

УДК 535.37

## РАСПАД ВОДОРОДОСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $ZnTe:H$ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

В. И. Козловский, А. Б. Крыса, Ю. М. Попов

*С помощью низкотемпературной катодолуминесценции исследован распад водородосодержащих комплексов при облучении монокристаллов  $ZnTe:H$  электронами с энергией 10-50 кэВ. Изменения спектров катодолуминесценции объясняются перераспределением водорода по объему кристалла и по возможным энергетическим состояниям водорода.*

Введение атомарного водорода в монокристаллические полупроводники  $Si$ ,  $Ge$ ,  $GaAs$  и другие может приводить к пассивации электрически и оптически активных центров с образованием нейтральных комплексов [1, 2]. В ряде работ [3 - 6], кроме того, указывается на возможность образования излучательных водородосодержащих комплексов (ВСК).

Возможность использования этих практически важных результатов в значительной мере зависит от устойчивости образуемых комплексов при увеличении температуры, интенсивной электронно-дырочной рекомбинации, воздействии электрических полей и ионизирующих излучений.

В данной работе мы приводим первые результаты исследования распада ВСК под действием электронов с энергией  $E_e = 10 - 50$  кэВ в гидрогенизированных монокристаллах теллурида цинка ( $ZnTe:H$ ), в спектрах катодолуминесценции (КЛ) которых ранее [5, 6] было обнаружено несколько линий, обусловленных ВСК.

Для исследований использовались монокристаллы  $ZnTe$ , выращенные из паровой фазы в атмосфере инертного газа по методике [7]. Из монокристаллов вырезались пластины толщиной 2 мм, которые затем шлифовались, полировались механически, а затем химически в растворе  $CrO_3$  в концентрированной  $HCl$ . Введение водорода в образцы

(гидрогенизация) осуществлялось путем их отжига в водородной плазме ( $H$ -плазме) при  $T = 260^\circ C$  в течение 3 ч. Образцы далее облучались при  $T = 40 K$ , токе  $i_e = 1-15 \text{ мкА}$ , диаметре электронного пучка 2-4 мм,  $E_e = 10, 30, 50 \text{ кэВ}$  в течение  $\sim 10$  часов с перерывами для регистрации спектров КЛ. Спектры регистрировались при меньшем токе  $i_e = 0,1 - 0,5 \text{ мкА}$  в течение  $\sim 15 \text{ мин}$  при том же значении  $E_e$ , что и при облучении.

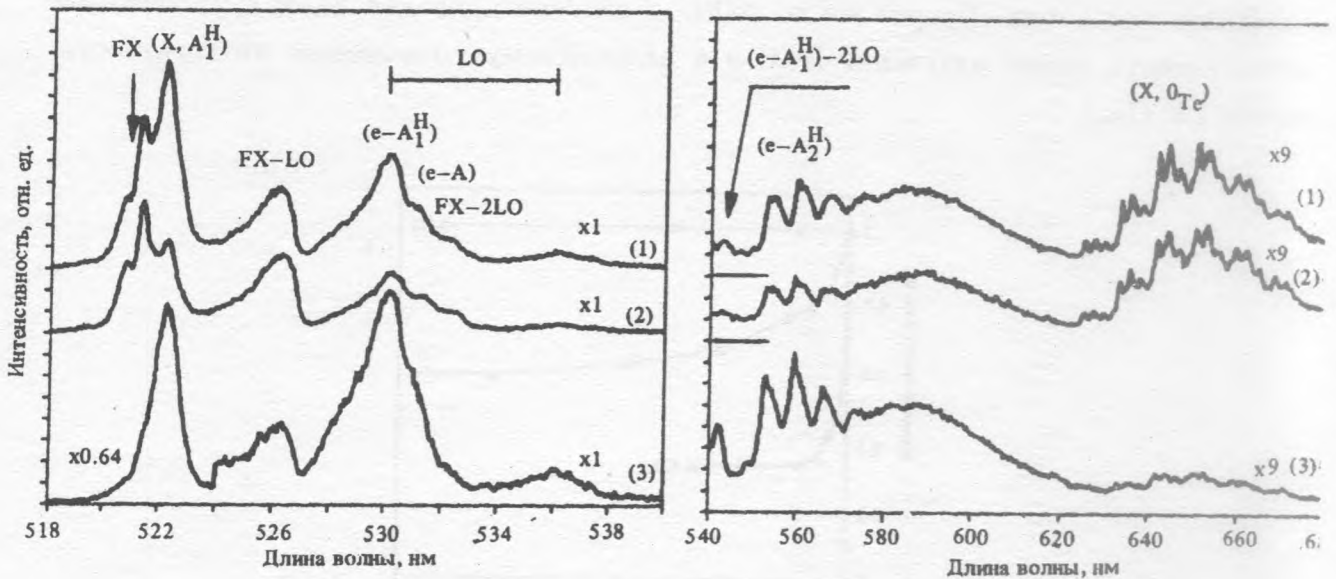


Рис. 1. Спектры КЛ монокристалла  $ZnTe:H$  до облучения (1); после облучения электронами с  $E_e = 30 \text{ кэВ}$  дозой  $1,16 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  (2); после облучения и дополнительного прогрева в вакууме при  $T = 260^\circ C$  в течение 1 ч (3).

