

УДК 535.37

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СЕЛЕНИДА ЦИНКА, ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННОГО КИСЛОРОДОМ

У. А. Аминов, А. А. Галаев¹, А. Н. Георгобиани, Б. Т. Эльгазаров²

Проведены сравнительные исследования спектров фотолюминесценции образцов $ZnSe$, ионно-имплантированных кислородом и аргоном и отожженных в соответствующих атмосферах при температурах 300 – 350°С. Показано, что ионная имплантация кислородом приводит к образованию мелких акцепторных центров с энергией ионизации $E_a \approx 85 \pm 2$ мэВ.

Селенид цинка – прямозонный полупроводник из группы II-VI. Его ширина запрещенной зоны равняется 2,715 эВ при комнатной температуре. В связи с этим он является одним из самых перспективных материалов для получения структур, излучающих свет в сине-голубой области спектра. Наиболее эффективны структуры типа $p-n$ переходов, в которых свечение возникает в результате инжекции неосновных носителей тока. Однако широкозонные полупроводники II-VI с шириной запрещенной зоны 2,4 эВ и выше имеют монополярную, электронную проводимость. Это связано с тем, что при введении акцепторной примеси термодинамически выгодно образование компенсирующего собственно-дефектного донора – вакансии халькогена или междоузельного атома металла. В работе [1] было показано, что для подавления процессов самокомпенсации необходимо проводить технологические процессы приготовления и легирования материалов при температурах ниже критических. Для $ZnSe$ p -типа эта температура должна быть ниже 500°С [1, 2], что меньше температур технологических процессов обычных методов приготовления и легирования $ZnSe$. Эти ограничения снимаются в методе ионного легирования, который проводят при комнатной температуре с последующим отжигом радиационных дефектов при температуре ниже критической.

¹Московский институт стали и сплавов, Москва, Россия.

²Ташкентский физико-технический институт, Ташкент, Узбекистан.

В работах [3, 4] сообщается о получении $ZnSe$ p -типа ионной имплантацией лития Li^+ , а в работах [5, 6] – ионной имплантацией фосфора P^+ . В [7] сообщено о получении p - n перехода имплантацией азота (N^+) в монокристаллы селенида цинка.

В последние годы проведены работы по получению $ZnSe$ p -типа с помощью легирования кислородом в процессе роста методом молекулярно-лучевой эпитаксии [8, 9]. В этих работах в спектрах фотолуминесценции (ФЛ) при температуре жидкого гелия наблюдалась линия с $\lambda_{max} \approx 443,65$ нм и обозначаемая I_1 [10], которая соответствует аннигиляции экситона, связанного на акцепторном центре, и полоса в области излучения донорно-акцепторных пар (ДАП) с максимумом $\lambda_{max} \approx 455$ нм. Этим данным соответствует энергия ионизации акцепторного центра $E_a = 80$ мэВ. Авторы связали этот центр с кислородом, замещающим селен.

Целью настоящей работы являлось получение мелких акцепторных центров путем ионного легирования кислородом. В качестве исходных образцов были использованы монокристаллы $ZnSe$ n -типа, выращенные из расплава с удельным сопротивлением ~ 10 Ом·см. Образцы размером $5 \times 5 \times 1$ мм³ были ориентированы в плоскости (111). После механической шлифовки и полировки они были обработаны в полирующем травителе $CrO_3:HCl$ (20 мл:30 г) в течение 10 минут. Имплантация ионами кислорода O^+ или аргона Ar^+ проводилась при комнатной температуре. Энергия ионов $E \cong 300$ кэВ, дозы $D \sim 10^{15} - 10^{16}$ см⁻².

Спектры ФЛ регистрировались при температуре жидкого азота на установке, включающей в себя монохроматор МДР-23; источником возбуждения служил пучок импульсного азотного лазера ЛГИ-21 ($\lambda = 337,1$ нм, $\tau_{имп} = 10$ нс, $P = 10$ мВт), а сигнал регистрировался с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-100.

