення НВЧ енергії. У припущенні, що центрами дисипації енергії НВЧ хвилі є області з підвищеним вмістом дефектів і домішок, для включення сферичної форми максимальну температуру нагрівання можна розрахувати з рівняння [61]

$$T_{\max} = T_0 + \frac{P_T R^2}{3k}, \quad (5)$$

де T_0 – температура на межі поділу напівпровідник–включення, P_T – густина потужності тепла, яке виділяється в області включення при поглинанні НВЧ енергії, k – коефіцієнт теплопровідності. Для $k_{\text{CdS}} = 0,20 \text{ Вт/(см}\cdot\text{К)}$, $k_{\text{CdTe}} = 0,07 \text{ Вт/(см}\cdot\text{К)}$ [62] і припущенні, що вся НВЧ енергія перетворюється в тепло без втрат, враховуючи тривалість обробки і граничний розмір включень $\sim 100 \text{ мкм}$, отримаємо $\Delta T_{\text{CdS}} \approx 9 \text{ }^\circ\text{C}$, а $\Delta T_{\text{CdTe}} \approx 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Таким чином, при малих

тривалостях обробки і невеликих потужностях опромінювання ($2,45 \text{ ГГц}$, $7,5 \text{ Вт/см}^2$, $<30 \text{ с}$) нагрівання локальної області за рахунок неоднорідностей в напівпровіднику і пов'язаних з ними виникнення градієнтів температури є незначним. Враховуючи проведені оцінки, а також зіставлення еволюції спектрів випромінювальної рекомбінації CdS і CdTe внаслідок НВЧ обробки і термічного відпалу, можна стверджувати про існування нетеплового фактора взаємодії мікрохвильового поля з напівпровідниковим матеріалом. НВЧ опромінювання навіть при малих тривалостях впливу призводить до структурного впорядкування кристалічної ґратки та істотно змінює спектр локальних дефектів CdS і CdTe.

Атермічні ефекти. Нетеплові ефекти, пов'язані із мікрохвильовою обробкою сполук $A^{II}B^{VI}$ та $A^{III}B^V$, спостерігались в об'ємних матеріалах [63-68], а також при синтезі нанокристалів $A^{II}B^{VI}$ [17, 19-21].

Авторами [65] було проаналізовано особливості перебудови дефектної структури CdTe під дією мікрохвильових обробок на частотах $2,45 \text{ ГГц}$ [66] та 24 ГГц [65] на підставі вивчення зміни фактора Хуанга-Ріса. На рис. 10 наведено спектри ФЛ зразків з різною дозою опромінювання (24 ГГц), нормовані на інтенсивність нуль-фононної донорно-акцепторної лінії. Видно, що зі збільшенням тривалості НВЧ опромінювання зразків інтенсивність ФЛ γ -смуги зменшується.

Це може свідчити про зменшення концентрації поздовжніх дефектів, на яких зв'язуються екситони у приповерхневої області кристалів під дією НВЧ випромінювання. Подібні зміни характерні для монокристалів CdTe:Cl, підданих низькотемпературному ($\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$) термічному відпалу [60]. Зміна співвідношень інтенсивностей спостережуваних фононних повторень ліній ФЛ монокристалів CdTe:Cl, очевидно, зумовлена трансформаціями донорно-акцепторних центрів під дією НВЧ обробок з можливою зміною їх концентрації і відповідно відстані між донором і акцептором. Останнє повинно призводити до відповідної зміни фактора Хуанга-Ріса.

У результаті розрахунку для кожного отриманого піка визначено фактор Хуанга-Ріса [65], що в початковому стані для γ -смуги ($S_\gamma = 0,88$) цей параметр виявився значно меншим, ніж аналогічне значення для донорно-акцепторних пар (ДАП) за участі А-центрів ($S_{\text{ДАП}} = 21,50$). При цьому S_γ практично не змінювався, а $S_{\text{ДАП}}$ ріс у діапазоні $1,50$ – $1,71$ зі збільшенням тривалості НВЧ опромінювання монокристалів CdTe:Cl.

