

## УПРАВЛЕНИЕ СООТНОШЕНИЕМ СКОРОСТЕЙ ДИФФУЗИОННОГО И ГЕТЕРО-ЭПИТАКСИАЛЬНОГО МЕХАНИЗМОВ РОСТА ПЛЕНОК ZnO НА ZnSe МЕТОДОМ ИОННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

А.А. Георгобиани, В.Я. Белошапка, В.В. Кидалов,  
М.Б. Котляревский, И.В. Рогозин

*Определены условия перехода от диффузионного к гетероэпитаксиальному механизму роста пленок ZnO на ZnSe методом радикало-лучевой гетерирующей эпитаксии по фотолюминесценции полученных образцов.*

Нами разработан метод получения кристаллических пленок ZnO на ZnSe методом радикало-лучевой гетерирующей эпитаксии (РЛГЭ) /1/. Кристалл ZnSe отжигался при температуре 200—400 °С в потоке радикалов кислорода с интенсивностью потока  $10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ . При определенных условиях можно добиться эпитаксиального роста пленки ZnO, если скорость поступления атомов Zn на поверхность из объема кристалла с его последующим окислением и ростом надповерхностных слоев ZnO выше, чем скорость диффузии кислорода в объем кристалла ZnSe. Гетероэпитаксиальный рост в потоках радикалов кислорода сопровождается уникальной возможностью модификации свойств подложки ZnSe и получаемой пленки ZnO, путем изменения их собственно-дефектной дырочной проводимости, которая обеспечивается акцепторами — вакансиями цинка.

В случае, если диффузионный поток кислорода в объем ZnSe велик, то пленка ZnO растет по механизму замещения в узлах ZnSe селена на кислород и дырочная проводимость не возникает. Кроме того, учитывая высокую концентрацию двойников в выращенном из расплава ZnSe, кислород, диффундируя по дислокациям, проникает в объем ZnSe, и уже при небольшой концентрации кислорода в объеме ZnSe образуются кристаллики ZnO размером 1—3 мкм на глубине до 20—100 мкм, хорошо видные в микроскоп.

В действительности при выращивании пленки ZnO на подложке ZnSe из потока радикалов кислорода оба механизма роста — гетероэпитаксиальный и диффузионный работают одновременно, что нежелательно, если необходимо растить структуры с p-n-переходами.

В данной работе исследуется возможность использования ионной имплантации  $O^+$  и  $Zn^+$  для управления соотношением скоростей роста пленки ZnO по гетероэпитаксиальному и диффузионному механизмам. Перед процессом наращивания пленки в шлифованую и травленную

подложку имплантировались ионы  $Zn^+$  или  $O^+$  с энергией 60 кэВ и дозой  $10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . В контрольную часть образца имплантация не проводилась. Контроль механизмов роста осуществлялся исследованием спектров фотолюминесценции полученных структур при послойном их травлении.

Рассмотрим изменение оптических свойств ZnSe при имплантации кислорода с последующим отжигом в потоке радикалов кислорода (рис. 1).

Исходные подложки обнаруживают в спектре фотолюминесценции при 77 К (кривая 1) экситонную полосу (446 нм) и самоактивированную полосу (620 нм).

Спектры ФЛ контрольных образцов, имплантированных ионами кислорода и затем отожженных в потоке радикалов кислорода, показали, что после отжига при температуре 400 °С в них обнаруживаются полосы в области 400—440 нм, а также в области 500—580 нм с максимумом около 530 нм (кривая 2).

Последующее травление образцов в 10% растворе уксусной кислоты показало, что форма полосы 500—580 нм меняется по толщине структуры. При этом после травления слоя толщиной 0,5 мк возникли дополнительные полосы 510, 530, 560 нм (кривая 3).

Избыточный кислород в процессе отжига может выделяться в виде фазы ZnO. О возможности выхода кислорода в виде ZnO на поверхность образца, легированного кислородом методом ионной имплантации и отожженного, сообщалось в работе /2/. В нашем случае кристаллы отжигались в потоке радикалов кислорода, что обеспечивало более быструю диффузию кислорода в объем ZnSe, чем выход его на поверхность. Образующийся оксид цинка, по-видимому, должен содержать растворенный селен. Селен в кислородных узлах образует изоэлектронные центры, являющиеся эффективным каналом рекомбинации. В системе ZnSe—ZnO спектры фаз ZnSe—O и ZnO—Se перекрываются в области 440—640 нм /3/. Однако, если фаза ZnO сформировалась в виде крупных кристаллов, то содержание селена в ней должно быть минимальным и в спектре излучения ZnO должна обнаруживаться полоса 370—430 нм /3/.

