

УДК 535.37

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГОВ В ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ НА КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК ZnTe, ВЫРАЩЕННЫХ МЛЭ НА ПОДЛОЖКАХ GaAs

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

С помощью низкотемпературной катодолюминесценции показано, что отжиг в водородной плазме приводит к частичной пассивации центров безызлучательной рекомбинации, связанных с дислокациями в эпитаксиальных пленках ZnTe.

Излучательные свойства эпитаксиальных пленок ZnTe, выращенных при относительно низкой температуре ($T_g < 400^\circ\text{C}$), в значительной степени зависят от согласования этих пленок с подложкой по параметрам кристаллической решетки и коэффициентам температурного расширения (КТР) [1]. При значительном рассогласовании эффективность излучения крайне низка из-за наличия в пленке большой концентрации дислокаций несоответствия, возникающих в процессе роста, или дислокаций, возникающих в процессе охлаждения структуры для релаксации термоупругих напряжений. Ранее [2] было установлено, что в CdS оборванные связи механически введенных дислокаций могут быть пассивированы атомарным водородом путем отжига образцов в водородной плазме (Н-плазме). В настоящей работе исследуется возможность увеличения интенсивности катодолюминесценции (КЛ) эпитаксиальных пленок ZnTe с помощью отжига в Н-плазме.

Рост пленок ZnTe толщиной 3 мкм осуществлялся на подложках GaAs с разориентацией $1,5^\circ$ относительно плоскости (100) при $T_p = 300^\circ\text{C}$ и соотношении потоков Zn и Te 1:1. Предварительно подложки травились в растворе $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (5:1:1) и нагревались до 650°C для удаления окислов. Скорость роста составила 1 мкм/ч. Отжиг в Н-плазме осуществлялся при 320°C в течение 40 мин. Н-плазма создавалась УВЧ генератором в потоке H_2 . КЛ исследовалась при энергии электронов $E = 10 - 30 \text{ кэВ}$,

токе i мкА, диаметре электронного пучка на образцах 0,5 – 1,0 мм и температуре 35 К.

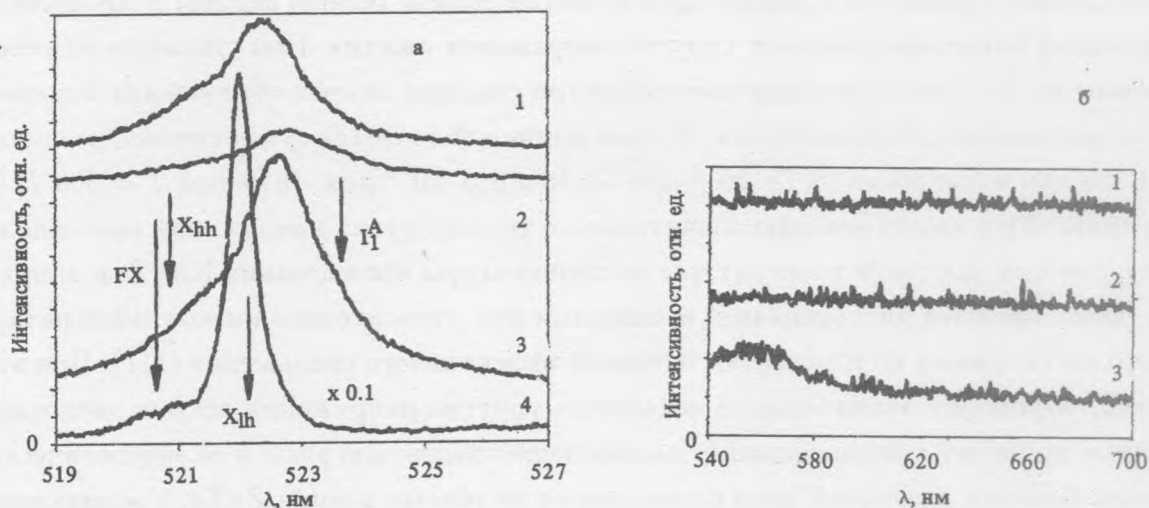


Рис. 1. Спектры коротковолновой (а) и длинноволновой (б) КЛ при $E = 10$ кэВ пленок $ZnTe/GaAs(100)$: исходной (1), отожженной в H_2 (2), в H -плазме (3), и объемного монокристалла $ZnTe$ (4).