В спектре ФЛ исходных кристаллов (рис. 1) в коротковолновой (КВ) области доминирует линия с $\lambda_{max} \approx 445$ нм, которая соответствует аннигиляции связанного экситона на мелком нейтральном доноре и обозначается I_2 [10]. Энергия ионизации этого донора может быть оценена по эмпирической формуле $E_d = 5(E_x - E_b)$ [11], где E_x – энергия свободного экситона ($E_x = 2,792$ эВ [12]), E_b – энергия связи экситона. В нашем случае $E_b = 2,786$ эВ и $E_d \approx 30$ мэВ. Полученное значение соответствует энергии ионизации нейтрального донора, обусловленного междоузельным цинком Zn_i [13]. В области излучения ДАП наблюдается полоса с $\lambda_{max} \approx 459$ нм и ее фононные повторения. В длинноволновой (ДВ) области наблюдается широкая полоса самоактивированной люминесценции (САЛ), обусловленная комплексными центрами, в состав которых в качестве акцепторного центра входит вакансия цинка V_{Zn} , а в качестве донора – элемент

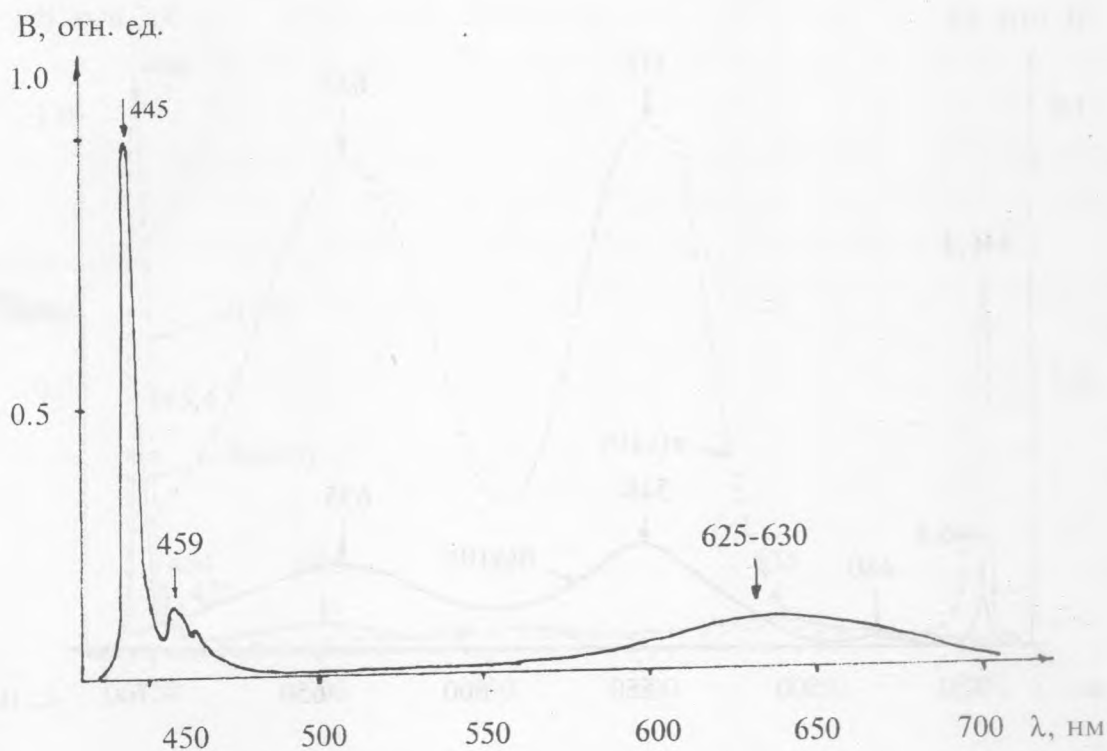


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции исходных монокристаллов $ZnSe$ при температуре жидкого азота.

III группы [14].

Образцы $ZnSe$ имплантировались ионами кислорода O^+ и для сравнения – ионами Ar^+ с одинаковой энергией и дозой. После имплантации образцы отжигались в соответствующих атмосферах, т.е. соответственно в атмосфере кислорода или аргона. При этом каждый образец последовательно подвергался четырем отжигам, от температуры $300^\circ C$ до $450^\circ C$. Длительность каждого отжига – 15 минут.

Перейдем к рассмотрению спектров ФЛ имплантированных образцов. Сразу после имплантации ионов кислорода и аргона (без отжига) краевая и экситонная полосы гаснут, а вместо них появляется слабая полоса САП с $\lambda_{max} \approx 635$ нм. После отжига при $300^\circ C$ в спектре ФЛ кристаллов, имплантированных аргоном (рис. 2), появляются: линия связанного экситона с $\lambda_{max} \approx 446,4$ нм, слабая полоса в области фоновых повторений ДАП ($\lambda_{max} \sim 480$ нм), а также полоса с $\lambda_{max} \approx 548$ нм, которая интерпретируется как излучательный переход электрона с мелкого донорного уровня на глубокий акцепторный уровень вакансии цинка V_{Zn} [14] и широкая полоса САЛ с $\lambda_{max} \approx 635$ нм.

