

©1994

СКОРРЕЛИРОВАННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СПЕКТРОВ DLTS И ДИСЛОКАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ СУЛЬФИДА КАДМИЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА

О.Ф.Вывенко, А.А.Истратов

Проведены исследования низкотемпературного отжига дефектов в пластически деформированных образцах сульфида кадмия методами низкотемпературной катодолюминесценции и DLTS. Установлено, что в приповерхностной области образца в результате низкотемпературного отжига происходит значительное уменьшение концентрации винтовых дислокаций, в то время как число выходов краевых дислокаций на поверхность существенно не изменяется. Изменение дислокационной структуры сопровождается изменением вида DLTS-спектра, выражающегося главным образом в уменьшении величины DLTS-максимума M_5 и в количественно соответствующем уменьшении общего числа доноров в образце. Сделан вывод о связи центра M_5 с винтовыми дислокациями.

При введении дислокаций в кристаллы сульфида кадмия образуется большое число глубоких уровней [1], природа которых до настоящего времени окончательно не установлена. Некоторые из этих уровней значительно уменьшают свою концентрацию в результате низкотемпературного отжига, т.е. после непродолжительной выдержки при комнатной температуре или при ее повышении до 450 К в процессе измерения спектра DLTS. Это явление было интерпретировано в [1] как исчезновение индуцированных пластической деформацией точечных дефектов вследствие их миграции к стокам.

В нашей недавней работе мы обнаружили корреляцию между видом спектра глубоких уровней пластически деформированного сульфида кадмия и дислокационной структурой под исследуемым Шоттки-контактом и высказали предположение о связи некоторых максимумов с винтовыми дислокациями [2]. С другой стороны, исследования дислокационной фотолоюминесценции [3] показали, что в сульфиде кадмия и, по-видимому, в других материалах группы A_2B_6 уже при низких температурах могут происходить значительные изменения дислокационной структуры, обусловленные выходом на поверхность и взаимной аннигиляцией винтовых дислокаций. Этот результат приводит к возможности другого механизма низкотемпературного отжига глубоких центров и использован нами в настоящей работе для проверки предположений [2].

В настоящей работе мы провели параллельные исследования низкотемпературного отжига методами низкотемпературной катодолюминесценции и DLTS. Мы установили, что в приповерхностной обла-

сти пластически деформированного образца в результате низкотемпературного отжига происходит практически полное исчезновение светящихся винтовых дислокаций, в то время как число выходов краевых дислокаций на поверхность существенно не изменяется. Изменение дислокационной структуры сопровождается уменьшением главным образом только одного DLTS-максимума, обозначенного как M_5 , и в количественно соответствующим уменьшением общего числа некомпенсированных доноров в образце.

Для исследований использовались пластинки сульфида кадмия базисной ориентации с определенной из вольт-фарадных характеристик концентрацией некомпенсированных доноров $(2 \div 3) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Для проведения емкостных измерений на образец напылялись золотые Шоттки-контакты. Подробности приготовления образцов и методик емкостных измерений описаны в [1,2]. Дислокации вводились при комнатной температуре индентированием с нагрузками от 0.1 до 2.5 N.

Исследования катодолюминесценции проводилось на сканирующем электронном микроскопе JEOL-840. Возбужденное электронным лучом люминесцентное излучение образца собиралось полуэллиптическим зеркалом и с помощью оптической системы направлялось при анализе спектра на входную щель светосильного монохроматора, а для получения катодолюминесцентных изображений дислокаций — непосредственно на фотоумножитель. Введение дислокаций сопровождалось появлением новых полос люминесценции с максимумами при температуре 100 K 518 и 522 nm, спектральное положение которых хорошо коррелирует с данными фотолюминесценции [3] с учетом температурной зависимости ширины запрещенной зоны сульфида кадмия. Как показано в [4], возникновение этих полос обусловлено свечением вдоль линий винтовых дислокаций. Интегральная зависимость полос дислокационной люминесценции была значительно меньше интенсивности люминесценции главного зона-зонного максимума. Для усиления относительного вклада сигнала дислокационной люминесценции применялась методика дефокусировки зеркала, подробно описанная в [5]. Эта методика позволяет в зависимости от настройки оптической схемы при полихроматической регистрации получать как изображения в обычной моде, в которой все дислокации дают темный контраст на катодолюминесцентном изображении в силу уменьшения интенсивности зона-зонной люминесценции вблизи дислокаций, так и изображение светящихся винтовых дислокаций. Катодолюминесцентные изображения дислокаций были получены при ускоряющем напряжении 10 kV, при котором глубина проникновения электронного луча в сульфид кадмия составляет около 1 μm . Эта величина совпадает с толщиной обедненной области Шоттки-диодов в наших образцах при напряжении смещения 3 V, что позволяет однозначно сопоставлять данные катодолюминесцентных исследований дислокационной структуры со спектрами DLTS.

