

УДК 535.37

©1993

ПРОЯВЛЕНИЕ ВОДОРОДОСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ В КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ZnTe, ОБЛУЧЕННЫХ ПРОТОНАМИ И ОТОЖЖЕННЫХ В Н-ПЛАЗМЕ

В.И.Козловский, А.Б.Крыса

С помощью катодолюминесценции при $T = 35$ К исследована водородная пассивация оптически активных центров в монокристаллах ZnTe, облученных протонами и отожженных в Н-плазме, и обнаружены новые излучательные центры, обусловленные водородосодержащими комплексами.

Влияние примеси водорода на излучательные свойства монокристаллических веществ вызывает значительный интерес [1]. Мало информации по этому вопросу накоплено относительно соединений A^2B^6 . При исследовании низкотемпературной фотолюминесценции кристаллов ZnTe, облученных протонами с энергией 150 кэВ, была обнаружена новая линия излучения с $\lambda_{\max} = 525.2$ нм, которая была приписана излучению экситона, связанного с изоэлектронным комплексом, содержащим акцептор замещения и внедренный атом водорода [2]. Однако этот комплекс не был обнаружен при исследовании фотолюминесценции эпитаксиальных пленок ZnTe после их сухого травления в смесях CH_4 и H_2 [3]. В данной работе мы сообщаем результаты наших исследований водородной пассивации излучательных центров в монокристаллах ZnTe.

Исследовались образцы *p*-типа, вырезанные из монокристаллических слитков ZnTe, полученных методом физического переноса в атмосфере инертного газа при $T = 1130^\circ\text{C}$. Часть образцов облучалась при комнатной температуре протонами с энергиями 150 кэВ при дозах $10^{13} - 10^{15}$ см $^{-2}$. Другая часть образцов подвергалась отжигам в Н-плазме, генерируемой УВЧ разрядом в потоке очищенного молекулярного водорода при давлении 0.1 торр в откачиваемой кварцевой ампуле. Отжиги проводились при температуре $T_{\text{отж}} = 230 \div 320^\circ\text{C}$ в течение 2–4 ч. Перед облучением и отжигами образцы травились в полирующем растворе CrO_3 в HCl. Образцы исследовались с помощью катодолюминесценции при энергии электронов $E_e = 10 \div 30$ кэВ, $T = 35$ К, токе $I_e = 1$ мкА и диаметре электронного пятна на образце $d_e = 0.1 \div 1$ мм.

На рис. 1 представлены спектры катодолюминесценции исходного образца кристалла ZnTe № 377 К при $E_e = 10$ кэВ (1); образца, облученного протонами с энергией 150 кэВ и дозой 10^{13} см $^{-2}$ при $E_e = 10$ (2) и 30 кэВ (3); образца, облученного протонами, а затем отожженного в вакууме при $T = 300^\circ\text{C}$ в течение 2 ч, при $E_e = 10$ кэВ (4). На встав-

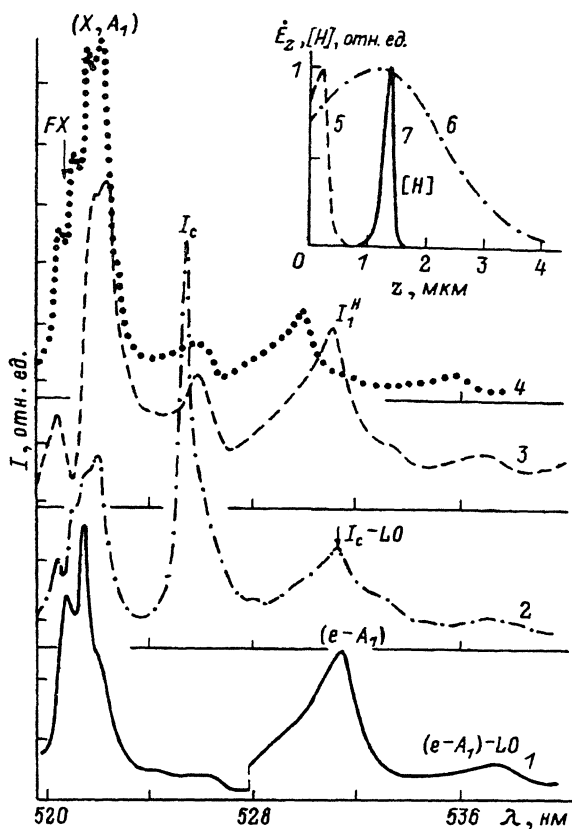


Рис. 1. Спектры катодолуминесценции монокристалла ZnTe № 377 К.