На рис. 1 представлены спектры КЛ при $E = 10$ кэВ пленок $ZnTe/GaAs$ до и после отжига в H -плазме и молекулярном водороде, а также для сравнения – спектр монокристалла $ZnTe$, выращенного методом пересублимации при $T_g = 1130^\circ C$ [3]. Стрелкой FX указано спектральное положение свободного экситона в объемных образцах $ZnTe$, а стрелками X_{hh} , X_{lh} и I_1^A – соответственно положения свободного экситона с тяжелой и легкой дыркой и экситона, связанного с нейтральным акцептором по данным низкотемпературной фотолюминесценции (1,6 К), полученным на пленках $ZnTe/GaAs$ толщиной 2 мкм, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) при $T_g = 320^\circ C$ в работе [1].

Спектр исходной пленки содержит лишь одну линию излучения с максимумом вблизи $\lambda = 522,5$ нм, имеющую коротковолновое плечо в области 521 – 521,5 нм. Эта линия имеет в 3 – 4 раза большую полуширину, сдвинута в длинноволновую область примерно на 2 мэВ и имеет примерно на порядок меньшую интегральную интенсивность по сравнению с линией, наблюдаемой в этой области у объемных образцов. Эти отличия связаны с остаточными упругими напряжениями растяжения в пленках (длинноволновый сдвиг) и большой концентрацией структурных дефектов, ответственных за эффективную безызлучательную рекомбинацию (уширение линии и уменьшение ее

интенсивности).

Упругие напряжения в пленках $ZnTe/GaAs$ возникают по двум причинам. Из-за существенного различия в параметрах решетки вблизи гетерограницы в процессе выращивания возникают сильные упругие напряжения сжатия. При удалении от гетерограницы на 1 – 3 мкм эти напряжения быстро спадают за счет образования в процессе роста дислокаций несоответствия. Второй причиной является существенное различие в КТР пленки и подложки ($5,75 \cdot 10^{-6}$ для $GaAs$ и $8,3 \cdot 10^{-6}$ для $ZnTe$ при $T = 300 K$ [1]), что приводит к возникновению значительных термоупругих напряжений при охлаждении пленки от ростовой температуры до температуры исследования КЛ. Эти напряжения релаксируются дислокациями, вводимыми при относительно низкой температуре с поверхности пленки по плоскостям наиболее эффективного скольжения (111). При этом, однако, возникают значительные локальные упругие напряжения вокруг дислокаций, которые приводят к неоднородному расщеплению валентной зоны и ее энергетическому сдвигу. Потолок валентной зоны флуктуирует по объему пленки $ZnTe$, и возникающие при этом энергетические ямы способны локализовать неравновесную дырку, которая затем захватывает неравновесный электрон, образуя локализованное экситонное возбуждение. Поэтому линию излучения с $\lambda = 522,5$ нм мы относим к излучению экситона, локализованного на структурных микронеоднородностях, а ее коротковолновое плечо – к излучению свободного экситона.

Отжиг в Н-плазме приводит к увеличению интенсивности линии с $\lambda = 522,5$ нм примерно в 2 раза и появлению слабого, но хорошо выявляемого излучения в области 540 – 570 нм. Отжиг в молекулярном водороде приводит лишь к уменьшению интенсивности коротковолновой линии.

Изменения в спектре КЛ пленок $ZnTe/GaAs$ после отжига в Н-плазме можно объяснить тем, что атомарный водород, диффундируя от поверхности пленки вглубь, заполняет оборванные связи структурных дефектов и тем самым пассивирует безызлучательные каналы рекомбинации. При этом образуются водородосодержащие комплексы и с точечными дефектами типа вакансий. Мы предполагаем, что излучение в области 540–570 нм обусловлено одним из таких комплексов, а именно (H, V_{Zn}) [3].

Однако отжиг в Н-плазме проходил при температуре, близкой к ростовой, и поэтому можно предположить, что большая часть дислокаций, введенных во время охлаждения образца от ростовой температуры до температуры исследования КЛ, исчезла при нагревании в результате обратного скольжения на поверхность образца. В этом случае водород пассивирует лишь остаточные дефекты после скольжения дислокаций,

релаксировавших термоупругие напряжения, и малоподвижные ростовые дислокации несоответствия вблизи гетерограницы. Но после повторного охлаждения, теперь уже от температуры отжига (320°C) до температуры исследования (35 K), вновь возникают термоупругие напряжения и вновь вводятся дислокации, уменьшающие эти напряжения. Поэтому положительный эффект от водородной пассивации не получается столь значительным, как ожидалось, исходя из результатов работы [2]. Уменьшение интенсивности КЛ после отжига в молекулярном водороде связано с дополнительным ухудшением структуры пленки в результате повторного процесса нагревания – охлаждения.

