

УДК 535.37

АКТИВАЦИЯ АКЦЕПТОРНОЙ ПРИМЕСИ N В ЭПИТАКСИАЛЬНОМ ZnSe ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

В. И. Козловский, А. Б. Крыса, Й. Зёлнер¹, В. Таудт¹, М. Хойкен¹

Исследована катодолюминесценция (КЛ) эпитаксиальных пленок ZnSe:N, выращенных из паровой фазы металлоорганических соединений на подложках GaAs. Обнаружена существенная перестройка спектров КЛ при низкотемпературном (40 K) облучении электронным пучком с энергией 3 – 50 кэВ и флюенсом электронов выше 10^{18} см^{-2} , которая объясняется активацией акцепторов, связанной с уходом компенсирующей примеси водорода из области ионизации.

Водородная пассивация является одним из основных факторов, препятствующих достижению *p*-типа проводимости в пленках ZnSe:N при выращивании методом эпитаксии из паровой фазы металлоорганических соединений (МОПФЭ) [1 – 3]. Внедрение водорода практически неизбежно при данном методе роста, поскольку он используется не только как газ-носитель, но и присутствует в исходных металлоорганических соединениях.

Пассивирующее действие водорода сводится к образованию нейтральных комплексов, а также донорных центров, компенсирующих акцепторную примесь азота. Однако эти водородосодержащие комплексы должны быть неустойчивы при нагреве до относительно невысоких температур (200 – 500°C), а также при различных видах облучения из-за малости массы атома водорода и его энергии связи в комплексе [4]. Это свойство неустойчивости было использовано в [5, 6] для получения низкоомного *p*-типа проводимости в эпитаксиальных пленках GaN:Mg, выращенных методом МОПФЭ, в которых

¹Институт полупроводниковой техники, г. Ахен, Германия.

акцепторная примесь Mg была сильно компенсирована из-за неконтролируемого внедрения водорода в процессе выращивания. Распад водородосодержащих комплексов при электронном облучении был также обнаружен в $ZnTe$, предварительно отожженном в H -плазме [7]. В настоящей работе мы представляем экспериментальные данные, которые свидетельствуют, что облучение эпитаксиальных пленок $ZnSe:N$ электронным пучком низкой энергии также способствует распаду водородосодержащих комплексов и существенной активации акцепторной примеси азота.

Исследовались образцы эпитаксиальных пленок $ZnSe:N$, выращенных при $T = 330^\circ C$ методом МОПФЭ из ди-трет-бутилселенида и диметилцинк-триметиламина на подложках $GaAs$ с ориентацией (100). В качестве газа-носителя использовался азот. Соотношение потоков элементов VI и II групп периодической системы было 0,18 при потоке азота 140–210 $мл/мин$ и давлении в реакторе 20 $гПа$. Легирование осуществлялось из азотной плазмы. Полученные пленки имели толщину 0,8–2 $мкм$. Концентрация азота в пленках составляла $10^{18} см^{-3}$.

Облучение образцов производилось при $T = 40 K$ непрерывным электронным пучком с энергией $E_e = 3, 10, 30$ и $50 кэВ$, током $I_e = 1 - 25 мкА$ в пятне диаметром $d_e = 0,5 - 3 мм$. Процесс облучения прерывался только для регистрации спектров катодолюминесценции (КЛ). При этом использовались те же параметры электронного пучка, кроме тока, который выбирался из условия малого изменения спектра КЛ в процессе регистрации и обычно не превышал 1 $мкА$. В зависимости от параметров электронного пучка, характерные изменения в спектрах КЛ наблюдались за время облучения t_{ir} от нескольких минут до нескольких часов.

Для сравнения проводилось также непрерывное облучение аналогичных образцов при $T = 40 K$ в течение 8 часов излучением ртутной лампы типа ДРТ-240. При этом интенсивность облучения была сравнима с интенсивностью облучения электронным пучком. Изменение свойств облучаемой пленки $ZnSe:N$ контролировалось по спектрам фотолюминесценции при интенсивности возбуждения примерно в 10 раз меньшей, чем при облучении.