Если образцы помещались в камеру электронного микроскопа непосредственно после индентирования, то при температуре 100 K и дефокусированном положении собирающего зеркала наблюдалось интенсивное свечение винтовых дислокаций. Общее число винтовых дислокаций, вводимых при индентировании, возрастало с увеличением нагрузки на индентор и скорости нагружения. На микрофотографии

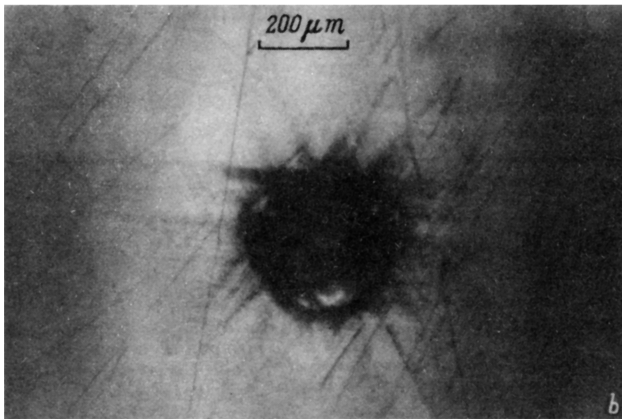
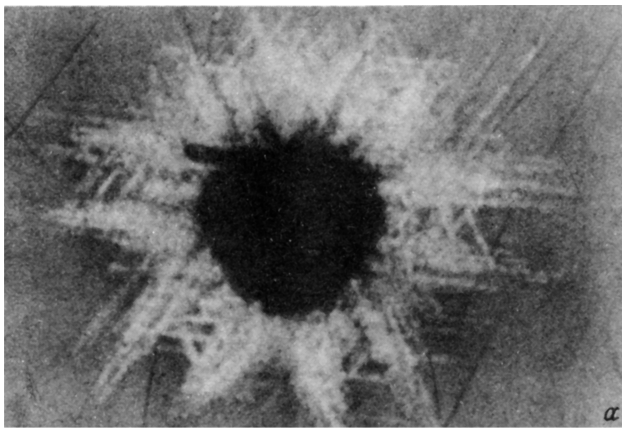


Рис. 1. Изображение дислокационной розетки на поверхности $(000\bar{1})S$ образца сульфида кадмия, полученное в сканирующем электронном микроскопе в режиме дефокусированного зеркала.

a — свежая дислокационная розетка. Хорошо видно свечение винтовых дислокаций, расходящихся от места укола в шести направлениях типа $\langle 12\bar{1}0 \rangle$; *b* — розетка, выдержанная в течение суток при комнатной температуре. Свечения дислокаций практически не наблюдается.

(рис. 1, *a*) приведено изображение светящихся винтовых дислокаций, образовавшихся при свободном падении индентора на образец с нагрузкой 0.1 N. Центральная темная область вокруг отпечатка индентора отделена от остальной части материала трещиной, образовавшейся вследствие быстрого вхождения индентора в материал. Свечение винтовых дислокаций было устойчивым при температуре 100 K, однако выдержка образцов при комнатной температуре в течение одного-двух дней или их нагрев до температуры 130–160 °C в течение 10–30 min приводили к практически полному исчезновению светящихся дислокаций (рис. 1, *b*). Количество темных линейчатых контрастов, наблюдаемых в обычной моде (рис. 1, *b*), также значительно уменьшалось. В то же время заметного изменения количества темных точечных контрастов дислокаций, перпендикулярных поверхности, обнаружено не было.