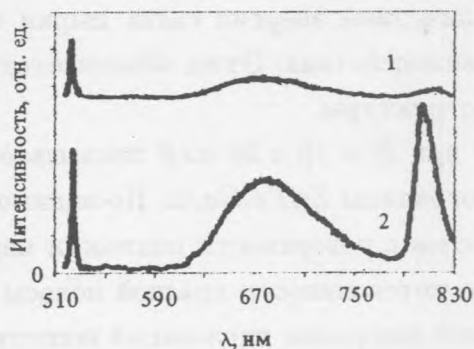


Рис. 2. Спектры КЛ при $E = 30\text{ кэВ}$ пленок ZnTe/GaAs (100): исходной после химического травливания $\sim 1,5\text{ мкм}$ (1) и отожженной в Н-плазме (2).

На рис. 2 представлены спектры КЛ при $E = 30\text{ кэВ}$ пленок ZnTe/GaAs : отожженной в Н-плазме и исходной, но после травливания $\sim 1,5\text{ мкм}$ в полирующем травителе – растворе CrO_3 в HCl . В отличие от $E = 10\text{ кэВ}$, при которой характерная глубина возбуждения катодоллюминесценции составляла примерно $z = 0,25\text{ мкм}$, в случае $E = 30\text{ кэВ}$ мы имели $z = 2,3\text{ мкм}$. Сравнение с химически травленной пленкой проводилось потому, что при отжиге в Н-плазме величина съема пленки также составила $\sim 1,5\text{ мкм}$. Из рис. 2 видно, что помимо уже обсужденных линий в спектре КЛ присутствуют широкая полоса красного излучения ($\lambda = 680\text{ нм}$) с коротковолновым краем вблизи 620 нм и краевое излучение подложки GaAs с максимумом вблизи 810 нм , причем отжиг в Н-плазме существенно увеличивает интенсивность этих полос излучения. Столь широкая красная полоса ранее не наблюдалась, хотя ее коротковолновая граница совпадает с известной полосой излучения экситона, связанного на изоэлектронном центре O_{Te} , которая наблюдалась и в совершенных эпитаксиальных пленках ZnTe/GaAs [4]. Основываясь на приведенных выше предположениях о существовании

в исследуемых пленках значительной флуктуации энергетического положения потолка валентной зоны, мы считаем, что несмотря на большую спектральную ширину, эту красную полосу также можно приписать кислородным центрам. Атом кислорода, как и в однородном кристалле $ZnTe$, захватывает неравновесный электрон, однако неравновесная дырка в структурно-неоднородной пленке захватывается энергетическими ямами, образованными флуктуацией потолка валентной зоны. Далее рекомбинация происходит аналогично донорно-акцепторной рекомбинации. В зависимости от энергии связи локализованной дырки длина волны излучения будет изменяться в широком диапазоне с коротковолновой границей, соответствующей излучению экситона, локализованного на O_{Te} . Кроме того, с увеличением энергии связи дырки следует ожидать увеличения электрон-фононного взаимодействия. Этим объясняется большая ширина красной полосы и отсутствие у нее структуры.

Сравнение спектров КЛ при $E = 10$ и 30 кэВ показывает, что кислородная полоса сосредоточена вблизи гетерограницы $ZnTe-GaAs$. По-видимому, это является следствием неполного удаления окислов с поверхности подложки перед наращиванием пленки $ZnTe$. Заметное повышение интенсивности красной полосы после отжига в H-плазме можно объяснить пассивацией водородом дислокаций несоответствия, сосредоточенных в пленке $ZnTe$ вблизи гетерограницы, а увеличение интенсивности краевого излучения подложки $GaAs$ – уменьшением поверхностной рекомбинации на гетерогранице.

Таким образом, в работе показано, что отжиг в H-плазме увеличивает интенсивность низкотемпературной КЛ эпитаксиальных пленок $ZnTe$, выращенных МЛЭ на подложках $GaAs$. Однако положительный эффект не слишком велик из-за значительного структурного ухудшения пленок в процессе их охлаждения после отжига.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Kudlek G. and Gutowski J. J. Luminescence, **52**, 55 (1992).
- [2] Козловский В. И., Крыса А. Б. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 7, 11 (1991).
- [3] Козловский В. И., Крыса А. Б. ФТТ, **35**, N 12 (1993).
- [4] E k a w a M. and T a g u c h i T. Jap. J. Appl. Phys., **28**, N 8, L1341 (1989).

Поступила в редакцию 10 января 1994 г.