У ряда образцов КЛ исследовалась до и после отжига в водородной УВЧ плазме при $T = 250^\circ C$ в течение 40 $мин$ или в вакууме при $T = 550^\circ C$ в течение 20 $мин$. Детали установки для отжига описаны в [8].

На рис. 1 представлено изменение спектра КЛ в процессе облучения электронным пучком при $T = 40 K$, $E_e = 10 кэВ$, $I_e = 0,5 мкА$ и $d_e = 0,5 мм$. До облучения (кривая 1) спектр КЛ был представлен лишь одной гладкой широкой полосой излучения с мак-

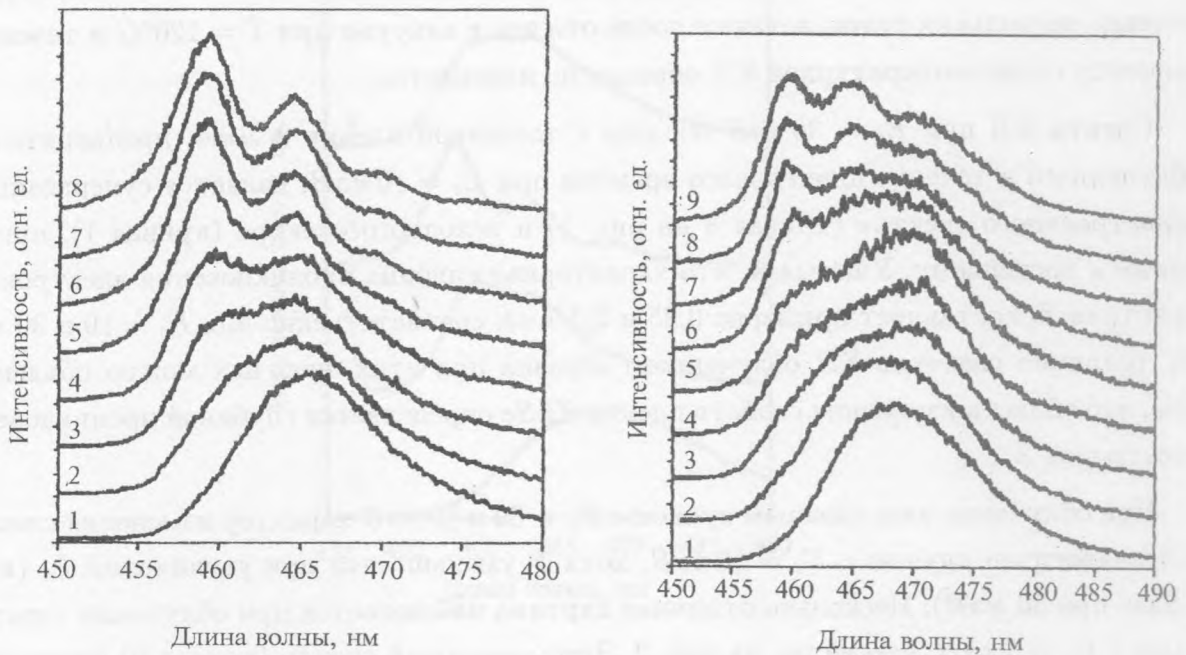


Рис. 1. Спектры КЛ эпитаксиальной пленки $ZnSe:N$ при $T = 40 K$, исходной (кривая 1) и после облучения электронным пучком с $E_e = 10 \text{ кВ}$, $I_e = 0,5 \text{ мкА}$, $d_e = 0,5 \text{ мм}$ в течение 3 (2), 6 (3), 9 (4), 14 (5), 22 (6), 30 (7) и 48 минут (8). Соседние кривые смещены на два деления шкалы.

