

КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ АНОДНОГО ОКСИДА ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА

*Н.Н.Берченко, М.М.Батенчук, И.И.Ижнин,
В.П.Савчин, А.И.Винникова*

Катодолюминесценция (КЛ) является эффективным, хотя и относительно редко используемым методом изучения собственных оксидных слоев сложных полупроводников. Так, исследования КЛ анодных оксидных пленок (АОП) $Cd_xHg_{1-x}Te$ показали, что основными излучательными центрами в АОП этого материала являются дефекты, связанные с дефицитом кислорода в АОП [1], что хорошо согласуется со знаком фиксированного заряда в АОП и механизмом ионного переноса при его росте. Представляют интерес аналогичные исследования АОП халькогенидов свинца, для которых и механизм роста АОП и свойства границы раздела полупроводника с оксидом качественно отличны от АОП $Cd_xHg_{1-x}Te$.

Исследовались АОП $PbTe$, выращенные в слабокислом электролите на основе поллярных органических растворителей и имевшие толщину до 200 нм. Исходные образцы $PbTe$ представляли эпитаксиальные слои n -типа, выращенные на подложках BaF_2 методом мгновенного испарения, или инокристаллы p -типа с поверхностью, химически полированной в $Brg_2 + HBr$. Кроме того, исследовалась КЛ простых оксидов Pb и Te , синтезированных в виде порошков TeO_2 и PbO и анодно окисленной поверхности монокристаллов теллура.

Спектры КЛ возбуждались импульсами электронов с длительностью 3–15 мкс и частотой повторения 50 Гц при плотности тока в пучке диаметром 1 мм до $10^2 - 10^{-3}$ мкА/мм² и энергии электронов 1–10 кэВ. При этом глубина проникновения электронов составляла до 1 мкм при 10 кэВ, т.е. была больше толщины АОП. Спектры излучения регистрировались в диапазоне 0.2–0.7 мкм с помощью ФЭУ-106.

На рис. 1 представлен типичный спектр катодолюминесценции АОП $PbTe$ при 77 К, в котором явно выражены четыре полосы с максимумами при 2.3, 3.0, 3.5 и 3.8 эВ. Было установлено, что вид спектра качественно оставался неизменным для АОП, выращенных как на объемных монокристаллах, так и на эпитаксиальных слоях, хотя интенсивность всех полос была максимальна для АОП на монокристаллах. Важной особенностью АОП $PbTe$ по сравнению с АОП $Cd_xHg_{1-x}Te$ было то, что вид спектров КЛ для них слабо зависел от режимов анодного окисления. Кроме того, АОП $PbTe$ обладали значительно большей устойчивостью к электронному облучению в широких пределах энергий электронного пучка. Это позволило исследовать для них температурные зависимости и зависимость амплитуды пиков КЛ от энергии электронов (рис. 2), что дает информацию о распределении по толщине АОП центров излучательной рекомбинации. Видно, что при увеличении энергии электронов до 3 кэВ интенсивность КЛ монотонно возрастает. Это можно объяснить тем, что с ростом энергии увеличивается глубина проникновения электронов и растет объем, в котором возбуждается излучательная рекомбинация. Кроме того, приповерхностный слой, в котором возбуждается КЛ при малых энерги-

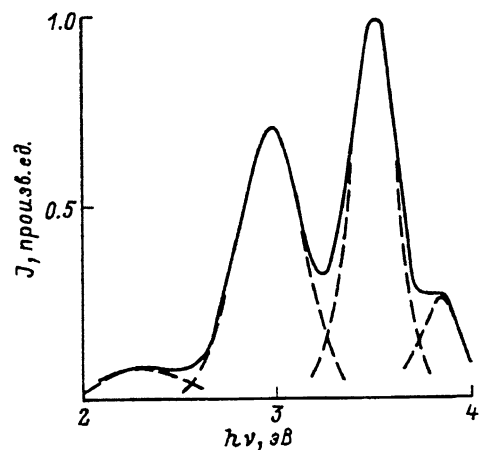


Рис. 1. Типичный спектр катодоллюминесценции при 77 К анодной оксидной пленки РbТе, выращенной в гальваностатическом режиме, толщина пленки 200 нм.