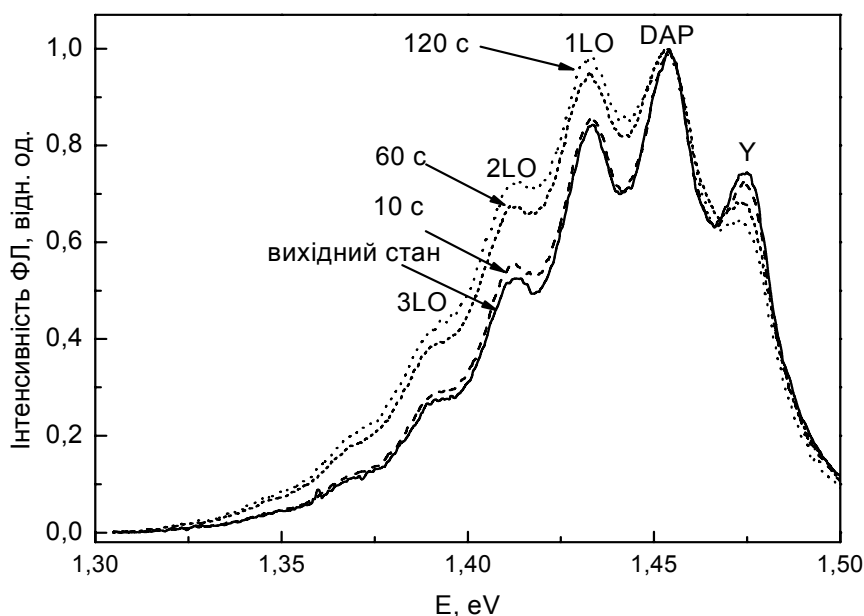


Рис. 10. Спектри ФЛ монокристалів CdTe:Cl після НВЧ опромінювання на частоті 24 ГГц [65].

Остання обставина, на думку авторів [65], може бути зумовлена збільшенням відстані між донором і акцептором та різним впливом НВЧ випромінювання на концентрацію центрів безвипромінювальної рекомбінації ДАП у приповерхневій області монокристалів CdTe:Cl. НВЧ обробка зразків при частоті 2,45 ГГц, як було показано в [66], приводила до менших значень зміни фактора Хуанга–Ріс (від 1,50 до 1,64), ніж на частоті 24 ГГц. Це свідчить про менш інтенсивні трансформації дефектних центрів на меншій частоті, оскільки питома потужність мікрохвильового випромінювання в обох випадках була однаковою (1,5 Вт/см²).

Відомо, що фактор Хуанга–Ріс відображає ступінь перекриття хвильових функцій донора і акцептора в парі і збільшення цього параметра свідчить про збільшення відстані між ними. Підтвердження цього автори [65] отримали, детально проаналізувавши спектри, на яких чітко прослідковується тенденція до такого збільшення (сміщенню піка ДАП в область менших енергій) (рис. 11).

Також авторам [66] удалось апроксимувати зміну фактора Хуанга–Ріс в залежності від тривалості НВЧ обробки на різних частотах, використовуючи рівняння виду:

$$S = S_m - A \exp\left(-\frac{t_{treat}}{B}\right) \quad (6)$$

де S_m – максимальне значення фактора Хуанга–Ріс, t_{treat} – тривалість мікрохвильової обробки, A і B – емпіричні константи. Методом найменших квадратів нам удалось апроксимувати експериментальну залежність $S(t_{treat})$ з параметрами $S_m^{(24\text{GHz})} = 1,7$, $A^{(24\text{GHz})} = 0,20$, $B^{(24\text{GHz})} = 22,92$, $S_m^{(2,45\text{GHz})} = 1,63$, $A^{(2,45\text{GHz})} = 0,13$, $B^{(2,45\text{GHz})} = 7,36$ для експериментальних даних відповідних обробок на частоті 24 і 2,45 ГГц (рис. 12).

