

ВЛИЯНИЕ ИЗОХРОННЫХ ОТЖИГОВ НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ МОНОКРИСТАЛЛОВ СЕЛЕНИДА ЦИНКА, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ Ar^+

А. Н. Георгобиани, Е. Зада-Улы, И. Д. Муллабаев,
Б. Н. Левонович, Н. В. Сердик

УДК 535.37

Показано, что ФЛ селенида цинка в "зеленой" области спектра определяется наличием вакансий цинка, вызванных ионной имплантацией Ar^+ . Обнаружен сдвиг максимума "зеленой" ФЛ в длинноволновую область при температурах термообработки $\geq 400^\circ\text{C}$. Установлено, что сильный отжиг радиационных дефектов в селениде цинка происходит при температурах $\geq 650^\circ\text{C}$.

Развитие технологии ионного легирования привело к появлению большого количества работ, посвященных изучению влияния внедренной примеси и послеимплантационной термообработки на люминесцентные и электрофизические свойства полупроводниковых материалов.

Что касается селенида цинка, то имеются сообщения о ионном легировании этого материала примесями I-й, III-й и V-й групп /1, 2, 3/. Однако практически отсутствуют сведения о процессах образования и залечивания радиационных дефектов и их влиянии на люминесценцию селенида цинка.

В данной работе представлены результаты исследования фотолюминесценции (ФЛ) монокристаллов ZnSe после имплантации ионов Ar^+ с энергией $E \sim 300$ кэВ и дозой $D \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

В качестве исходного материала выбран низкоомный селенид цинка ($\rho \sim 1 - 10 \Omega \cdot \text{см}$), полученный в результате отжига в жидкокипящем цинке монокристаллов, выращенных из расплава. ФЛ исследовалась при $T \sim 77$ К по методике, описанной в /4/. Спектр ФЛ исходных образцов представлен тремя полосами с максимумами при

$\lambda_{\max} = 445$ нм, 460 и 590 – 600 нм. Полоса с максимумом 445 нм приписывается /5/ аннигиляции связанных экситонов, полоса с максимумом ~ 460 нм – рекомбинации свободного электрона и локализованной дырки /6/, а полоса $\lambda_{\max} \sim 590 - 600$ нм считается самоактивированной полосой люминесценции (САЛ) и обусловлена комплексным центром, в состав которого входит донор и вакансия цинка /7/.

После имплантации, перед проведением отжигов поверхность кристалла закрывалась защитной пленкой Al_2O_3 , препятствующей массообмену с атмосферой.

Каждый образец подвергался последовательно 7 – 8 отжигам от температуры 350 °С или 450 °С до 700 °С либо 750 °С. Температура каждого последующего отжига была на 50 °С выше температуры предыдущего. Длительность всех отжигов равнялась 15 мин. Сразу после имплантации (до отжигов) люминесценция в области края основной полосы поглощения, характерная для исходных образцов, гаснет, с другой стороны появляется слабая полоса с $\lambda_{\max} \sim 580$ нм.

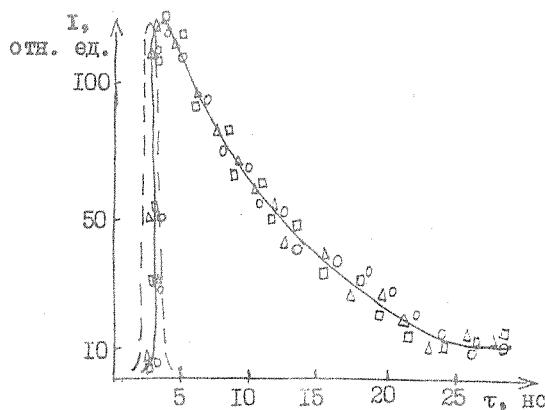
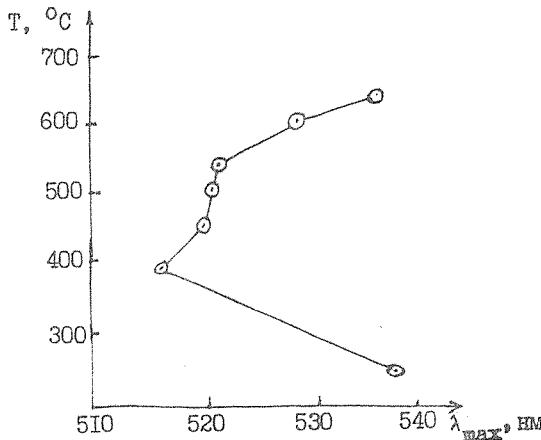


Рис. 1. Импульс ФЛ при $\lambda = 510$ нм (□), 530 нм (Δ), 520 нм (○), 445 нм (— · —)

После отжига при $T = 350^{\circ}\text{C}$ в спектре ФЛ появляются полосы $\lambda_{\text{max}} = 460$ нм, 540 нм и 590 нм. 400-градусный отжиг приводит к уменьшению интенсивности полосы 460 нм (спад в 2,3 раза) и росту (≈ 3 раза) полосы САЛ, максимум которой смещается к 600 нм.