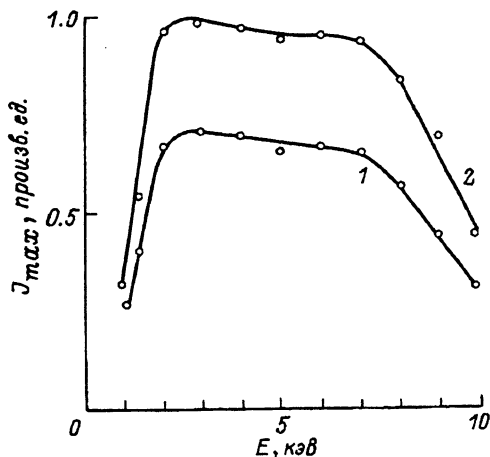


Рис. 2. Зависимость интенсивностей полос КЛ АОП РbТе в максимумах интенсивности люминесценции при 77 К от энергии электронного пучка. 1, 2 — пики с энергией 2.97 и 3.49 эВ, показанные на рис. 1.

ях электронов, является обычно “мертвой зоной” для люминесценции из-за поверхностных загрязнений. В диапазоне от 3 до 7 кэВ интенсивность КЛ практически не меняется, что согласуется с данными электронной оже-спектроскопии об однородности по элементному составу основного объема АОП [2]. При энергиях более 7 кэВ электронный пучок “прошивает” АОП и его энергия в основном поглощается уже в полупроводнике.

Прежде чем перейти к обсуждению происхождения полос КЛ АОП, рассмотрим основные особенности КЛ простых оксидов. Спектр КЛ для РbО состоит из одной полосы излучения с максимумом при ~ 2.3 эВ, причем ее интенсивность быстро уменьшается с временем облучения электронами. Спектры КЛ ТеО₂ подробно проанализированы в [1], их основной особенностью является наличие широкой полосы КЛ с максимумом в диапазоне 2.1–2.4 эВ, причем электронное облучение сдвигает положение максимума в длинноволновую область, одновременно уменьшая его интенсивность. Этот эффект, связанный с увеличением отклонений от стехиометрии устойчивого оксида теллура ТеО₂ в сторону дефицита кислорода под действием электронного облучения или условий анодного окисления, наблюдался также для АОА Cd_xHg_{1-x}Te ($x = 0.0, 0.2, 1.0$), однако на КЛ АОП РbТе он не проявляется. Это позволяет предполагать, что КЛ АОП РbТе не связана с дефицитом кислорода в соединениях типа ТеО₂. Для оксидных слоев на РbТе термодинамические расчеты, проведенные методом диаграмм сосуществующих фаз [3], предсказывают появление РbТеО₃, который может быть более стабильным, чем простые оксиды. К сожалению, зонная структура РbТеО₃ неизвестна, поэтому можно только строить предположения о природе высокоэнергетических полос КЛ. Скорее всего, они связаны с внутрицентральной люминесценцией на ионах Рb²⁺ в РbТеО₃ или же в ТеО₂, легированном свинцом. В пользу этого механизма свидетельствует и то, что температурный сдвиг dE/dT для

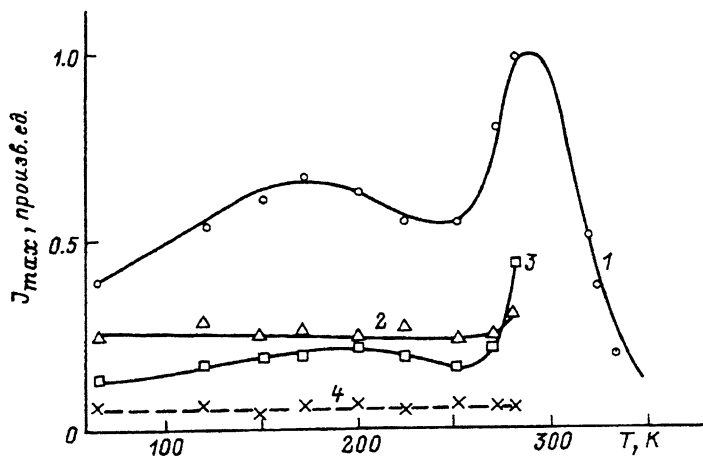


Рис. 3. Зависимость интенсивностей КЛ от температуры в полосах с максимумами 3.5 (1), 3.0 (2), 3.8 (3) и 2.3 эВ (4).