Рис. 2. Спектры КЛ эпитаксиальной пленки $ZnSe:N$ при $T = 40 K$, исходной (кривая 1) и после облучения электронным пучком с $E_e = 3 \text{ кВ}$, $d_e = 3 \text{ мм}$ и $I_e t_{ir} = 30$ (2), 120 (3), 410 (4), 680 (5), 1150 (6), 1800 (7), 2500 (8), и 4000 $\text{мкА} \cdot \text{мин}$ (9). Соседние кривые смещены на два деления шкалы.

симумом при $\lambda = 466 \text{ нм}$. Интенсивность излучения в экситонной и в длинноволновой (оранжево-красной) областях спектра была по крайней мере на два порядка меньше. С уменьшением плотности возбуждения $j_e = 4I_e/\pi d_e^2$ максимум этой полосы сдвигается в длинноволновую сторону вплоть до $\lambda = 471 \text{ нм}$. В процессе облучения максимум полосы излучения сдвигается в коротковолновую сторону до $\lambda = 459 \text{ нм}$ и появляется ЛО-фононная структура. Характерное время перестройки спектра зависит от энергии электронов и от плотности возбуждения и для данного облучения (рис. 1) составило 20 мин. Это соответствует флюенсу электронов $F = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. После нагрева облу-

ченного образца до комнатной температуры и выдержки его при этой температуре в течение нескольких суток, а также после отжига в вакууме при $T = 120^\circ\text{C}$ в течение 1 ч спектр низкотемпературной КЛ образца не изменяется.

Спектр КЛ при $E_e = 30 \text{ кэВ}$ образца с толщиной пленки 2 мкм , предварительно облученного в течение длительного времени при $E_e = 10 \text{ кэВ}$, является суперпозицией перестроенного спектра (кривая 8 на рис. 1) и исходного спектра (кривая 1), причем ближе к последнему. Учитывая, что характерная глубина проникновения электронов в кристалл Z_e составляет примерно $0,25$ и $2,3 \text{ мкм}$ соответственно для $E_e = 10$ и 30 кэВ [9], различие спектров КЛ облученного образца при этих энергиях можно объяснить тем, что область изменения свойств пленки $ZnSe$ определяется глубиной проникновения электронов Z_e .

При облучении электронным пучком с $E_e = 30$ и 50 кэВ характер изменения спектра КЛ аналогичен случаю с $E_e = 10 \text{ кэВ}$, хотя F уменьшается при увеличении E_e (в 2 – 3 раза при 30 кэВ). Несколько отличная картина наблюдается при облучении электронами с $E_e = 3 \text{ кэВ}$, что видно на рис. 2. Здесь конечный спектр (кривая 9) отличается от конечного спектра после облучения при $E_e = 10 \text{ кэВ}$ (кривая 8 на рис. 1) и так же, как спектр КЛ, полученный при $E_e = 30 \text{ кэВ}$ после облучения при 10 кэВ , может быть представлен суперпозицией перестроенного и исходного спектров (кривые 1 и 8 на рис. 1). Учитывая, что глубина Z_e для $E_e = 3 \text{ кэВ}$ не превышает $0,05 \text{ мкм}$ [9], наблюдаемое отличие мы объясняем тем, что из-за диффузии неравновесных носителей область возбуждения, а следовательно, и область излучения, превышает глубину проникновения электронов в кристалл. Изменения в кристалле под действием электронного облучения происходят лишь в области ионизации, а не в области возбуждения, как предполагалось в [10]. В пользу этого вывода свидетельствует также тот факт, что при оптическом возбуждении излучением ртутной лампы с примерно той же интенсивностью возбуждения, как и в случае электронного пучка, никаких изменений в спектре фотолюминесценции не было обнаружено.