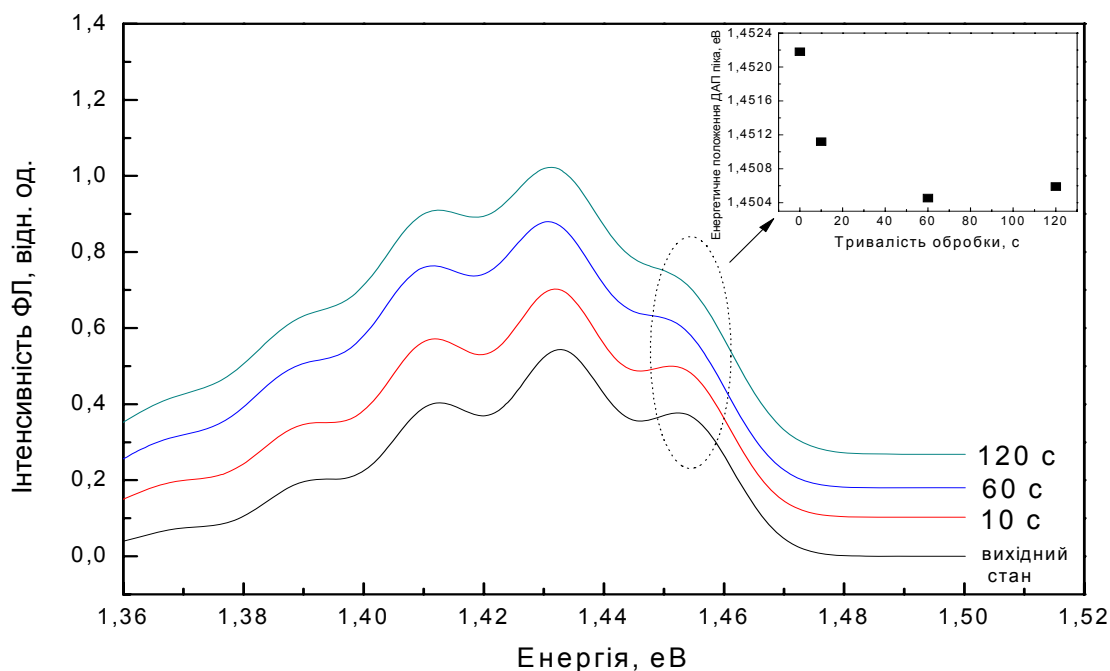


Рис. 11. Еволюція піка ДАП і його фононних повторень внаслідок НВЧ обробки. На вставці – зміна частотного положення піка ДАП ФЛ в залежності від тривалості НВЧ опромінювання [65].

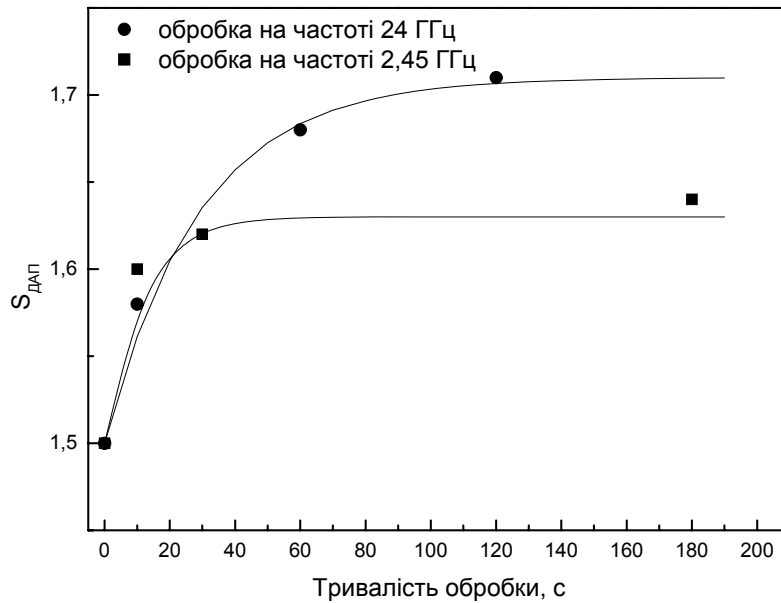


Рис. 12. Залежність фактора Хуанга–Ріс від тривалості НВЧ обробки монокристалів CdTe:Cl, з $N_{Cl} = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при частоті 2,45 ГГц [67] і 24 ГГц [65]. Точки – експеримент, лінія – апроксимація з допомогою рівняння (6).