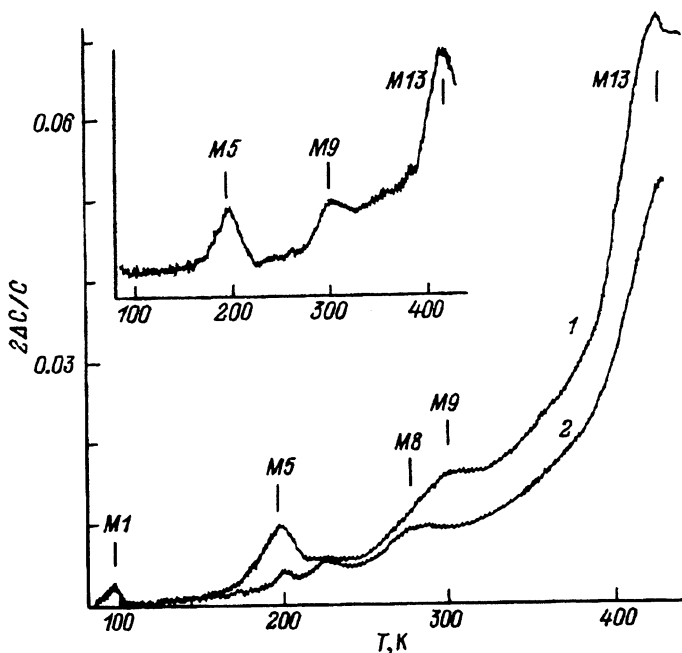


Рис. 2. Изменение формы спектров DLTS вследствие низкотемпературного отжига дислокационных петель.

1 — непосредственно после индентирования поверхности (0001)S образца, 2 — после выдержки образца в течение суток при комнатной температуре или около 20 min при 420 K. На вставке — разность между кривыми 1 и 2. Измерения проводились при напряжении смещения 3 V, длительности заполняющего импульса 10 ms, амплитуде заполняющего импульса 2.8 V. Частота корреляционной функции lock-in 1.9 Hz.

Процесс исчезновения светящихся дислокаций сопровождался изменением вида спектров DLTS. На рис. 2 приведены спектры, снятые следующим образом: кривая 1 — образец сразу после индентирования при комнатной температуре был помещен в криостат, охлажден в вакууме до 80 K и при нагревании записан спектр; кривая 2 — в конце записи спектра образец был выдержан при максимальной температуре измерения (430 K) в течение 20 min, повторно охлажден до 80 K и вновь записан спектр при нагревании. На вставке показана разность между кривыми 1 и 2; отчетливо видно, что изменение формы спектров в результате низкотемпературного отжига обусловлено уменьшением амплитуды максимумов M5, M9, M13, а также неразрешенной полосы в области температур между M9 и M13.

Отметим немаловажное обстоятельство, не следующее непосредственно из анализа вида спектров на рис. 2. Как следует из детального исследования свойств отдельных максимумов, возникающих при пластической деформации сульфида кадмия, при длительности заполняющих импульсов 10 ms, использовавшихся при записи приведенных спектров, центры M8 и M13 заполняются полностью и амплитуды соответствующих им максимумов в разностном спектре (вставка на рис. 2) правильно отражают количественное уменьшение числа центров — $0.007N_d$ и $0.02N_d$ соответственно. В то же время центр M5 имеет термоактивированный характер захвата носителей, вследствие чего в температурной точке максимума на приведенном спектре заполненным

оказывается лишь $1/15$ от общего числа центров. Истинная концентрация центров $M5$ сразу после деформации составляет примерно 10% от уровня концентрации некомпенсированных основных мелких доноров. В результате отжига концентрация центров $M5$ падает до $0.01N_d$. Таким образом, основной эффект отжига состоит в более чем десятикратном уменьшении концентрации дефектов $M5$, составляющем по абсолютной величине около $0.1N_d$ и значительно превышающем уменьшение концентрации всех остальных центров.