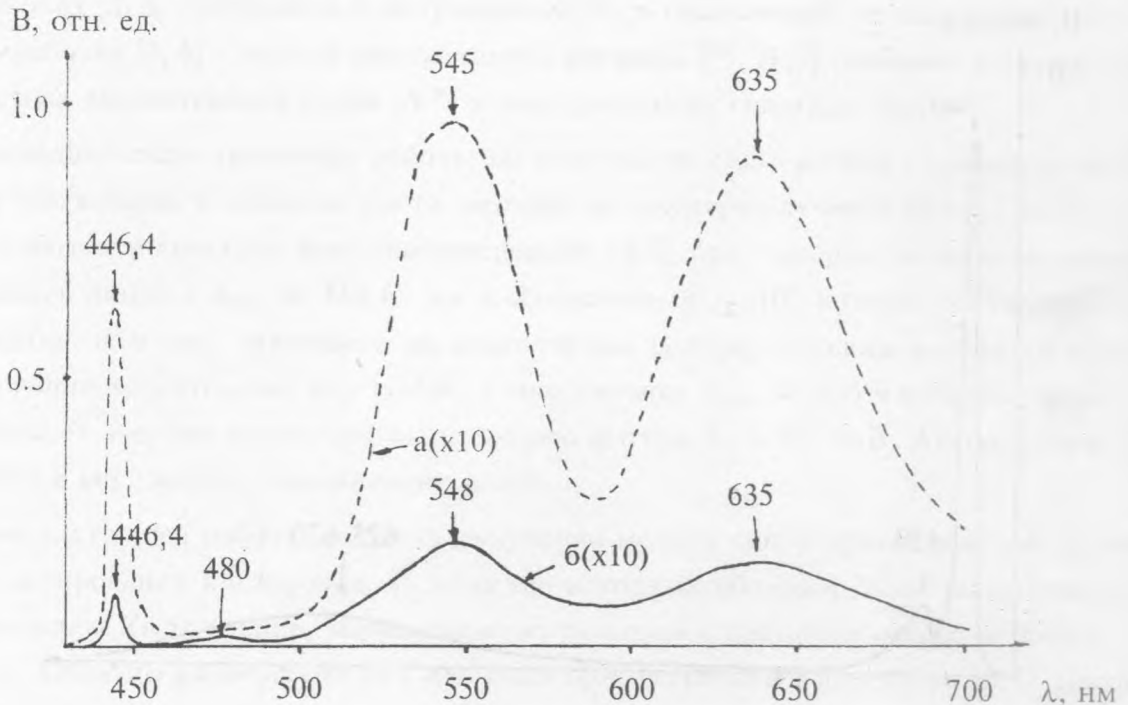


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции монокристаллов $ZnSe$ (а) и $ZnSe:Ar$ (б) после отжига в потоке аргона при температуре жидкого азота.

Оценка энергии ионизации связанного экситона по эмпирической формуле $E_a = 10(E_x - E_b)$ [11] дает значение $E_a \approx 122$ мэВ при температуре жидкого азота, что близко к значению энергии ионизации связанного экситона на нейтральных акцепторах, обусловленных примесями Li [15, 16] или Na , замещающими цинк [17].

В случае имплантации кислорода (рис. 3) в КВ области наблюдаются линия связанного экситона с $\lambda_{max} \approx 445,4$ нм и ее фоновое повторение, а также полоса ДАП с $\lambda_{max} \approx 458$ нм и ее фоновое повторение. Оценка энергии ионизации связанного экситона по вышеуказанной формуле дает значение $E_a \approx 85 \pm 2$ мэВ, что приблизительно равно значению, полученному в [8, 9].

В ДВ области помимо полосы САП ($\lambda_{max} \approx 635$ нм) спектр содержит полосы при $\lambda_{max} \approx 505$ нм и $\lambda_{max} \approx 560$ нм. Полоса с $\lambda_{max} \approx 505$ нм, по-видимому, связана с кислородом, а полоса с $\lambda_{max} \approx 560$ нм – с вакансией цинка V_{Zn} . При повышении температуры отжига до $350^\circ C$ эти две полосы сливаются с образованием общего максимума при 540 нм.