Оскільки прямі температурні вимірювання не показали суттєвого підвищення температури, автори [65] зробили висновок про те, що теплові механізми трансформації дефектної підсистеми досліджуваних об'єктів не можуть бути домінуючими та атермічний фактор може відігравати переважаючу роль у таких випадках, як і в [9, 37]. Також в [65] отримано дані про те, що нетепловий механізм взаємодії НВЧ хвилі з напівпровідниковим матеріалом може мати резонансний характер (збільшення відстані між компонентами ДА пари і гасіння смуги ФЛ, пов'язаної з дислокаціями), що підтверджує теоретичні розрахунки, зроблені в [9].

4. ВИСНОВКИ

Таким чином, проведені дослідження впливу НВЧ опромінювання на трансформацію спектрів ФЛ сполук $A^{II}B^{VI}$ свідчать про ефективну модифікацію дефектної структури опромінюваного матеріалу. Мікрохвильова обробка нетривалої дії (≤ 5 с) не призводить до суттєвих змін у спектрах випромінювальної рекомбінації або ж послаблює канал безвипромінювальної рекомбінації, що призводить до зростання інтенсивності ФЛ. Більш тривала обробка приводить до збільшення відстані між компонентами донорно-акцепторної пари (у випадку CdTe [65, 66]) і може призвести навіть до її руйнування (у випадку CdS [13]). Результати даної роботи свідчать про те, що збільшення дози НВЧ опромінювання і частоти використовуваної хвилі підсилює спостережуваний ефект. Отримані дані є важливим результатом у розумінні процесів атермічної взаємодії напівпровідникових матеріалів з електромагнітними хвилями НВЧ діапазону та вказують на еволюцію дефектної підсистеми кристала, що залежить від частоти використовуваної хвилі, а також від початкового домішково-дефектного стану. Використовуючи випромінювання даного виду, можна змінювати структурно-дефектні стани, що утворюються безпосередньо після вирощування напівпровідникових кристалів [69], альтернативним класичним (термічний відпал, опромінювання зарядженими частинками і т.д.) обробкам чином, а також використовувати для синтезу високодисперсних нанорозмірних кристалічних структур із високими випромінювальними показниками. Оскільки енергія НВЧ імпульсів (~ 10 мкеВ для частоти 2,45 ГГц, ~ 100 мкеВ для 24 ГГц) недостатня як для нагрівання зразка в цілому, так і

для локального нагрівання в області домішкових скупчень, для пояснення спостережуваних структурних змін слід висунути таку гіпотезу. Поряд із тепловою дією НВЧ хвилі на напівпровідникові матеріали існує нетипова атермічна дія, яка особливо помітна при нетривалих обробках. При достатньо довгих і потужних мікрохвильових впливах атермічний фактор стає мало помітним. Проте на його наявність вказує те, що досягти змін у дефектній структурі напівпровідника, аналогічних термічним відпалам, вдається при значно нижчих температурах. Найперспективнішими в цьому розумінні виглядають нетеплові механізми, пов'язані із спіновим нанореактором [70] і резонансними взаємодіями [9, 64].

R.A. Red'ko, N.D. Vakhnyak, O.P. Lotsko, G.V. Milenin, V.V. Milenin, S.M. Redko

INFLUENCE OF MICROWAVE RADIATION TREATMENT ON PHOTOLUMINESCENT PROPERTIES OF II-VI COMPOUNDS (REVIEW)

The state of the problem of microwave frequency treatment of II-VI compounds has been analyzed. The factors of microwave interactions of electromagnetic radiation with semiconductor materials and features of induced transformations of their spectra of radiative recombination have been ascertained. Estimations of thermal and nonthermal energy transformations for this kind of interaction and possible physical mechanisms of microwave effects on II-VI compounds have been adduced.

Keywords: microwave radiation treatment, photoluminescence, cadmium telluride, cadmium sulfide, nonthermal interaction.