После травления 2 мкм исчезают все характерные для ZnO полосы, кроме полосы в области 510 нм. По-видимому, это связано с кристаллами ZnO, выросшими в объеме ZnSe (кривая 4). Дальнейшее травление на глубину до 20 мкм приводит к исчезновению и полосы 510 нм и восстановлению первоначальной формы спектра (кривая 1).

Отличный от этого результат дали исследования, проводимые с образцами ZnSe, имплантированными ионами  $Zn^+$  и отожженными в потоке радикалов кислорода при 400—600 °С. В этом случае на поверхности подложки ZnSe образовались монокристаллические слои ZnO, которые имели зеркальную поверхность. По результатам измерений, проведенных на

микронтерферометре МИИ-4, толщина пленки составила 1—3 мкм.

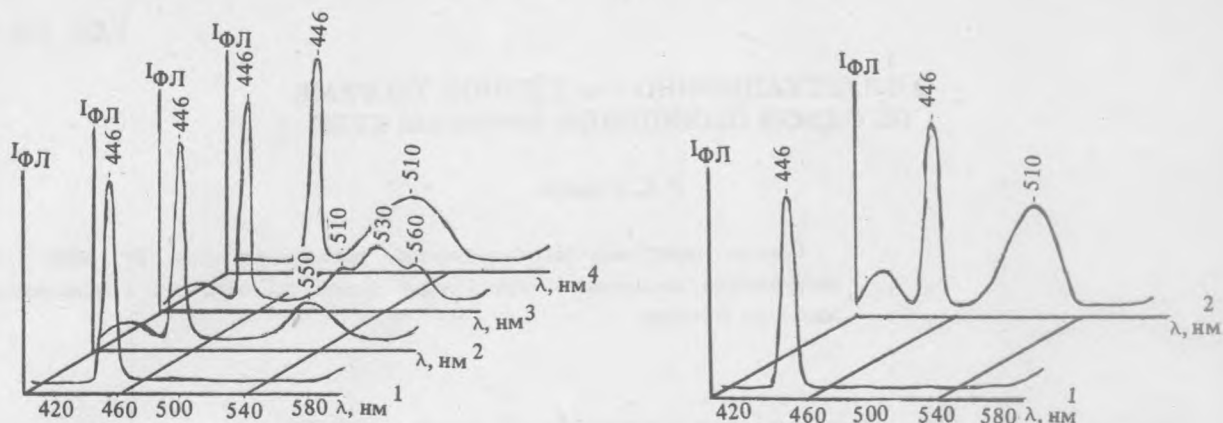


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции монокристаллов ZnSe: исходных образцов (1), легированных  $O^+$  и отожженных при  $400^\circ C$  в потоке радикалов кислорода (2), их же после стравливания слоя 0,5 мкм (3) и после стравливания слоя 2 мкм (4) при 77 К.

Рис. 2. Спектры фотолюминесценции монокристаллов ZnSe: исходных образцов (1), легированных  $Zn^+$  и отожженных при  $400^\circ C$  в потоке радикалов кислорода (2) при 77 К.

Спектральные исследования этих образцов показали, что в них обнаруживаются полосы в области 400—440 и 500—520 нм с максимумом при 510 нм (рис. 2, кривая 2). Стравливание слоя, сравнимого с толщиной выросшей пленки ZnO, приводит к восстановлению спектра исходного кристалла (рис. 2, кривая 1).

Исходя из проведенных исследований, можно сделать вывод, что имплантация  $Zn^+$  в приповерхностный слой исследуемых образцов ZnSe, с последующим их отжигом в радикалах кислорода снижает скорость диффузии кислорода в объем кристалла. Это позволяет предположить, что диффузионный рост пленки ZnO уступает эпитаксиальному.

Таким образом, можно рассматривать предварительное ионное легирование  $O^+$  или  $Zn^+$  как один из методов управления соотношением скорости гетероэпитаксиального и диффузионного механизмов роста пленок ZnO. По данным фотолюминесценции установлено, что эффективность отжига даже устойчивых радиационных дефектов высока.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Котляревский М.Б. и др. Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы, 25, №11, 1832 (1989).
2. Морозова Н.К., Веселкова М.М., Чистяков Ю.Д. Тез. докл. 27 Всесоюз. совещания по люминесценции, Рига, 1980, с. 230.
3. Галстян В.Г., Пашенко Ю.А., Морозова Н.К. Сборник трудов МЭИ, 1988.

Поступила в редакцию 7 февраля 1992 г.