

## СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $ZnS:In^+$ ПРИ БОЛЬШИХ ДОЗАХ ВНЕДРЕННОГО ИНДИЯ

А. Н. Георгобидани, З. П. Илюхина, А. В. Спицын,  
И. М. Тигвиану

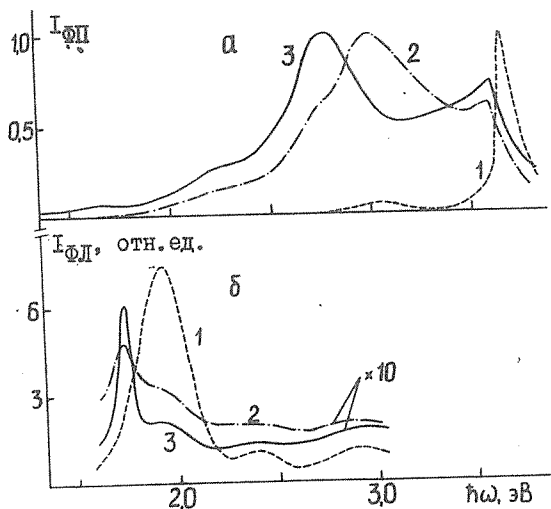
УДК 537.3:312.5

Исследованы свойства системы  $ZnS:In^+$ , полученной в виде слоя путем имплантации индия в монокристаллы сульфида цинка. Выявлено, что при дозе внедренного индия  $D = 10^{16} \text{ см}^{-2}$  свойства слоя коррелируют со свойствами тройного соединения  $ZnIn_2S_4$ .

В работе /1/ с помощью имплантации ионов индия с дозами  $10^{14}$  и  $10^{15} \text{ см}^{-2}$  получены низкоомные слои сульфида цинка на высокоомных подложках. Приведены значения для энергий ионизации донорных центров  $In_{Zn}$  и  $In_i$ , образующихся при имплантации, равные соответственно 0,22 и 0,58 эВ. Отмечено, что повышение дозы легирования до  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  приводит к преобладанию в слое кластерных образований, которые отжигаются в интервале температур 750 – 800 °С. В настоящей работе приводятся результаты исследования спектров фотопроводимости (ФП) и фотолюминесценции (ФЛ) системы  $ZnS:In^+$ , полученной в результате имплантации ионов индия с дозами  $10^{15}$  и  $10^{16} \text{ см}^{-2}$  в монокристаллы  $ZnS$  с проводимостью n-типа ( $\rho_T \geq 10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{см}$  при 300 К), выращенные из расплава. Ионное внедрение осуществлялось на ускорителе тяжелых ионов фирмы High Voltage Engineering Еuroра, энергия ионов составляла 250 кэВ. После имплантации образцы отжигались при температурах 410 и 750 °С в потоке аргона в течение 10 минут.

При измерении ФП падающий на образец луч света модулировался обтуратором с частотой  $\sim 30$  Гц. Контакты изготавливали вплавлением индия. Для возбуждения ФЛ использовали излучение с дли-

ной волны  $\lambda = 313$  нм, выделенной из свечения ртутной лампы НВО-500.

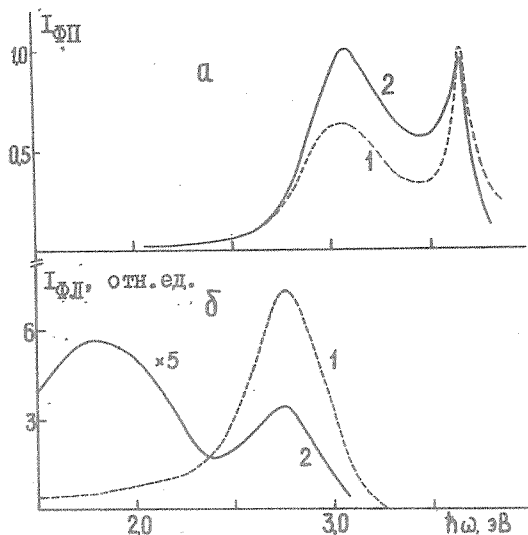


Р и с. 1. Спектры ФП при 300 К (а) и ФЛ при 80 К (б) неимплантированных и имплантированных индием с дозами  $10^{15}$  см $^{-2}$  (2) и  $10^{16}$  см $^{-2}$  (3) сторон монокристаллов ZnS,  $T_{\text{отж}} = 410$  °С

На рис. 1а показаны спектры ФП неимплантированных и имплантированных при дозах  $10^{15}$  и  $10^{16}$  см $^{-2}$  сторон монокристаллов, измеренные после отжига при температуре 410 °С. Спектр ФП неимплантированных сторон состоит из одного интенсивного пика при энергии 3,65 эВ, обусловленного, по-видимому, собственным поглощением в сульфиде цинка, и более слабого пика при 3,05 эВ (кривая 1). Внедрение индия приводит к появлению в спектрах ФП новых пиков, которые при дозе  $10^{16}$  см $^{-2}$  наблюдаются при энергиях 1,65, ~2,25, ~2,8 и 3,60 эВ.

Неимплантированные стороны монокристаллов после отжига при 410 °С показывают интенсивную люминесценцию в красной области (рис. 1б; кривая 1). В спектрах ФЛ имплантированных сторон монокристаллов наблюдается появление полосы с максимумом

при энергии 1,74 эВ, интенсивность которой растет с увеличением дозы, и резкое падение интенсивности полос ФЛ, характерных для исходных кристаллов ZnS (кривые 2 и 3).