Таким образом, методом ионной имплантации кислорода получены мелкие акцеп-

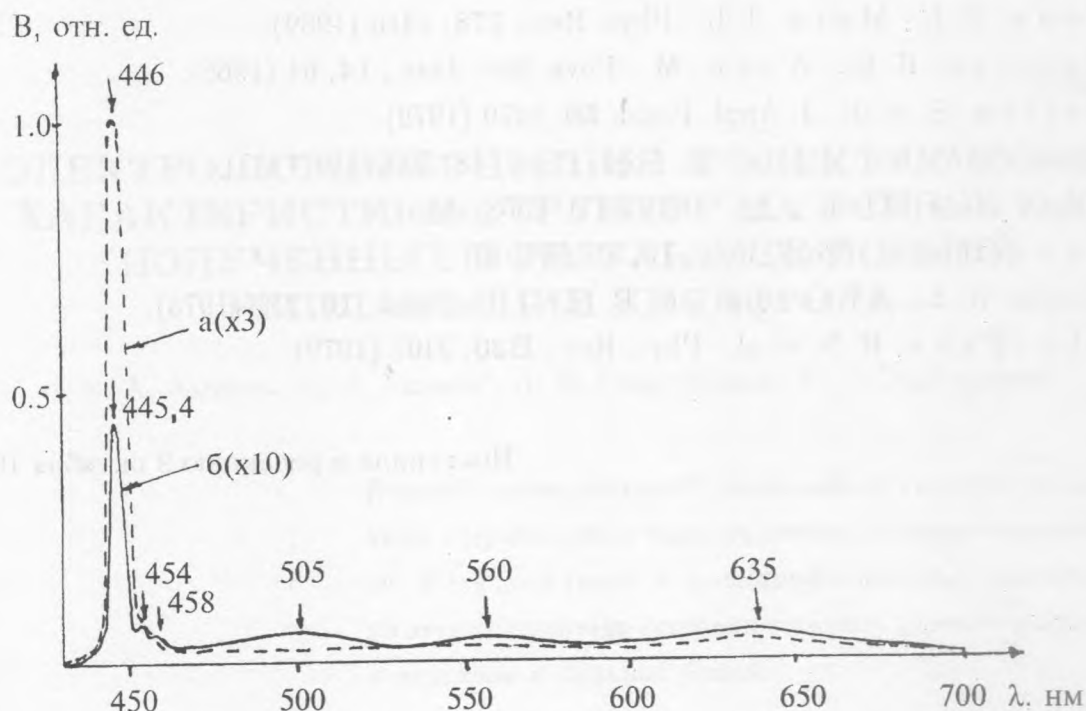


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции монокристаллов $ZnSe$ (а) и $ZnSe:O$ (б) после отжига в потоке кислорода при температуре жидкого азота.

торные центры в $ZnSe$, имеющие энергию ионизации $E_a \approx 85 \pm 2$ мэВ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Георгобиани А. Н. УФН, **113**, 129 (1974).
- [2] Георгобиани А. Н., Котляревский М. Б. Изв. АН СССР, сер. Физ. **49**, 1916 (1985).
- [3] Park Y. S., Shin B. K. J. Appl. Phys., **45**, 1444 (1971).
- [4] Park Y. S. et al. Appl. Phys. Lett., **18**, 45 (1971).
- [5] Shin B. K., Park Y. S. Bull. Amer. Phys. Soc., **18**, 414 (1973).
- [6] Козак Е. Н. и др. Физ. электроника, N 37, 19 (1988).
- [7] Yamaguchi M. et al. J. Appl. Phys., **48**, 196 (1977).
- [8] Akimoto K. et al. Phys. Rev., **B 39**, 3138 (1989).
- [9] Akimoto K. et al. Jap. Journ. Appl. Phys., Pt. 2, **28**, L531 (1989).

- [10] Dean P. I., Merz J. L. Phys. Rev., **178**, 1310 (1969).
- [11] Halsted R. E., Aven M. Phys. Rev. Lett., **14**, 64 (1965).
- [12] Fujita S. et al. J. Appl. Phys., **50**, 1079 (1979).
- [13] Yamaguchi M. et al. J. Appl. Phys., **48**, 5237 (1977).
- [14] Ваксман Ю. Ф. и др. ВИНТИ, 2568, дсп.
- [15] Tews H. et al. Phys. Rev., **19**, 5178 (1979).
- [16] Rosa A. J., Streetman B. G. J. Lumines., **10**, 211 (1975).
- [17] Bhargava R. N. et al. Phys. Rev., **B20**, 2407 (1979).

Поступила в редакцию 9 октября 1996 г.