Связь наблюдаемых изменений в спектре КЛ с присутствием водорода в исследуемых пленках подтверждается экспериментальными результатами, показанными на рис. 3. Здесь представлены спектры КЛ образцов толщиной $0,85 \text{ мкм}$, исходного (кривая 1), отожженного в вакууме при 550°C в течение 20 мин (кривая 2) и облученного электронным пучком с $E_e = 30 \text{ кэВ}$ до полной перестройки спектра (кривая 3), а затем отожженного в H -плазме при $T = 250^\circ\text{C}$ в течение 40 мин (кривая 4). Видно, что отжиг в вакууме (сравните кривые 1 и 2) приводит к изменениям, похожим на измене-

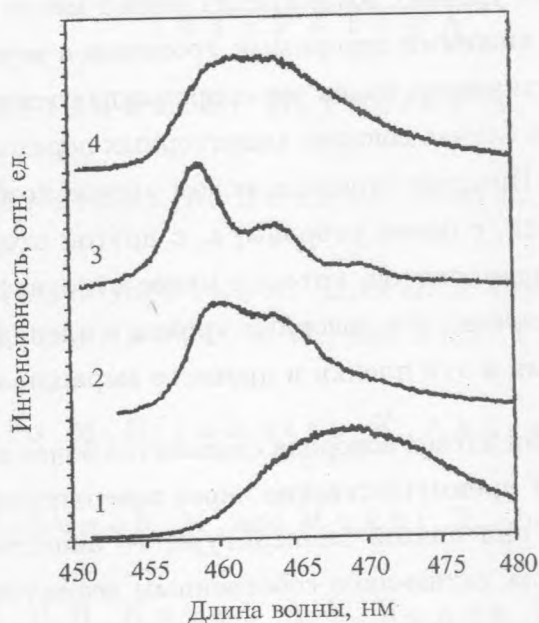


Рис. 3. Спектры КЛ образцов эпитаксиальной пленки $ZnSe:N$ при $E_e = 10$ кэВ и $T = 40$ К, исходного (кривая 1), отожженного в вакууме при $T = 550^\circ C$ в течение 20 мин (кривая 2) и облученного электронным пучком с $E_e = 30$ кэВ до полной перестройки спектра (кривая 3), а затем отожженного в H -плазме при $T = 250^\circ C$ в течение 40 мин (кривая 4). Соседние кривые смещены на 9 делений шкалы.

ния, наблюдаемые при облучении электронным пучком. С другой стороны, изменения в спектре КЛ после отжига в H -плазме (сравните кривые 3 и 4) можно интерпретировать как возвращение к исходному состоянию. Однако температурный отжиг не дает столь ярко выраженного эффекта, с одной стороны, из-за неоптимальных условий отжига, а, с другой стороны, при температурах, соответствующих температурам отжига, могут включаться другие механизмы компенсации азотных акцепторных центров.

Широкая гладкая полоса излучения, связанная с азотной примесью, наблюдалась ранее в сильно легированных и компенсированных эпитаксиальных пленках $ZnSe:N$ [11, 12], однако ее природа до сих пор неясна в деталях. Далее мы будем придерживаться модели сильно легированного и компенсированного полупроводника [13], недавно использованной для описания азотной полосы излучения в компенсированном $ZnSe:N$ [14]. Согласно этой модели в условиях сильной компенсации доноры и акцепторы заряжены и в пленке возникает неоднородное внутреннее электрическое поле, искривляющее края

разрешенных зон. При низких уровнях возбуждения имеют место переходы между пространственно разнесенными нижними донорными уровнями и верхними акцепторными уровнями, которые из-за искривления краев зон сопровождаются излучением с заметно большей длиной волны, чем в случае донорно-акцепторных переходов в слабо компенсированных полупроводниках. При достаточно высоком уровне возбуждения происходит экранировка внутреннего поля, с одной стороны, а, с другой стороны, становятся более вероятными переходы зона-акцептор, которые менее чувствительны к внутренним полям. При этом мы предполагаем, что донорные уровни в пленках $ZnSe:N$ создаются атомами водорода, вошедшими в эти пленки в процессе выращивания.