1. Пюшнер Г. *Нагрев энергией сверхвысоких частот*. М.: Энергия, 1968.
2. D. Michael P. Mingos, Microwave syntheses of inorganic materials. *Advanced Materials*. 1993. **5**. No 11. P. 857-859.
3. Caddick S. Microwave assisted organic reactions. *Tetrahedron*. 1995. **51**, N 38. P. 10403–10432.
4. Whittaker A.G., Mingos D.M.P. Microwave-assisted solid-state reactions involving metal powders. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1995. **12**. P. 2073–2079.
5. Whittaker A.G., Mingos D.M.P. Microwave-assisted solid-state reactions involving metal powders. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1992. **18**. P. 2751–2752.
6. Антитин В.В., Годовицын В.А., Громов Д.В., Кожевников А.С., Раваев А.А. Влияние мощных импульсных микроволновых полей на полупроводниковые приборы и интегральные микросхемы. *Зарубеж. радиоэлектроника*. 1995. №1. С. 37–53.
7. Пашков В.И., Перевошиков В.А., Скупов В.Д. Влияние отжига в поле СВЧ излучения на остаточную деформацию и примесный состав приповерхностных слоев кремния. *Письма в ЖТФ*. 1994. **20**, №8. С. 14–17.
8. Беляев А.А., Беляев А.Е., Ермолович И.Б., Комирченко С.М., Конакова Р.В., Ляпин В.Г., Миленин В.В., Соловьев Е.А., Шевелев М.В. Влияние сверхвысокочастотной обработки на электрофизические характеристики технически важных полупроводников и поверхностно-барьерных структур. 1998. *ЖТФ*. **68**, 12. С. 49.
9. Ермолович И.Б., Миленин Г.В., Конакова Р.В., Редько Р.А. Об особенностях модификации дефектной структуры в бинарных полупроводниках под действием микроволнового облучения. *ЖТФ*. 2007. **77**, 9. Р. 71.
10. Ермолович И.Б., Миленин В.В., Конакова Р.В., Редько Р.А. Влияние микроволнового облучения на излучательную рекомбинацию соединений A^3B^5 . *Физика и химия обработки материалов*. 2006. №5. С. 13–18.
11. Горелов Б.М. Захват электронов дислокациями в сверхвысокочастотном поле в сульфидах цинка и кадмия. *Письма в ЖТФ*. 2005. **31**, №1. С. 82–87.