ке представлены распределение по глубине образца атомов водорода после имплантации, а также ионизационные кривые при возбуждении электронным пучком с $E_e = 10$ и 30 кэВ. Спектр исходного образца содержит искаженную собственным поглощением линию излучения свободного экситона FX ; плохо различимые линии излучения экситонов, связанных с различными акцепторами (X, A) ; ЛО-фонные повторения линий FX и (X, A) ; излучение, связанное с переходом свободный электрон-акцептор $(e-A_1)$ с фонными повторениями. Акцептор может быть образован примесным атомом замещения Li_{Zn} либо собственным дефектом V_{Zn} [4]. После облучения протонами появляется сильная линия I_c с $\lambda_{max} = 525$ нм, которая наблюдалась в [2]. Однако эта линия практически не наблюдается при $E_e = 30$ кэВ, а также отсутствует в образцах, отожженных после облучения в вакууме. Анализ изменений в спектрах с учетом вставки к рис. 1 показывает, что вывод о связи линии I_c с внедренным водородом [2] ошибочен. Действительно, концентрация водорода в области возбуждения электронами с $E_e = 10$ кэВ (характерная глубина возбуждения $z_e = 0.25$ мкм больше, чем при оптическом возбуждении в [2]) слишком мала, чтобы H был ответствен за линию I_c . Она на 3-4 порядка меньше, чем в максимуме распределения $[H]_{max} = 2.5 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$, соответствующего глубине $z_H = 1.3$ мкм [5]. С другой стороны, при $E_e = 30$ кэВ

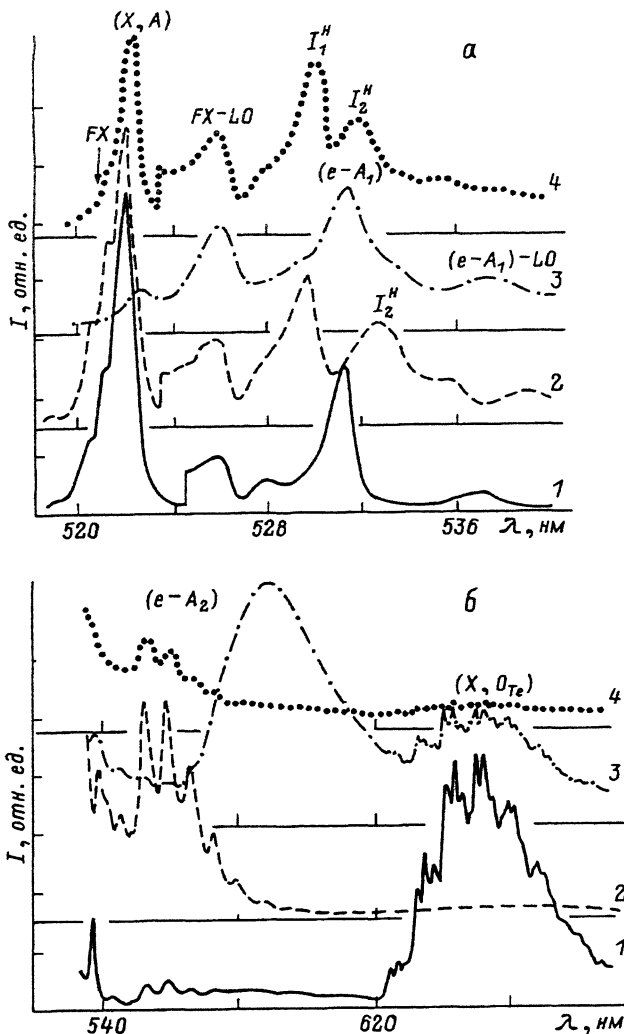


Рис. 2. Спектры катодолуминесценции монокристалла ZnTe № 218 К.