этих полос имеет типичные для внутрицентровых переходов величины $\sim 10^{-5}$ эВ/град. Поэтому их можно связать с переходами в центре люминесценции типа PbO_n ($n = 4, 6, 8$). Так, в стеклах состава $K_2O_3V_2O_3$ ($2 \leq n \leq 8$) + 1 вес.% PbO наблюдались две полосы люминесценции с максимумами 2.45 и 2.85 эВ, объясняемые переходами ${}^3P_2 \rightarrow {}^1S_0$ и ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ в люминесцентном центре состава PbO_3 с симметрией C_{4v} [5]. При понижении симметрии до C_{2v} становится разрешенным еще один, третий, переход, который, вероятно, и наблюдался при исследовании фотолюминесценции комплексов свинца в замороженных электролитах $LiCl$ и KCl [5], где были обнаружены переходы с энергиями 2.9, 3.2 и 3.4 эВ. Температурная зависимость интенсивностей КЛ для трех высокоэнергетических полос в АОП $PbTe$ (рис. 3) хорошо описывается до $T = 250$ К, предложенной в [5] энергетической конфигурационной моделью Pb^{2+} комплексов. Такие изменения интенсивностей при возбуждении энергией, значительно превышающей энергию между основным и наивысшим возбужденным уровнем, свидетельствуют о значительном влиянии термоактивированных переходов на перераспределение заселенностей возбужденных уровней. При температуре выше 250 К наблюдается резкое увеличение интенсивности КЛ всех компонентов, относящихся к комплексу PbO_n . На рис. 3 показан только лишь ход наиболее интенсивного компонента с энергией 3.5 эВ, так как точные значения интенсивностей остальных не удалось определить из-за сильного перекрытия полос люминесценции. Такое увеличение всех компонентов может быть объяснено в предположении, что при $T > 250$ К из-за сильного электрон-фононного взаимодействия изменяется форма потенциальных кривых возбужденных состояний таким образом, что резко уменьшается доля безызлучательных переходов.

К сожалению, у нас нет данных по исследованию Урбаховского края поглощения $PbTeO_3$ и TeO_2 , откуда можно было бы получить параметр σ_0 , определяющий вероятность изменения формы потенциальной кривой возбужденного состояния. Однако тот факт, что в элементарном оксиде $\sigma_0 = 0.12$ [6], т.е. сила электрон-фононного взаимодей-

ствия $b = 2/3\sigma_0^{-1}$ порядка 6, свидетельствует о том, что по крайней мере в PbO возможны резкие перестройки формы и взаимного положения потенциальных кривых возбужденных состояний, так как обычно в кристаллах, где $g > 1.8$, наблюдаются явления, связанные с такой перестройкой [7]. Из рис. 3 также видно, что полоса с максимумом 2.3 эВ, скорее всего, не имеет отношения к описанному выше сложному центру свечения и представляет КЛ дефекта, характерного для простого оксида PbO , находящегося, однако, в иной матрице (вероятно, PbTeO_3), делающей его более устойчивым к облучению. Поэтому особенно интересным становится сравнение КЛ АОП PbTe с КЛ оксидной пленки PbTe , полученной химическим окислением. Элементный состав химического оксида по данным электронной оже-спектроскопии приблизительно такой же, как и у анодного [8], но КЛ для него, наблюдаемая в диапазоне 2.0...2.6 эВ, исчезает при облучении электронами настолько быстро, что для нее даже не удается снять спектральную характеристику. Это можно объяснить тем, что в отличие от анодного окисления при химическом происходит образование только простых оксидов, стойкость которых при электронном облучении, как следует из эталонных спектров, мала. Это еще раз подтверждает высокую чувствительность метода катодолюминесценции именно к дефектной структуре этих материалов.

Список литературы

- [1] Берченко Н.Н., Войцеховский А.В., Ижнина Н.Ю. и др. // Поверхность. 1991. № 5. С. 107–112.
- [2] Афонин О.Ф., Берченко Н.Н., Винникова А.И. и др. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 7. С. 48–49.
- [3] Медведев Ю.В., Берченко Н.Н., Костиков Ю.П. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1987. Т. 23. № 1. С. 108–111.
- [4] Белый М.У., Отрименко Б.А., Яблочков С.М. // УФЖ. 1977. Т. 22. № 10. С. 1625–1629.
- [5] Белый М.У., Колесник А.С., Отрименко Б.А., Ящук В.П. // ЖПС. 1987. Т. 45. № 6. С. 924–930.
- [6] Извозчиков В.А., Тимофеев О.А. Фотопроводящие окислы свинца в электронике. Л.: Энергия, 1979. 144 с.
- [7] Toyozawa G. // Tech. Rep. J. SS. P. Ser. A. 1964. Vol. 119. N 1. P. 1–23.
- [8] Берченко Н.Н., Гришина Т.А., Дробкин И.А. и др. // Письма в ЖИФ. 1988. Т. 14. Вып. 12. С. 1071–1075.

Львовский политехнический институт

Поступило в Редакцию
7 июня 1992 г.