

УДК 535.37

ВОДОРОДНАЯ ПАССИВАЦИЯ АКЦЕПТОРОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ZnSe

В. И. Козловский, Ю. В. Коростелин, А. Б. Крыса, Я. К. Скасырский, П. В. Шапкин

Исследована низкотемпературная ($T = 40\text{ K}$) катодолюминесценция монокристаллов ZnSe, отожженных в водородной плазме. Несмотря на травление поверхности ZnSe в H-плазме, обнаружено эффективное внедрение атомов водорода в кристалл. Коэффициент диффузии водорода в исследованных кристаллах оценен величиной $D = 4 \cdot 10^{-13}\text{ см}^2/\text{с}$ при $T = 320^\circ\text{C}$. Наблюдаемое изменение спектров катодолюминесценции объясняется водородной пассивацией акцепторов и структурных дефектов.

Одним из факторов, затрудняющих получение p -типа проводимости при эпитаксии ZnSe из паровой фазы металлоорганических соединений, называют пассивацию акцепторной примеси водородом, практически неизбежно участвующим в процессе эпитаксиального роста [1 – 3]. В настоящем сообщении приводятся дополнительные экспериментальные данные, полученные при исследовании катодолюминесценции (КЛ) монокристаллов ZnSe, отожженных в водородной плазме, которые подтверждают эти предположения.

Исследуемые образцы вырезались в виде пластин с ориентацией (111) из монокристаллических буль ZnSe, полученных из паровой фазы методом свободного роста при температуре 1150°C [4]. После резки пластины полировались механически, а затем химически в полирующем растворе CrO_3 в HCl . Образцы далее подвергались отжигу в УВЧ H-плазме при температуре $200 - 500^\circ\text{C}$ в течение $0,5 - 8,5$ часов. Для предотвращения травления в H-плазме на один из образцов напылялось защитное покрытие из HfO_2 толщиной $0,06\text{ мкм}$, которое было прозрачно для водорода. Детали установки и эксперимента по отжигу описаны в [5].

КЛ исследовалась при $T = 40\text{ K}$, энергии электронов $E_e = 10\text{ кэВ}$, токе электронного пучка $I_e = 1\text{ мкА}$ и диаметре области возбуждения $d_e = 0,1 - 3\text{ мм}$. Спектры КЛ регистрировались с помощью ФЭУ-100 и спектрографа PGS-2 с дисперсией $7,4\text{ \AA/мм}$.

Введение водорода после отжига в H -плазме контролировалось на отдельных образцах методом масс-спектрометрии вторичных ионов на установке IMS-4F фирмы Cameca (чувствительность по водороду $2 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$). Кроме того, использовался метод сравнения спектров КЛ при ступенчатом стравливании наводороженного слоя $ZnSe$ в полирующем травителе $CrO_3 - HCl$. Величина стравленного слоя контролировалась временем травления и измерялась с помощью интерференционного микроскопа.