($z_e = 2.3$ мкм), когда область возбуждения охватывает область залегания водорода и [Н] практически по всей области возбуждения больше, чем при $E_e = 10$ кэВ, линия I_c отсутствует.

Кроме того, отжиг в вакууме приводит к рассасыванию внедренного водорода по объему образца и, по нашим оценкам, может привести к увеличению [Н] более чем на порядок в области возбуждения при $E_e = 10$ кэВ. Однако линия I_c не только не усиливается, но и исчезает полностью, хотя наблюдаются явные признаки увеличения водородосодержащих комплексов по тушению переходов $(e-A_1)$ и появлению новой полосы, которую мы обозначили I_1^H .

Отвергая связь линии I_c с Н, мы предполагаем, что она связана со структурными дефектами, возникающими при облучении протонами. В подтверждение этому отметим, что линия I_c наблюдается на эпитаксиальных пленках ZnTe и связывается со структурными дефектами [6].

Характерные изменения в спектре катодоллюминесценции облученных образцов после отжига в вакууме и образцов, отожженных в Н-плазме, представлены на рис. 2. Кривая 1 соответствует исходному образцу кристалла ZnTe № 218 К при $E_e = 10$ кэВ. Спектр излучения этого образца в коротковолновой области (рис. 2,а) имеет те же линии, что и образец кристалла ZnTe № 377 К (рис. 1, кривая 1), а в длинноволновой области (рис. 2,б) представлен слабым излучением типа $(e-A_2)$ с $\lambda_{\max} = 552$ нм с ЛО-фононными повторениями и достаточно интенсивной красной полосой излучения, обусловленной излучением экситона, связанного на изоэлектронном центре O_{Te} [7]. После отжига в Н-плазме при $T = 320^\circ\text{C}$ в течение 3 ч и последующего отжига в вакууме при относительно низкой температуре 120°C в течение 6 ч для усиления эффекта водородной пассивации (кривая 2 на рис. 2) наблюдаются уменьшение интенсивности полос (X, O_{Te}) , $(e-A_1)$, (X, A_1) , увеличение интенсивности полос $(e-A_2)$ и появление новых полос I_1^H и I_2^H с $\lambda_{\max} = 529.5$ и 532 нм. У образца, подверженного облучению протонами с энергией 150 кэВ и дозой 10^{15} см $^{-2}$, спектр катодоллюминесценции (кривая 3 на рис. 2) отличается от спектра исходного образца уменьшением интенсивности излучения F_X и (X, A) за счет увеличения краевого поглощения, обусловленного возникновением радиационных дефектов и возникновением широкой длинноволновой линии с $\lambda_{\max} = 590$ нм, за которую ответствен собственный дефект [4]. Водород, так же как и в предыдущем случае (рис.1), сосредоточен в узкой области образца на глубине 1.3 ± 0.2 мкм с максимальной концентрацией $2.5 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$. Комплексы, которые водород может образовывать в этой узкой области, не могут быть явно выражены в спектре катодоллюминесценции.

После отжига облученного образца в вакууме при $T = 270^\circ\text{C}$ в течение 2 ч, достаточного для рассасывания водорода по всей возбужденной области (и, возможно, для заживания радиационных дефектов), спектр его катодоллюминесценции (кривая 4) становится практически аналогичным спектру образца, отожженного в Н-плазме (кривая 2). Этот факт позволяет нам связать вышеописанные изменения в спектрах (кривые 1 и 2) с перестройкой центров излучения в присутствии водорода.

