

УДК 535.37

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА В Н-ПЛАЗМЕ НА КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ МОНОКРИСТАЛЛОВ $ZnTe$

В. И. Козловский, А. Б. Крыса

При $T = 35\text{ K}$ и энергиях электронов $10 - 75\text{ кэВ}$ исследованы изменения катодолюминесценции монокристаллов $ZnTe$ после отжига в водородной плазме при $T = 230 - 320^\circ\text{C}$. Наблюдаемые изменения связываются с образованием водородосодержащих комплексов.

В отличие от элементарных полупроводников и соединений $A^{III}B^V$ пассивация атомарным водородом электрически и оптически активных центров в $A^{II}B^{VI}$, в частности $ZnTe$, практически не изучена [1], хотя водород широко используется в технологии получения крупных монокристаллов $A^{II}B^{VI}$. Лишь в работе [2] исследуется фотолюминесценция $ZnTe$, облученного протонами. В настоящей работе исследуется взаимодействие атомарного водорода с центрами излучательной рекомбинации в монокристаллах $ZnTe$, отожженных в Н-плазме.

Монокристаллы $ZnTe$ выращивались из паровой фазы при $T = 1130 - 1150^\circ\text{C}$ по методике, близкой к описанной в [3]. Далее они нарезались на пластины, шлифовались, полировались механически и химически в полирующем растворе CrO_3 в HCl . Часть образцов оставалась в качестве исходных, а часть подвергалась различным отжигам в Н-плазме для внедрения атомарного водорода и/или в вакууме. Установка для отжига состояла из постоянно откачиваемой кварцевой ампулы, в которую подавался очищенный молекулярный водород, электропечи и УВЧ-генератора для возбуждения УВЧ-разряда в водороде. Температура отжигов была от 120°C до 550°C . Давление водорода составляло 10^{-1} торр , остаточное давление при отжиге в вакууме - 10^{-3} торр . Продолжительность отжига - 0,5 - 6 часов. Катодолюминесценция исследовалась при 35 K , энергии электронов $E_e = 10 - 75\text{ кэВ}$, токе 1 мкА , диаметре области возбуждения $0,1 - 1\text{ мм}$.

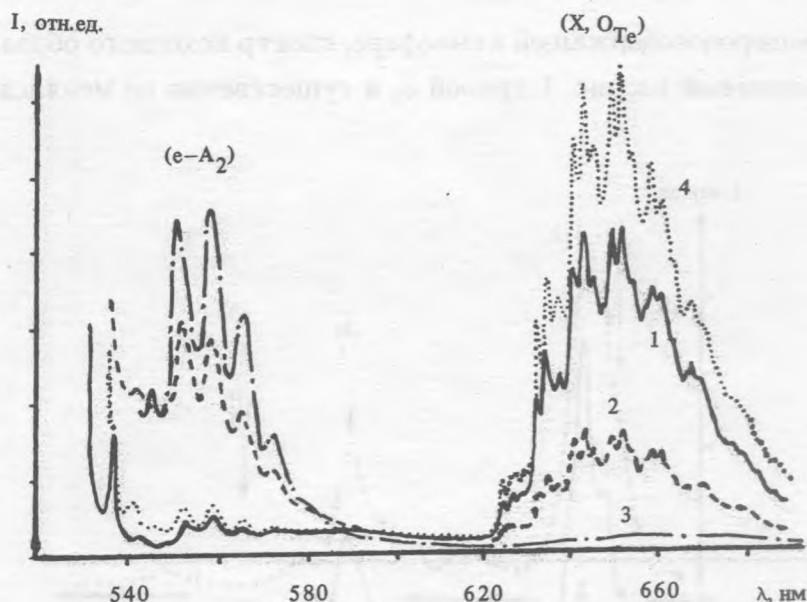


Рис. 1. Спектры длинноволновой катодолуминесценции $ZnTe$ (оп. 218K): исходного образца (1) и отожженных в режимах Н-320/3 (2), Н-320/3 и V-120/6 (3), Н-320/3 и V-550/0,67 (4).