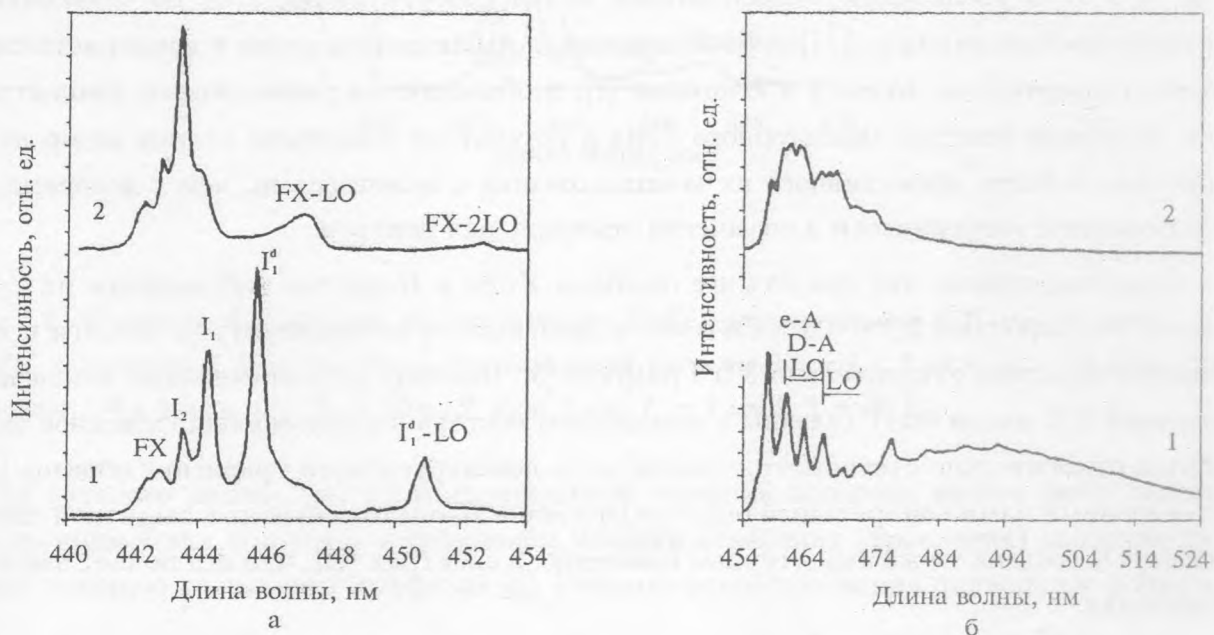


Рис. 1. Спектры КЛ монокристалла $ZnSe$ в коротковолновой (а) и длинноволновой (б) областях: исходного образца (кривая 1) и отожженного в H -плазме (кривая 2) при $T = 430^\circ\text{C}$ в течение 3 часов. $E_e = 10\text{ кэВ}$, $d_e = 3\text{ мм}$, $I_e = 1\text{ мкА}$, $T = 40\text{ K}$.

На рис. 1 представлено сравнение спектров КЛ двух образцов $ZnSe$: исходного (кривая 1) и отожженного в H -плазме при температуре 430°C в течение трех часов (кривая 2). Спектр исходного образца в коротковолновой области представлен линией излучения

свободного экситона F_X , деформированной собственным поглощением, линиями экситонов, связанных с нейтральным донором (I_2), с нейтральными мелким (I_1) и глубоким (I_1^d) акцепторами, а также их LO -фононными повторениями. При этом в области "краевого излучения" бесфононная линия излучения перехода зона-акцептор ($e-A$) более интенсивна, чем линия донорно-акцепторного перехода ($D-A$), а в длинноволновой области спектра присутствует широкая полоса зеленого излучения, присущая монокристаллам, выращенным из паровой фазы [4], и Y -линия, связываемая обычно со структурными дефектами [6].

После отжига в H -плазме наблюдается существенное изменение спектра, которое сводится к уменьшению интенсивности длинноволнового излучения, исчезновению линий I_1 и I_1^d и увеличению относительной интенсивности линии $D-A$ по сравнению с интенсивностью линии $e-A$. Подобные изменения наблюдались ранее в монокристаллах $GaAs$, подвергнутых отжигу в H -плазме [7], и объясняются уменьшением концентрации активных центров акцепторного типа в результате внедрения атомов водорода в кристалл и более эффективного их комплексования с акцепторами, чем с донорами, с образованием электрически и оптически нейтральных центров.

Отметим однако, что при отжиге образцов $ZnSe$ в H -плазме наблюдается их травление со скоростью $0,1 - 0,3$ мкм в час в зависимости от температуры отжига и положения образцов относительно УВЧ разряда [5]. Поэтому описанные выше изменения спектров КЛ могли быть связаны с изменением состава в приповерхностном слое кристалла относительно стехиометрического из-за неконгруэнтного травления образца [5]. Проведенный нами контрольный опыт по отжигу в H -плазме образца с защитной пленкой HfO_2 показал те же характерные изменения в спектрах КЛ, что исключает фактор травления.

Область возбуждения КЛ при $E_e = 10$ кэВ ограничена величиной $0,2 - 0,3$ мкм, поэтому рис. 1 не дает представления об изменениях КЛ по глубине кристалла. Эти изменения видны из рис. 2, на котором представлена коротковолновая часть спектра образца, отожженного в H -плазме ($400^\circ C$, $8,5$ час) при различных толщинах стравленного слоя. После стравливания $1,5$ мкм признаки водородной пассивации еще уверенно наблюдаются (линия I_1 и I_1^d сильно подавлены), и лишь после стравливания 8 мкм соотношение интенсивностей экситонных линий становится близким к наблюдаемому в исходном образце до отжига в H -плазме (рис. 1). Таким образом, характерная глубина водородной пассивации составляет несколько микрон.

Характер диффузии водорода в $ZnSe$ при отжиге в H -плазме демонстрирует рис.

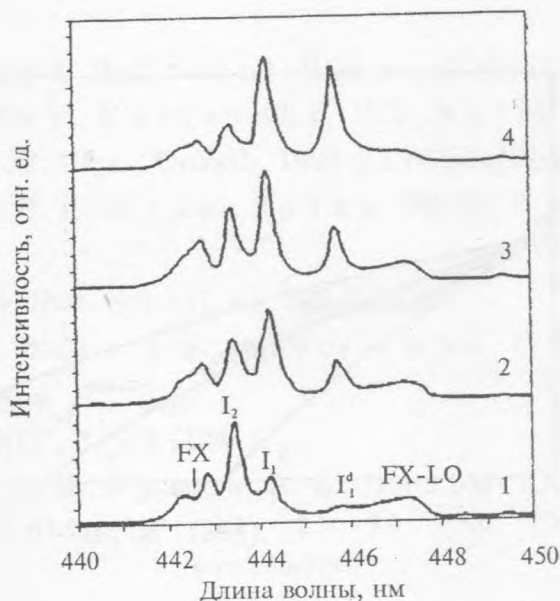


Рис. 2. Спектры КЛ образца монокристалла $ZnSe$, отожженного в H -плазме при $T = 400^\circ C$ в течение 8,5 часов после травливания слоя толщиной 1,5 мкм (1), 2,4 мкм (2), 5,4 мкм (3) и 8 мкм (4). $E_e = 10$ кэВ, $d_e = 3$ мм, $I_e = 1$ мкА, $T = 40$ К.