Уменьшение концентрации $M5$ совпало по величине с обнаруженным в результате отжига уменьшением концентрации некомпенсированных доноров, определенным из вольт-фарадных характеристик. Непосредственно после деформации происходило значительное уменьшение величины N_d , что свидетельствует о суммарном акцепторном действии центров, введенных при индентировании. Поскольку после низкотемпературного отжига, сопровождающегося исчезновением большей части дислокаций в приповерхностной области образца, новых центров в запрещенной зоне полупроводника обнаружено не было, то дальнейшее уменьшение концентрации некомпенсированных доноров при обжиге в образце однозначно указывает на частичное их исчезновение, а в совокупности с количественным соответствием между уменьшением N_d и уменьшением концентрации центров $M5$ приводит к выводу, что центры $M5$, обусловленные винтовыми дислокациями, являются донорами.

Этот вывод согласуется с результатами измерений эффекта Холла, которые будут опубликованы в ближайшее время. Проведенные измерения показали, что подвижность носителей в дислокационных образцах сульфида кадмия уменьшается после фотоопустошения центров $M5$.

Исчезновение свечения винтовых дислокаций после отжига не сопровождалось полным исчезновением их линейчатых темных контрастов, регистрируемых в обычной катодолюминесцентной моде. В отличие от светящихся линий непрерывная длина оставшихся темных линий редко превышала несколько микрометров. Они чаще могли быть найдены вблизи центра индентирования. Этот результат показывает, что исчезновение свечения дислокаций может быть связано не только с исчезновением самих дислокаций, но и с деградацией люминесценции как таковой. С другой стороны, максимум $M5$ также полностью не исчезал после отжига. Отсюда следует, что центры $M5$, по-видимому, не связаны напрямую с центрами дислокационной люминесценции.

В результате отжига дислокаций в широком диапазоне температур (от 280 до 430 К) происходило приблизительно одинаковое (на $1/3$) относительное уменьшение величины сигнала DLTS. Это свидетельствует о том, что дефекты, образующие уменьшающиеся по концентрации центры, связаны, по-видимому, с каким-то одним типом протяженного дефекта (дислокации) и исчезают все вместе при выходе этой дислокации на поверхность. Так как в результате отжига исчезает значительно меньше ($1/3$) дефектов такого сорта, чем дефектов, сопровождающих винтовые дислокации ($9/10$), то они не могут быть отнесены к винтовым дислокациям, а сопровождают, по-видимому, краевые призматические дислокации, из которых в процессе отжига выходит на поверхность вместе с винтовыми лишь небольшая их часть, входящая в состав мелких поверхностных полупетель.

Преимущественное исчезновение винтовых дислокаций в процессе отжига, проявившееся в нашей работе в соответствующих изменениях DLTS-спектров, может быть использовано как способ выделения вклада от винтовых дислокаций в различных методах исследования глубоких центров в полупроводниках.

В заключение приведем определенные из измерений DLTS параметры центров, число которых уменьшается в результате низкотемпературного отжига (E_a — в eV, σ — в cm^{-2}): M5, $E_a = 0.40 \pm 0.01$, $\sigma = 2 \cdot 10^{-13}$; M9, $E_a = 0.72 \pm 0.03$, $\sigma = 2.2 \cdot 10^{-13}$; M13, $E_a = 0.98 \pm 0.03$, $\sigma = 8 \cdot 10^{15}$.

Авторы благодарят А.Ривьер за помощь в проведении катодolumинесцентных исследований, А.Зосима за всестороннюю помощь и полезные обсуждения, министерство науки Франции за финансовую поддержку пребывания О.В.Вывенко в лаборатории физики материалов ЦНРС.

Выполнение работы поддержано центром грантов фундаментального естествознания Госкомитета по высшему образованию Российской Федерации.

Список литературы

- [1] Вывенко О.Ф., Базлов Н.В., Тульев А.В. // Изв. АН СССР. Сер. физич. 1987. Т. 51. С. 668.
- [2] Vyvenko O.F., Istratov A.A. // Phys. Stat. Sol. (a). 1993. V. 138. P. 715.
- [3] Negrii V.D., Osipyan Yu.A., Lomak N.V. // Phys. Stat. Sol. (a). 1991. V. 126. P. 49.
- [4] Negrii V.D. // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. P. 7008.
- [5] Vyvenko O.F., Zosime A., Schröter W. // Mater. Sci. Ing. 1994 (to be published. Proc. Int. Workshop BIADS'93).

Санкт-Петербургский государственный университет
НИИФ

Поступило в Редакцию
27 апреля 1994 г.