На рис. 1 представлены спектры длинноволновой катодолуминесценции различных образцов, вырезанных из кристалла $ZnTe$ оп. 218K, выращенного в атмосфере гелия. Исходный образец имеет слабое излучение с максимумом бесфононной линии $\lambda_m = 552 \text{ нм}$ и развитой LO-фононной структурой, обычно связываемое с переходами электрон-акцептор ($e-A_2$), а также широкую структурированную красную полосу, однозначно приписываемую рекомбинации экситона, связанного на изоэлектронном центре кислорода (X, O_{Te}) [4]. После отжига в Н-плазме при $T = 320^\circ C$ в течение 3 часов (Н-320/3) интенсивность излучения ($e-A_2$) существенно увеличивается, а интенсивность излучения (X, O_{Te}) уменьшается. Дополнительный отжиг в вакууме при относительно низкой температуре $T = 120^\circ C$ в течение 6 часов (V-120/6) приводит к дальнейшему уменьшению интенсивности излучения (X, O_{Te}) и увеличению интенсивности излучения ($e-A_2$). Однако дополнительный отжиг при более высокой температуре $T = 550^\circ C$ в течение 40 мин (V-550/0,67) практически возвращает спектр к исходному состоянию. Отметим также, что в ряде кристаллов, особенно в кристаллах, выращенных в атмосфере аргона, спектры исходных образцов содержат широкую бесструктурную оранжевую полосу с $\lambda_m = 590 \text{ нм}$. Интенсивность этой полосы зависит от режима отжига примерно так же, как и интенсивность красной полосы (X, O_{Te}). С другой стороны, в кристаллах,

выращенных в водородосодержащей атмосфере, спектр исходного образца был похож на спектр, представленный на рис. 1 кривой 3, и существенно не менялся после отжига в Н-плазме.

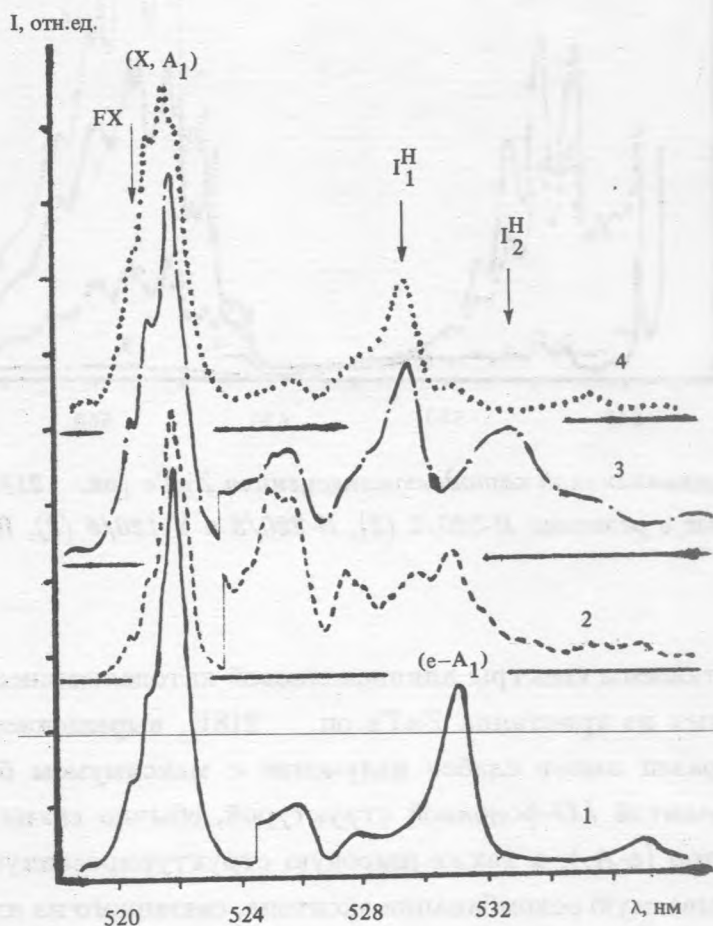


Рис. 2. Спектры коротковолновой катодолуминесценции ZnTe (оп. 218K): исходного образца (1) и отожженных в режимах Н-320/3 (2), Н-320/3 и V-120/6 (3), Н-320/3 и V-550/0,67 (4).