3, из которого видно, что концентрационный профиль водорода может быть описан уравнением Фика при учете в граничном условии испарения (травления) поверхности, через которую происходит диффузия [8]. Решение этого уравнения приводит к формуле

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x + vt}{2\sqrt{Dt}} \right) + \exp \left(-\frac{vx}{D} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x - vt}{2\sqrt{Dt}} \right) \right], \quad (1)$$

где x – расстояние от поверхности кристалла, t – время, v – скорость испарения, $C(x, t)$ – концентрация диффузанта, C_0 – концентрация диффузанта в приповерхностной области.

Из сопоставления расчетных кривых с экспериментальными данными (прямоугольники) мы оценили коэффициент диффузии водорода величиной $D = 4 \cdot 10^{-13}$ см²/с при $T = 320^\circ C$.

Предварительные эксперименты по длительному облучению электронным пучком показали, что так же, как и в кристалле $ZnTe$ [9], водородосодержащие комплексы в кристаллах $ZnSe$ распадаются при электронном облучении, что может быть использовано

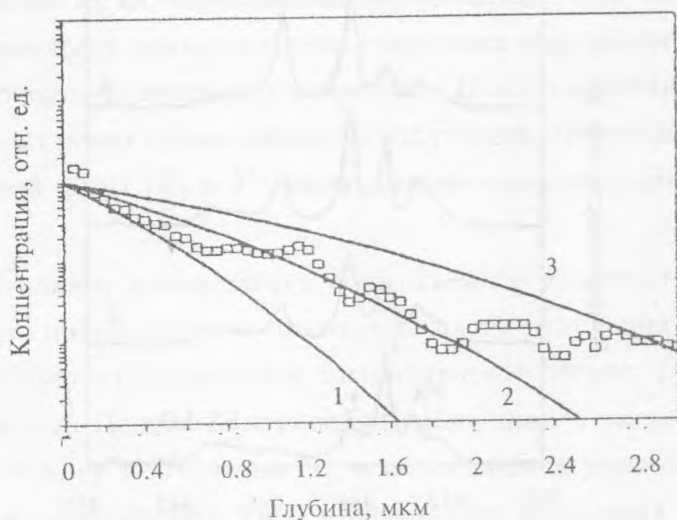


Рис. 3. Концентрационные профили водорода в образце $ZnSe$ после отжига в H -плазме при $T = 320^\circ C$ в течение 3 часов: экспериментальный (светлые прямоугольники) и рассчитанные для значений $v = 0,2$ мкм/час, $D = 2 \cdot 10^{-13}$ см²/с (кривая 1), $D = 4 \cdot 10^{-13}$ см²/с (кривая 2) и $D = 8 \cdot 10^{-13}$ см²/с (кривая 3).

для активации акцепторной примеси азота в пленках $ZnSe:N$, полученных методом эпитаксии из паровой фазы металлоорганических соединений.

Таким образом, в работе показано, что введение атомарного водорода при отжиге в H -плазме приводит к эффективной пассивации акцепторов в монокристаллическом $ZnSe$.

Исследования, результаты которых представлены в данной работе, стали возможными отчасти благодаря поддержке Международного научного фонда и Российского правительства, грант MD-1300.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Kamata A., Mitsuhashi H., Fujita H., Appl. Phys. Lett., **63**, 3353 (1993).

- [2] T a u d t W., S c h n e i d e r A., H e u k e n M. et al., J. Cryst. Growth, **138**, 418 (1994).
- [3] K u h n W. S., D r i a d R., S t a n z l H. et al., J. Cryst. Growth, **138**, 448 (1994).
- [4] К о р о с т е л и н Ю. В., К о з л о в с к и й В. И., Н а с и б о в А. С., and S h a p k i n P. V. J. Cryst. Growth, 1996 (to be published).
- [5] К о з л о в с к и й В. И., К о р о с т е л и н Ю. В., К р ы с а А. Б. ЖПС, **60**, 106 (1994).
- [6] D e a n P. J. Phys. Stat. Sol. (a), **81**, 625 (1984).
- [7] S z a f r a n e k I., B o s e S. S., and S t i l l m a n G. E. Appl. Phys. Lett., **55**, 1205 (1989).
- [8] К у ч е р Т. И. ФТТ, **3**, 553 (1961).
- [9] К о з л о в с к и й В. И., К р ы с а А. Б., П о п о в Ю. М. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 9 - 10, 38 (1994).

Поступила в редакцию 21 декабря 1995 г.