На рис. 1 представлены спектры КЛ образца  $ZnTe:H$  до облучения (1), после облучения электронами с  $E_e = 30 \text{ кэВ}$  дозой  $1,16 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  (2), после облучения и дополнительного прогрева в вакууме при  $T = 260^\circ C$  в течение 1 ч (3).

Спектр образца до облучения типичен для монокристаллов  $ZnTe:H$  [5, 6]. Он содержит искаженную собственным перепоглощением линию свободного экситона  $FX$  и ее  $LO$ -фонные повторения, а также линии, обусловленные ВСК  $A_1^H$  и  $A_2^H$ : экситона, связанного на мелком акцепторе ( $X, A_1^H$ ), переходов свободный электрон - мелкий акцептор ( $e - A_1^H$ ), свободный электрон - глубокий акцептор ( $e - A_2^H$ ) и их  $LO$ -фонных повторений. В спектре также присутствует излучение, характерное для негидрогенизированного  $ZnTe$ , которое значительно ослабляется после гидрогенизации: структурированная полоса излучения экситона, локализованного на изоэлектронной примеси

кислорода ( $X, O_{Te}$ ) [8], полоса рекомбинации на центре неизвестной природы с максимумом излучения при  $\lambda = 590$  нм, переход свободный электрон – мелкий акцептор ( $e - A$ ). Акцептор  $A$  связывается с  $V_{Zn}$  [9], а акцепторы  $A_1^H$  и  $A_2^H$  – с ВСК ( $H, O_{Te}$ ) и ( $H, V_{Zn}$ ) [5, 6].

Облучение электронами  $ZnTe:H$  приводит к уменьшению интенсивности линий, обусловленных ВСК. Нагрев образца до комнатной температуры несколько восстанавливает эти линии. Нагрев же до  $260^\circ C$  в вакууме приводит даже к увеличению интенсивности линий излучения ВСК и к дальнейшему уменьшению интенсивности полосы ( $X, O_{Te}$ ).

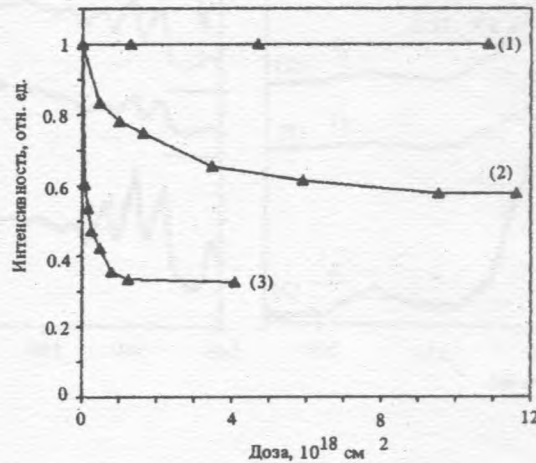


Рис. 2. Зависимость интенсивности линии ( $e - A_1^H$ ), нормированной на интенсивность линии  $FX - LO$ , от дозы при облучении электронами с  $E_e = 10$  кэВ (1); 30 кэВ (2); 50 кэВ (3).

На рис. 2 представлена зависимость от дозы облучения интенсивности линии ( $e - A_1^H$ ), нормированной на интенсивность линии  $FX - LO$  при облучении электронами с  $E_e = 10, 30, 50$  кэВ. Видно, что при облучении электронами с  $E_e = 10$  кэВ интенсивность линии ( $e - A_1^H$ ) не изменяется. При значении  $E_e = 30$  и  $50$  кэВ происходит уменьшение интенсивности этой линии до величины, тем меньшей, чем больше  $E_e$ . Эта величина в общем случае зависит от исходного кристалла, а также от температуры и продолжительности отжига в  $H$ -плазме.

Линия ( $e - A_2^H$ ) при облучении ведет себя примерно так же, как и ( $e - A_1^H$ ), если после отжига в  $H$ -плазме линия  $531$  нм ( $e - A$ ) подавляется достаточно сильно по сравнению с негидрогенизированным материалом. Однако, если эта линия остается преобладающей

в спектре даже после отжига в  $H$ -плазме, то интенсивность перехода ( $e - A_2^H$ ), которая в этом случае становится также достаточно сильной, мало изменяется с увеличением дозы облучения.