На рис. 2 представлены спектры коротковолновой катодолуминесценции кристалла ZnTe (оп. 218K). Исходный образец имеет линию излучения свободного экситона (FX), искаженную собственным поглощением, LO-фонное повторение этой линии с $\lambda_m = 525$ нм, излучение связанного на акцепторе экситона (X, A_1) со своим LO-повторением при $\lambda_m = 528$ нм, и излучение с $\lambda_m = 531,5$ нм с LO-повторением при $\lambda_m = 537$ нм, которое обычно приписывается переходу электрона на мелкий акцептор ($e-A_1$). Наиболее заметные изменения после отжига в Н-плазме сводятся к уменьшению

интенсивности излучения ($E-A_1$) и появлению новой полосы I_1^H с $\lambda_m = 529,5$ нм. Дополнительный отжиг при относительно низкой температуре 120°C приводит к появлению еще одной линии I_2^H с $\lambda_m = 532 - 534$ нм, а отжиг при более высокой температуре -550°C в течение 40 мин приводит к уменьшению интенсивности линий I_1^H и I_2^H вплоть до их полного исчезновения при более длительных отжигах (на рис. 2 не показано). Появление узких линий в области $\lambda = 524 - 525$ нм, как выяснилось, не связано с водородом. Они наблюдались у нас на ряде кристаллов после отжига в вакууме, а также в кристаллах с введенными дислокациями [5] и в гетероструктурах ZnTe/GaAs с большой концентрацией дислокаций несоответствия [6].

Сравнение спектров катодолюминесценции, аналогичное представленному на рис. 1 и 2 при энергии электронов $E_e = 10$ кэВ, что соответствует глубине возбуждения $z_e \approx 0,25$ мкм, было проведено и при других значениях E_e : 30, 50 и 75 кэВ ($z_e \approx 2,3; 5; 10$ мкм). Из этих данных была проведена оценка толщины приповерхностной области образцов z_H , где наблюдаются изменения, вызванные отжигом в Н-плазме. При отжиге в Н-плазме при $T = 250^\circ\text{C}$ в течение 3 часов z_H примерно равно 8 мкм. Это соответствует значению коэффициента диффузии атомарного водорода $D_H \approx 5 \cdot 10^{-11}$ см²/с, что близко к данным, приведенным в [1], для слаболегированных Si и GaAs p-типа.

Наблюдаемые спектральные изменения после отжигов в Н-плазме мы связываем с активным влиянием атомов водорода на центры излучения путем образования водородо-содержащих комплексов. Учитывая, что интенсивность новой линии I_1^H тем больше, чем больше интенсивность красной полосы в исходных кристаллах, мы предполагаем, что центр, ответственный за линию I_1^H , представляет собой акцепторный комплекс изоэлектронного центра O_{Te} и атома водорода $-(O_{Te}, H_i)$. В качестве модели такого комплекса можно взять модель, использовавшуюся для описания акцепторного комплекса атома водорода с изоэлектронным центром Si_{Ge} в кристаллах чистого Ge [7].

Имеется также корреляция между интенсивностью линии излучения ($e-A_1$) с $\lambda_m = 531,5$ нм в исходных образцах и усиливающейся после отжига в Н-плазме интенсивностью линии ($e-A_2$) с $\lambda_m = 552$ нм. Обе эти линии ряд авторов приписывают собственному дефекту V_{Zn} в различных зарядовых состояниях [8]. Учитывая эту корреляцию, мы предполагаем, что акцептор A_2 , ответственный за линию с $\lambda_m = 552$ нм, является комплексом вакансии цинка и атома водорода (V_{Zn}, H).

Авторы выражают благодарность Ю. В. Коростелину за предоставление образцов ZnTe для исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Pearton S. J., Corbett J. W., Shi T. S., Appl. Phys. A., **43**, 153 (1987).
- [2] Svob L., Marfaing Y. Solid State Comm., **58**, 343 (1986).
- [3] Коростелин Ю. В., Тихонов В. Г., Шапкин П. В. Труды ФИАН, **202**, 199 (1991).
- [4] Merz J. L. Phys. Rev., **176**, 961 (1968).
- [5] Иванов В. А., Яблонский Г. П., Грибовский В. П. ФТТ, **26**, 754 (1984).
- [6] Kudlek G., Gutowsky J. J. Luminescence, **52**, 55 (1992).
- [7] Falicov L. M., Haller E. E. Solid State Comm., **53**, 1121 (1985).
- [8] Гавриленко В. И. и др. Оптические свойства полупроводников, Справочник, Наукова думка, Киев, 1987.

Поступила в редакцию 13 июля 1993 г.