Эффективная пассивация водородом акцепторных центров по механизму компенсации хорошо установлена в кристаллах Si и GaAs [1] и, как показывают приведенные результаты, имеет место в ZnTe. Большой интерес вызывают впервые наблюдаемая пассивация изоэлектронного центра, а также появление новых линий I_1^H и I_2^H и существенное увеличение «краевого» излучения с максимумом бесфононной линии $\lambda_{\max} = 552$ нм. Линию I_1^H и линию с $\lambda_{\max} = 552$ нм по своему спектральному положению, наличию фононных сателлитов и их относительной интенсивности, а также независимости положения от уровня возбуждения можно приписать к переходам типа свободный электрон-акцептор $(e-A)$. Линию I_2^H в этом случае разумно трактовать как переход в донорно-акцепторной паре $(D-A)$. Поскольку линию с $\lambda_{\max} = 552$ нм обычно, кроме того, связывают с V_{Zn}'' [4], то мы предполагаем, что соответствующий акцептор образован комплексованием V_{Zn}'' и H.

Учитывая наблюдаемую в наших экспериментах корреляцию между интенсивностью красной полосы в исходных кристаллах (X, O_{Te}) и интен-

сивности новых полос I_1^H , I_2^H , а также отсутствие новых полос в фотолюминесценции бескислородных эпитаксиальных пленок ZnTe/GaAs после сухого травления в водороде, хотя остальные признаки водородной пассивации присутствовали [3], мы предполагаем, что акцептором, ответственным за линии I_1^H и I_2^H , является комплекс водорода с кислородом. В качестве модели такого комплекса можно взять модель, используемую для описания акцепторного комплекса в германии, образованного изоэлектронной примесью Si_{Ge} и атомом H, туннелирующим вокруг него по четырем эквивалентным межузельным состояниям [8].

Отметим, что описанные выше комплексы не могут быть эффективно пассивированы водородом, как обычные акцепторы типа Li_{Zn} . Связано это с тем, что при компенсации акцепторного центра, например (O_{Te} , H), имеющего большее сечение захвата водорода, чем у нейтрального центра типа (Li_{Zn} , H), имеется большая вероятность развала центра на нейтральную молекулу H_2 и исходный изоэлектронный центр O_{Te} , который вновь может образовывать комплекс с H. На эксперименте это проявляется тем, что если отжиг в H-плазме проводится при относительно высокой температуре $T \simeq 300^\circ C$, то в спектре катодолюминесценции всегда присутствует уменьшенная по интенсивности, но еще заметная красная полоса. Однако дополнительный последующий отжиг при относительно невысокой температуре $T \simeq 100^\circ C$ приводит к практически полному исчезновению красной полосы и дальнейшему росту интенсивности I_1^H и особенно I_2^H полос. В рамках предложенной модели это можно объяснить тем, что существует энергетический барьер для подхода атома H к комплексу (O_{Te} , H). Поэтому при малой T_{ann} атом H останавливается на некотором расстоянии от комплекса и, являясь донором [1], образует с этим комплексом донорно-акцепторную пару. А для изоэлектронного центра такой барьер для образования комплекса с H отсутствует. Аналогичные рассуждения можно привести для объяснения устойчивости к водородной пассивации акцепторного комплекса, образованного двойным акцептором V_{Zn}'' и атомом H.

Авторы выражают благодарность Ю.В.Коростелину за предоставление кристаллов ZnTe, В.А.Дравину и А.В.Спицыну за протонное облучение кристаллов.

Список литературы

- [1] Pearton S.J., Corbett J.W., Shi T.S. // Appl. Phys. A. 1987. V. 43. P. 153–195.
- [2] Svob L., Marfaing Y. // Solid State Comm. 1986. V. 58. P. 343–346.
- [3] Foad M.A. et al. // Semicond. Sci. Technol. 1991. V. 6. P. 115–122.
- [4] Гавриленко В.И. и др. Оптические свойства полупроводников. Справочник. Киев, 1987. 608 с.
- [5] Дравин В.А., Спицын А.В. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Ионно-лучевая модификация материалов». Черноголовка, 1987. С. 27.
- [6] Kudlek G., Gutowsky J. // J. Luminescence. 1992. V. 52. P. 55–69.
- [7] Merz J.L. // Phys. Rev. 1968. V. 176. P. 961–968.
- [8] Falicov L.M., Haller E.E. // Solid State Comm. 1985. V. 53. P. 1121–1125.

Физический институт
им. П.Н.Лебедева РАН
Москва

Поступило в Редакцию
8 июля 1993 г.