12. Завертанный В.В., Завертанная Л.С., Еремка В.Д. Особенности кинетики долговременных процессов в неоднородных монокристаллах сульфида кадмия в СВЧ-поле. *Труды 6-й международной конференции «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии»*. Севастополь, Вебер, 1998. С. 162–164.
13. Ермолович И.Б., Миленин В.В., Редько Р.А., Редько С.Н. Влияние микроволнового облучения на излучательную рекомбинацию CdS. *Известия вузов. Радиоэлектроника*. 2006. 7, №8. С. 71–75.
14. Корбутяк Д.В., Мельничук С.В., Ткачук П.М. Домішково-дефектна структура CdTe:Cl – матеріалу для детекторів іонізуючого випромінювання. *УФЖ*. 1999. 44, N 6. С. 730.
15. Takanashi T., Watanabe S. Recent progress in CdTe and CdZnTe detectors. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2001. 48, N 4. P. 950–959.
16. Rodríguez-Castañeda C.A., Moreno-Romero P.M., Martínez-Alonso C., and Hailin Hu. Microwave synthesized monodisperse CdS spheres of different size and color for solar cell applications. *J. Nanomater.* 2015. Article ID 424635. 10 p.
17. Gerbec J.A., Magana D., Washington A., and Strouse G.F. Microwave-enhanced reaction rates for nanoparticle synthesis. *J. Amer. Chem. Soc.* 2005. 127, no. 45. P. 15791–15800.
18. Verma Seema, Joy P.A., Kholam Y.B., Potdar H.S., Deshpande S.B. Synthesis of nanosized MgFe₂O₄ powders by microwave hydrothermal method. *Mater. Lett.* 2004. 58, N 6, P. 1092–1095.
19. Junjie Zhu, Palchik O., Siguang Chen, Gedanken A. Microwave assisted preparation of CdSe, PbSe, and Cu_{2-x}Se nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*. 2000. 104, N 31. P. 7344–7347.
20. Патент на корисну модель № 47578. Україна. МПК H01 L 21/04 (2009.01). Спосіб виготовлення телурид-кадмієвого детектора γ та X-випромінювання. Лоцько О.П., Корбутяк Д.В., Демчина Л.А., Єрмаков В.М., Конакова Р.В., Міленін В.В., Редько Р.А. Заявка № u2009 09286. Дата подання 10.09.2009. Опубл. 10.02.2010, Бюл. №3.
21. Rustum Roy, Accelerating the kinetics of low-temperature inorganic syntheses. *J. Solid State Chem.* 1994. 111, N 1. P. 11–17.
22. Vadivel Murugan A., Sonawane R.S., Kale B.B., Apte S.K., Kulkarni Aarti V. Microwave-solvothermal synthesis of nanocrystalline cadmium sulfide. *Mater. Chem. and Phys.* 2001. 71, N 1, P. 98–102.
23. Murugan A.V., Kale B. B., Kulkarni A. V., Kunde L.B., Saaminathan V. Novel approach to control CdS morphology by simple microwave-solvothermal method. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2005. 16. P. 295.
24. Junjie Zhu, Miaogao Zhou, Jinzhong Xu, Xuehong Liao, Preparation of CdS and ZnS nanoparticles using microwave irradiation. *Mater. Lett.* 2001. 47, N 1–2. P. 25–29.
25. Rong He, Xue-feng Qian, Jie Yin, Hong-an Xi, Li-juan Bian, Zi-kang Zhu, Formation of monodispersed PVP-capped ZnS and CdS nanocrystals under microwave irradiation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects*. 2003. 220, N 1–3. P. 151–157.
26. Liang Li, Huifeng Qiana, Jicun Ren, Rapid synthesis of highly luminescent CdTe nanocrystals in the aqueous phase by microwave irradiation with controllable temperature. *Chem. Commun.* 2005. N 4. P. 528–530.
27. Duan J., Song L. & Zhan, One-pot synthesis of highly luminescent CdTe quantum dots by microwave irradiation reduction and their Hg²⁺-sensitive properties. *J. Nano Res.* 2009. 2, N 1. P. 61–68.
28. He Y., Lu H.-T., Sai L.-M., Su Y.-Y., Hu M., Fan C.-H., Huang W. and Wang L.-H. Microwave synthesis of water-dispersed CdTe/CdS/ZnS core-shell-shell quantum dots with excellent photostability and biocompatibility. *Adv. Mater.* 2008. 20. P. 3416–3421.
29. Yao He, Hao-Ting Lu, Li-Man Sai, Wen-Yong Lai, Qu-Li Fan, Lian-Hui Wang, Wei Huang. Microwave-assisted growth and characterization of water-dispersed CdTe/CdS core-shell nanocrystals with high photoluminescence. *J. Phys. Chem. B*. 2006. 110, N 27. P. 13370–13374.
30. Yao He, Li-Man Sai, Hao-Ting Lu, Mei Hu, Wen-Yong Lai, Qu-Li Fan, Lian-Hui Wang, Wei Huang, Microwave-assisted synthesis of water-dispersed CdTe nanocrystals with high luminescent efficiency and narrow size distribution. *Chem. Mater.* 2007. 19, N 3. P. 359–365.
31. He H., Sun X., Wang X., and Xu H. Synthesis of highly luminescent and biocompatible CdTe/CdS/ZnS quantum dots using microwave irradiation: a comparative study of different ligands. *Lumin.* 2014. 29. P. 837–845.
32. Washington II A.L., Strouse G.F. Microwave synthesis of CdSe and CdTe nanocrystals in nonabsorbing alkanes. *J. Am. Chem. Soc.* 2008. 130, N 28. P. 8916–8922.
33. *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*. Ed. by Satoshi Horikoshi and Nick Serpone. Berlin: Wiley-VCH, 2013.
34. Richard Hoogenboom, Ulrich S. Schubert, Frank Wiesbrock. *Microwave-assisted Polymer Synthesis*, Springer, 2016.
35. Корбутяк Д.В., Лоцько А.П., Вахняк Н.Д., Демчина Л.А., Конакова Р.В., Миленин В.В., Редько Р.А. Влияние СВЧ-облучения на фотолюминесценцию связанных экситонов в монокристаллах CdTe:Cl. *ФТП*. 2011 45, №9. С.1175–1181.
36. Єрмолович І.Б., Конакова Р.В., Міленін В.В., Охріменко О.Б., Редько Р.А. Модифікація дефектної структури SiO₂/GaAs високочастотним електромагнітним випромінюванням. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2006. 7, №4. С. 763–766.