Р и с. 2. Спектры ФЛ при 300 К (а) и ФЛ при 80 К (б) неимплантированных и имплантированных индием с дозой  $10^{16} \text{ см}^{-2}$  (2) сторон монокристаллов ZnS,  $T_{\text{отж}} = 750 \text{ }^\circ\text{C}$

Результаты исследования спектров ФЛ трудно интерпретировать с точки зрения образования в решетке сульфида цинка донорных центров  $\text{In}_{\text{Zn}}$  и  $\text{In}_1$ . Появление таких мелких доноров слабо изменило бы спектр ФЛ в указанной области. Непонятным является и наличие в спектрах ФЛ имплантированных сторон узкой полосы при 1,74 эВ, поскольку для кристаллов ZnS, легированных индием, характерна широкая полоса ФЛ в красной области (/2/, см. рис: 2б).

Приведенные спектры ФЛ и ФЛ системы  $\text{ZnS}:\text{In}^+$  при дозе внедренного индия  $10^{16} \text{ см}^{-2}$  хорошо коррелируют, на наш взгляд, с аналогичными спектрами для тройного соединения  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ .

Например, для  $ZnIn_2S_4$  характерно наличие в спектрах ФП пиков при энергиях 2,22 эВ и 2,35 эВ и 2,8 эВ, причем последний соответствует собственному поглощению, а в спектре ФЛ — одной полосе с максимумом при 1,74 — 1,77 эВ /3/. Поэтому можно предположить, что имплантация индия в ZnS с последующим отжигом при 410 °С в потоке аргона приводит к образованию новой фазы — соединения  $ZnIn_2S_4$ . В подтверждение этого можно отметить, что в спектрах отражения имплантированных сторон монокристаллов  $ZnS:In^+$  ( $D = 10^{16}$  см<sup>-2</sup>,  $T_{отж} = 410$  °С) наблюдается пик при энергии 3,05 эВ ( $T = 80$  К), который можно связать с проявлением края собственного поглощения  $ZnIn_2S_4$  /3/.

Концентрация атомов индия в тройном соединении  $ZnIn_2S_4$  составляет, согласно /3/,  $N_{In}^T \approx 1,25 \cdot 10^{22}$  см<sup>-3</sup>. Концентрацию индия в имплантированном слое можно оценить по формуле:

$$D = 2,5 \Delta R_p N_{max}^T,$$

где  $\Delta R_p$  — среднеквадратичный разброс проецированных пробегов внедренных ионов,  $N_{max}$  — концентрация индия в максимуме профиля распределения. Используя значения  $\Delta R_p = 3 \cdot 10^{-6}$  см (для случая внедрения In в GaP /4/) и  $D = 10^{16}$  см<sup>-2</sup>, получаем  $N_{max}^T \approx 1,3 \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup>. Таким образом, даже в максимуме профиля распределения, согласно приведенной оценке, концентрация внедренного индия в ZnS отличается от значения  $N_{In}^T$  почти на порядок. Поэтому остается предположить, что фаза  $ZnIn_2S_4$  образуется в решетке ZnS не в виде сплошного слоя, а в виде включений или кластерных образований.

Кинетика образования новых фаз при ионном внедрении была качественно рассмотрена в работе /5/, согласно которой существует критическая температура  $T_{кр}$ , ниже которой новая фаза может существовать в объеме старой. Повышение температуры выше критической приводит к тому, что основная решетка "сдает" зародыши новой фазы. В нашем случае при  $T > T_{кр}$  следует ожидать восстановления во всем имплантированном слое решетки ZnS, однако приповерхностная область остается обогащенной индием. Подтверждением этого могут служить спектры ФП и ФЛ имплантированных индием с дозой  $10^{16}$  см<sup>-2</sup> и отожженных при 750 °С монокристаллов ZnS (рис. 2). Видно, что спектры ФП имплантирован-

ных и неимплантированных сторон сходны (рис. 2а), в то время как в спектре ФЛ имплантированных сторон появляется широкая красная полоса (рис. 2б, кривая 2), характерная для сульфида цинка, легированного индием в процессе роста /2/. Таким образом, для рассмотренного случая существования зародышей фазы  $ZnIn_2S_4$  в объеме  $ZnS$  критическая температура находится в интервале  $410^\circ C < T_{кр} < 750^\circ C$ .

В заключение авторы выражают благодарность А. Н. Грузинцеву за оказанную помощь при выполнении работы М. Б. Котляревскому и Е. И. Панасюк за ценные советы и замечания, а также В. А. Дравину за проведение имплантации.

Поступила в редакцию  
13 марта 1981 г.

#### Л и т е р а т у р а

1. А. Н. Георгобидани, М. Б. Котляревский, О. С. Лудзин, Краткие сообщения по физике ФИАН № 12, 7 (1979).
2. А. Н. Georgobiani et al., Phys. Stat. Sol. (B), 80, 589(1977).
3. Ф. Г. Доница, В. Ф. Житарь, С. И. Радауцан. Полупроводники системы  $ZnS-In_2S_3$ , "Штиинца", Кишинев, 1980 г.
4. Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей, изд. БГУ, Минск, 1980 г.
5. В. В. Титов, Труды II Советско-американского семинара по ионной имплантации, Пуццо, 1979 г., с. 319.