Указанные изменения спектров КЛ  $ZnTe:H$  при облучении кристаллов высокоэнергетичными электронами мы связываем с перераспределением водорода по объему кристалла и по возможным энергетическим состояниям водорода.

После отжига в  $H$ -плазме водород проникает в глубь кристалла на несколько  $\mu\text{м}$  и его концентрационный профиль зависит как от условий отжига в  $H$ -плазме, так и структурного совершенства и примесного состава кристалла. Водород может находиться как в ВСК, проявляющихся в спектрах КЛ, так и в нейтральных комплексах, например, молекулярном состоянии  $H_2$ , а также вблизи дислокаций, в порах, на границах блоков. Обычно в приповерхностной области общая концентрация водорода значительно выше за счет большой концентрации молекулярного водорода [1]. При облучении электронами водород из связанных состояний может переходить в атомарное состояние и диффундировать в пределах области возбуждения (глубины проникновения электронов). При  $E_e = 10, 30$  и  $50$   $\text{кэВ}$  характерный размер этой области составляет соответственно 0,25, 2,3 и 5  $\mu\text{м}$ . При  $E_e = 10$   $\text{кэВ}$  область возбуждения целиком лежит в области повышенной общей концентрации водорода, и процессы распада ВСК могут практически полностью компенсироваться обратным процессом образования ВСК атомарным водородом, освободившимся из других ловушек. При  $E_e = 30$  и  $50$   $\text{кэВ}$  образуемый атомарный водород распределяется на большую глубину возбужденной области, поэтому равновесие между процессами распада и обратными процессами образования устанавливается при меньшей концентрации ВСК. Достигнутое после длительного облучения при  $T = 40$   $\text{К}$  распределение водорода по энергетическим состояниям отличается от распределения, устанавливаемого при более высоких температурах тепловыми процессами. Этим и объясняется изменение спектров КЛ после нагрева до комнатной температуры и особенно после отжига при  $260^\circ\text{C}$ .

В начальный момент облучения (или при малых дозах) изменение концентрации ВСК в большей степени определяется их распадом и в меньшей – обратным процессом. Поэтому по начальным участкам кривых 2 и 3 рис. 2 можно оценить сечение процесса распада ВСК. Для  $E_e = 50$   $\text{кэВ}$  сечение составляет  $\sim 10^{-17}$   $\text{см}^2$ . Столь большое сечение не может быть объяснено распадом ВСК по механизму упругого смещения [10]. Предполагая по аналогии с  $GaAs$ , что энергия диссоциации комплекса  $E_d \simeq 2$   $\text{эВ}$  [11], а энергия, которую необходимо передать протону для его выбивания из комплекса,  $2,5E_d$

[9], получаем величину сечения для механизма упругого смещения  $\sim 10^{-21}$  см<sup>2</sup>.

С другой стороны, величина сечения  $\sim 10^{-16} - 10^{-17}$  см<sup>2</sup> характерна для процессов ионизации твердого тела при облучении высокоэнергетичными электронами. Поэтому мы предполагаем, что за распад ВСК ответственен механизм, близкий к "примесно-ионизационному" [12], когда в результате ионизации атомов решетки в непосредственной близости от ВСК возникает положительный заряд, кулоновское поле которого успевает за время своего существования вытолкнуть протон из ВСК.

Авторы благодарны Коростелину Ю. В. за предоставление монокристаллических образцов *ZnTe* для исследований и Скасырскому Я. К. за помощь в работе. Исследования, результаты которых представлены в данной работе, стали возможны отчасти благодаря поддержке Международного научного фонда, грант MD1000.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Pearton S. J. et al., Appl. Phys. A, **43**, 153 (1987).
- [2] Chevallier J., Aucounturier M., Ann. Rev. Mater. Sci., **18**, 219 (1988).
- [3] Dean P. J., Choyke W. J., Advances in Physics, **26**, No 1, 1 (1977).
- [4] Svob L., Marfaing Y., Solid State Comm., **58**, No. 6, 343 (1986).
- [5] Козловский В. И., Крыса А. Б., ФТТ, **35**, N 11, 3087 (1993).
- [6] Козловский В. И. и др., ЖПС, **60**, N 1-2, 106 (1994).
- [7] Коростелин Ю. В. и др., Труды ФИАН, **202**, 201 (1991).
- [8] Merz J. L., Phys. Rev., **176**, 961 (1968).
- [9] Гавриленко В. И. и др., Оптические свойства полупроводников. Справочник. Киев, 1987.
- [10] Вавилов В. С., Действие излучений на полупроводники. М., Физматгиз, 1963.
- [11] Pearton S. J. et al., J. Appl. Phys., **59**, 2821 (1986).
- [12] Клингер М. Н. и др., УФН, **147**, N 3, 523 (1985).

Поступила в редакцию 8 июля 1994 г.