37. Редько Р.А., Будзуляк С.И., Корбутяк Д.В. и др. Влияние СВЧ-обработок на люминесцентные свойства монокристаллов CdS и CdTe:Cl. *ФТП*. 2015. **49**, №7. С. 916–919.
38. Ермолович И.Б., Редько Р.А. Влияние кратковременного СВЧ облучения CdS кристаллов на спектр центров излучательной рекомбинации в них. *Материалы 6-й международной конференции «ВИТТ»*, Минск, 2005. С. 36–38.
39. Немцев Г.З., Пекарев А.И., Чистяков Ю.Д., Бурмистров А.Н. Геттерирование точечных дефектов в производстве полупроводниковых приборов. *Зарубежная электронная техника*. 1981. №11. С. 3–63.
40. Абдурахимов Д.Е., Вахидов Ф.Ш., Берещагин В.Л., Калинушкин В.И., Плоппа М.Г., Райзер М.Д. Изменение свойств полупроводниковых материалов в результате воздействия СВЧ-импульсов наносекундной и микросекундной длительности. *Микроэлектроника*. 1991. **20**, №1. С. 21–25.
41. Беляев А.Е., Беляев А.А., Венгер Е.Ф. и др. Влияние СВЧ-излучения на структурные, физико-химические и электрофизические свойства ряда полупроводниковых материалов и приборных структур. *Труды 6-й международной конференции «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии»*. Севастополь, Вебер, 1996. С. 71–91.
42. Болтовец Н.С., Камалов А.Б., Колядина Е.Ю., Конакова Р.В., Литвин П.М., Литвин О.С., Матвеева Л.А., Миленин В.В., Ренгевич А.Е. Релаксация внутренних механических напряжений в арсенид галлиевых приборных структурах, стимулированная микроволновой обработкой. *Письма в ЖТФ*. 2002. **28**, №4. С. 57–63.
43. Patent USA № US4303455A. Low-temperature microwave annealing of semiconductor devices. Splinter M.R., Palys R.F., Begrawaia M.M. 1980.
44. А.с. № SU880174А СССР. Способ отжига полупроводниковых пластин. Крысов Г.А., Афанасьев В.А., Трусов С.Г. 18.06.80.
45. Ржанов А.В., Герасименко Н.Н., Васильев С.В. и др. СВЧ нагрев как метод термообработки полупроводников. *Письма в ЖТФ*. 1981. **7**, №20. С. 1221–1223.
46. Абдурахимов Д.Е., Верещагин В.Л., Калинушкин В.П., Никиткин В.А., Плоппа М.Г., Райзер М.Д. Влияние импульсных СВЧ-полей на время носителей тока в кремнии. *Краткие сообщения по физике*. 1991. №6. С. 27–29.
47. Абдурахимов Д.Е., Богикашвили П.Н., Верещагин В.Л., Калинушкин В.П., Обухов А.Л., Плоппа М.Г., Райзер М.Д., Рад Э.И. Воздействие электромагнитных СВЧ-импульсов на структуру примесных неоднородностей в кристаллах кремния и характеристики полупроводниковых элементов. *Микроэлектроника*. 1992. **21**, №1. С. 82–89.
48. Быков Ю.В., Еремеев А.Г., Жаров Н.А., Плотников Н.В., Рыбаков Р.И., Дроздов М.Н., Дроздов Ю.Н., Скупов В.Д. Диффузионные процессы в полупроводниковых структурах при микроволновом отжиге. *Известия вузов. Радиофизика*. 2003. **XLVL**, №8-9. С. 836–843.
49. Гуревич Ю.Г., Машкевич О.Л. Распространение сильной СВЧ волны в полупроводниках с неравновесными фонами. *ФТТ*. 1984. **21**, №10. С. 3154–3159.
50. Subbuswamg R.R., Mills D.L. Theory of micro-wave absorption in wide-band gap insulators: the role of Hurnal phonon lifetimes. *Phys. Rev. B*. 1986. **33**, N 6. P. 4213–4220.
51. Винник Е.В., Гуров В.И., Прохорович А.В., Шевелев М.В. Использование мощного СВЧ излучения для быстрого отжига арсенида галлия. *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*. 1989. №15. С. 48–50.
52. Миленин В.В., Конакова Р.В., Статов В.А., Скляревич В.Е., Тхорик Ю.А., Филатов М.Ю., Шевелев М.В. Физико-химические процессы на границе раздела контактов Au/Pt/Cr/Pt/GaAs, подвергнутых СВЧ отжигу. *Письма в ЖТФ*. 1994. **20**, №4. С. 32–35.
53. Воробьев Е.А., Михайлов В.Ф., Харитонов А.А. *СВЧ диэлектрики в условиях высоких температур*. М.: Сов. радио, 1977.
54. Кипер Р.А. *Свойства веществ: Справочник по химии*. Хабаровск, 2013.
55. Давидюк Г.Е., Богданюк Н.С., Шаварова А.П., Федонюк А.А. Преобразование центров красной и инфракрасной люминесценции при электронном облучении и отжиге монокристаллов CdS и CdS:Cu. *ФТП*. 1997. **31**, №8. С. 1013–1016.
56. Пасынков В.В. *Материалы электронной техники*. М.: Высшая школа, 1986.
57. Тесленко В.В., Горбик П.П., Мазуренко Р.В. и др. Состояние поверхности и диэлектрические потери в дисперсном диоксиде ванадия. *Химия, физика и технология поверхности*. 1999. Вып. 3. С. 62–65.
58. Завертанная Л.С., Завертанный В.В., Еремка В.Д. Влияние СВЧ-энергии на неравновесные зарядовые состояния в сульфид-кадмиевых приемниках излучения. *Труды 6-й международной конференции «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии»*. 1998. С. 165–167.
59. Машкович М.Д. *Электрические свойства неорганических диэлектриков в диапазоне СВЧ*. М.: Сов. радио, 1969.
60. Корбутяк Д.В., Мельничук С.В., Корбут Е.В., Борисюк М.М. *Теллурид кадмия: примесно-дефектные состояния и детекторные свойства*. Киев: изд-во «Иван Федоров», 2000.