При электронном облучении атомы водорода становятся более подвижными и удаляются из области возбуждения преимущественно через поверхность в вакуум. Поскольку это удаление происходит при низкой температуре, то акцепторная примесь азота не может быть компенсирована каким-либо собственным дефектом. В результате уровень Ферми опускается до уровня акцептора, акцепторы становятся нейтральными, и внутреннее поле исчезает. Это приводит к сужению линии излучения при переходах на акцепторные уровни (преобладают переходы зона-акцептор), и, по аналогии с $GaN:Mg$ [6], следует ожидать заметного уменьшения удельного сопротивления. Механизм воздействия электронного пучка на атомы водорода мы связываем с ионизацией водородосодержащих комплексов или ближайших атомов решетки, в результате которой атом водорода выталкивается электрическим полем иона по меньшей мере в соседний узел решетки.

Таким образом, приведенные в данной работе результаты показывают, что при облучении электронами низкой энергии эпитаксиальных пленок $ZnSe:N$, выращенных методом МОПФЭ, достигается существенная активация акцепторной примеси азота, что, по-видимому, может быть использовано для получения низкоомных пленок $ZnSe$ p -типа проводимости. Учитывая при этом склонность $ZnSe$ к самокомпенсации, процесс выращивания целесообразно проводить при условиях, когда лишь водород является компенсатором акцепторной примеси, чтобы после его вывода при электронном облучении достигнуть минимальной степени компенсации.

Авторы благодарят Г. П. Яблонского и А. Л. Гурского за постоянный интерес к данной работе и полезные обсуждения. Результаты, представленные в данной работе, стали возможными отчасти благодаря поддержке Международного научного фонда и Российского правительства, грант MD-1300.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Kamata A., Mitsuhashi H., Fujita Y. Appl. Phys. Lett., **63**, 3353 (1993).
- [2] Taudt W., Schneider A., Heuken M. et al., J. Cryst. Growth, **138**, 418 (1994).
- [3] Kuhn W. S., Driad R., Stanzl H. et al., J. Cryst. Growth, **138**, 448 (1994).
- [4] Pearson S. J., Corbett J. W., and Shi T. S. Appl. Phys., A **43**, 153 (1987).
- [5] Amano H., Kito M., Hiramatsu K., Akasaki I. Jpn. J. Appl. Phys., **28**, L2112 (1989).
- [6] Nakamura S., Senoh M., and Mukai T. Jpn. J. Appl. Phys., **30**, L1708 (1991).
- [7] Козловский В. И., Крыса А. Б., Попов Ю. М. Краткие сообщения по физике ФИАН, No. 9 – 10, 38 (1994).
- [8] Козловский В. И., Коростелин Ю. В., Крыса А. Б. ЖПС, **60**, N 1 – 2, 106 (1994).
- [9] Trager-Cowan C., Yang F., and O'Donnell K. P. Advanced Materials for Optics and Electronics, **3**, 295 (1994).
- [10] Van Vechten J. A., Zook J. D., Horning R. D., and Goldenberg B. Jpn. J. Appl. Phys., **31**, 3662 (1992).
- [11] Ito S., Ikeda M., and Akimoto K. Jpn. J. Appl. Phys., **31**, L1316 (1992).
- [12] Hoffmann A., Heitz R., Lummer B. et al., J. Cryst. Growth, **138**, 379 (1994).
- [13] Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках, М., Мир, 1973 г., с. 165.
- [14] Baume P., Gutowski J., Kurtz E., Hommel D. Intensity-dependent energy and lineshape variation of donor-acceptor pair bands in highly compensated *ZnSe:N*. Seventh Int. Conf. on II – VI Compounds and devices, august 13 – 18 1995, Programm and Abstracts, Th-14a, Heriot-Watt University, Edinburg, UK. Будет опубликовано в J. Crystal Growth.

Поступила в редакцию 27 декабря 1995 г.