После отжига при $T = 450^{\circ}\text{C}$ интенсивность полосы с максимумом ~ 460 нм падает еще примерно в 2 раза, аналогично ведет себя полоса с $\lambda_{\text{max}} = 600$ нм. Смещается максимум и "зеленой" полосы ФЛ, теперь он находится при $\lambda_{\text{max}} \approx 520$ нм. Отжиг при температуре 500°C почти не отражается на интенсивности полосы 460 нм, в то время как интенсивность полосы с максимумом ≈ 520 нм растет в 6 – 7 раз, а 620 нм примерно в 3 раза. Наконец, при $T_{\text{отж}} = 550^{\circ}\text{C}$ спектр ФЛ представлен одной полосой с максимумом ≈ 520 нм, интенсивность которой возросла еще в 4,5 раза.

В работе /4/ нами исследовалось влияние различных неравнвесных термообработок на ФЛ и проводимость поверхностного слоя ZnSe. Полоса $\lambda_{\text{max}} \approx 520$ нм наблюдалась после 10 – 15 минутной термообработки при $450 - 500^{\circ}\text{C}$ монокристалла ZnSe в атмосфере гелия, в насыщенных парах селена и в вакууме. Возникновение этой полосы сопровождается инверсией типа проводимости в приповерхностном слое образца. В /4/ сделано предположение, что "зеленая" ФЛ связана с наличием V_{Zn} . Это подтверждается тем, что имплантация ионов Ar^+ приводит к увеличению интенсивности этой полосы (увеличивается концентрация V_{Zn}), а у кристаллов, обработанных в парах, либо в расплаве цинка, ФЛ в этой области полностью отсутствует. В настоящей работе исследовалась кинетика ФЛ ZnSe в "зеленой" области (рис. I). Интенсивность ФЛ уменьшается в 2,7 раза за 10 – 15 нс. Это свойственно процессам рекомбинации, проходящим на центрах. Кривые затухания импульса ФЛ на коротковолновом, длинноволновом крыльях и в максимуме полосы с $\lambda_{\text{max}} \sim 520$ нм сходны, что является свидетельством в пользу элементарности этой полосы. Излучение в полосе $\lambda_{\text{max}} = 445$ нм затухает быстрее. Импульс свечения повторяет лазерный импульс, которым осуществлялось возбуждение ФЛ. Короткие времена затухания ($\tau \sim 1$ нс) ФЛ в этой полосе не противоречат данным по временам аннигиляции экситонов.



Р и с. 2. Зависимость положения максимума "зеленой" ФЛ (при 77 K) от температуры термообработки

После отжига при 550 °C спектр ФЛ был представлен одной полосой с $\lambda_{\text{max}} \sim 520$ нм. Отжиг при 600 °C приводит к падению "зеленой" полосы ФЛ в 2,5 раза. При 650 °C в спектре ФЛ снова появляется полоса с максимумом в области $\lambda \sim 445$ нм. Максимум "зеленой" полосы смещается к 525 нм, а интенсивность падает в 1,5 раза. Отжиг при $T = 700$ °C приводит к росту полосы с $\lambda_{\text{max}} = 445$ нм в 2,7 раза, а "зеленая" полоса уменьшается в 2,5 раза. Ее максимум опять претерпевает сдвиг к $\lambda = 530$ нм.

При 740 °C наблюдался рост полосы с $\lambda_{\text{max}} \sim 445$ нм в 10–15 раз, а интенсивность "зеленой" ФЛ падала в 2 раза. Ее максимум смещается к $\lambda = 540$ нм. Рис. 2 иллюстрирует поведение максимума "зеленой" ФЛ селенида цинка в зависимости от температуры отжига. При температурах термообработки ≥ 400 °C наблюдается сдвиг в длинноволновую область.

Обратная сторона кристалла пленкой не закрывалась. Полосы на неимплантированной стороне вели себя так же, как и на имплантированной, с той лишь разницей, что их появление и исчезновение "опаздывало" на 50 °C – 100 °C по отношению к имплантированной стороне.

Из приведенных выше результатов видно, что собственные радиационные дефекты играют важную роль в ФЛ селенида цинка. Всплывает "зеленая" полоса, обусловленная наличием в кристалле значительной концентрации вакансий цинка. Если критерием отжига считать появление в спектре ФЛ экситонных полос, то можно оценить температуру, при которой происходит сильный отжиг радиационных дефектов. В нашем случае излучение с максимумом $\lambda \sim 445$ нм вновь появлялось после термообработки при $T \sim 650$ °С.

Поступила в редакцию
9 декабря 1983 г.

Л и т е р а т у р а

1. Y. S. Park, P. M. Hemenger, C. H. Chung, *Appl. Phys. Lett.*, 18, 43 (1971).
2. B. K. Shin, Y. S. Park, P. C. Look, *Appl. Phys. Lett.*, 24, 433 (1974).
3. А. Н. Георгиани, М. Б. Котляревский и др., Краткие сообщения по физике ФИАН № 6, 30 (1977).
4. Ю. В. Бочков, А. Н. Георгиани и др., Краткие сообщения по физике ФИАН № 8, 22 (1983).
5. J. L. Merz et al., *Phys. Rev.*, 136, 545 (1972).
6. P. J. Dean, J. L. Merz, *Phys. Rev.*, 178, 1310 (1969).
7. M. Yamaguchi, A. Yamamoto, M. Kondo, *J. Appl. Phys.*, 48, 196 (1977).