61. Ключник А.В. Влияние интенсивного СВЧ излучения на структуру морского льда. *ЖТФ*. 1992. **62**, №7. С. 99–107.
62. Ю П., Кардона М. *Основы физики полупроводников*. М.: Физматлит, 2002.
63. Заяц Н.С., Конакова Р.В., Миленин В.В., Редько Р.А., Миленин Г.В., Редько С.Н. Структурные трансформации в гомо- и гетерогенных системах на основе GaAs, обусловленные СВЧ облучением. *ЖТФ*. 2015. **85**, №3. С. 114–118.
64. Milenin G.V., Red'ko R.A. Physical mechanisms and models of the long-term transformations in radiative recombination observed in *n*-GaAs under microwave irradiation. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2016. **19**, №1. P.14–22.
65. Red'ko R.A., Budzulyak S.I., Vakhnyak N.D. et al. Effect of microwave (24 GHz) radiation treatment on impurity photoluminescence of CdTe:Cl single crystals. *J. Lumin.* 2016. **178**. P. 68-71.
66. Будзуляк С.И., Корбутяк Д.В., Лоцько А.П. и др. Особенности трансформации примесно-дефектных комплексов в CdTe:Cl под воздействием СВЧ-облучения. *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2014. №4. С. 45–49.
67. Vakhnyak N.D., Lotsko O.P., Budzulyak S.I. et al. Transformation of impurity-defect centers in single crystals CdTe:Cl under the influence of microwaves. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2017. **20**, №2. P. 250–253.
68. Будзуляк С.И., Вахняк Н.Д., Демчина Л.А. и др. Влияние СВЧ-облучения на спектры фотолюминесценции монокристаллов CdTe:Cl при $T = 2$ К. *Журнал физики и инженерии поверхности*. 2016. **1**, № 2, С. 128–134.
69. Логинов Ю.Ю., Браун П. Д., Дьюроуз Кен. *Закономерности образования структурных дефектов в полупроводниках A_2B_6* . М.: Логос, 2003.
70. Бучаченко А.Л. Магнитопластичность диамагнитных кристаллов в микроволновых полях. *ЖЭТФ*. 2007. **132**, вып 3(9), С. 673–679.

Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
45, проспект Науки, 03680 Київ, Україна
E-mail: redko.rom@gmail.com