

Оптическая обработка и модификация свойств кристаллов ZnTe

В.Н. Иодко, В.Б. Ходан, В.К. Кононенко

Введение

Обработка интенсивным световым излучением полупроводниковых материалов имеет практическое значение благодаря возможности модификации их оптических, электрических и структурных свойств [1]. При этом в отличие от традиционного термического отжига существует широкий выбор временных диапазонов воздействия на образец. В данной работе приводятся результаты исследования влияния различных режимов обработки излучением на оптические и электрические свойства кристаллов ZnTe.

Соединение ZnTe ($E_g = 2.25$ эВ) относится к широкозонным полупроводниковым материалам $A^{II}B^{VI}$, которые применяются для изготовления светодиодов и фотоприемников в видимой области спектра. На основе ZnTe получены светодиоды, излучающие в желто-зеленой области спектра [2, 3]. Кроме того, контактные слои p -ZnTe используются в инжекционных полупроводниковых лазерах на ZnSe [4].

Для оптической обработки кристаллов ZnTe в качестве непрерывных источников излучения использовались лазер на алюмоиттриевом гранате (1.06 мкм) и ксеноновая лампа ДКСШ-3000 (0.2–1.1 мкм). В импульсном режиме облучение кристаллов осуществлялось лазером на неодимовом стекле (1.06 мкм) с длительностью импульсов 0.5 мс и 20 нс.

Непрерывный режим обработки

Обработка непрерывным лазерным или ламповым излучением нелегированных кристаллов, прошедших предварительный отжиг в парах цинка для уменьшения концентрации собственных дефектов, приводит к появлению в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) образцов при 80 и 4.2 К в интервале энергий 2.26–2.36 эВ многочисленных интенсивных узких линий экситонов, связанных на сложных акцепторных и нейтральных центрах (рис. 1). Данные изменения спектров ФЛ наиболее интенсивны в приповерхностных слоях толщиной 10–15 мкм и происходят при температурах облучения 250–450°C и временах 2–20 мин. Обычный термический отжиг в печи при аналогичных температурах T и временах обработки t не приводит к подобным изменениям в спектрах ФЛ. Однако если после отжига в печи провести резкое охлаждение кристаллов, то изменения в спектрах ФЛ становятся сравнимыми с изменениями, возникающими при оптической обработке. Это свидетельствует об определяющем влиянии на образование новых оптических центров температурных градиентов, возникающих в результате быстрого нагрева и охлаждения при лазерной и ламповой обработке [5].

Наряду со спектральными изменениями в облученных кристаллах наблюдаются и структурные изменения. Они определялись с помощью химического травления образцов в травителе, используемом для выявления дислокаций [6]. Как было установлено, после оптического отжига кристаллов количество ямок травления может уменьшиться на порядок и более. Таким образом, при данных режимах оптической обработки происходит улучшение структурного совершенства кристаллов ZnTe.

В связи с этим непрерывное оптическое излучение использовалось для восстановления кристаллической структуры кристаллов ZnTe, имплантированных ионами бора с энергией 100 кэВ при дозе $5 \cdot 10^{14}$ ион/см². После ионного легирования образцы не

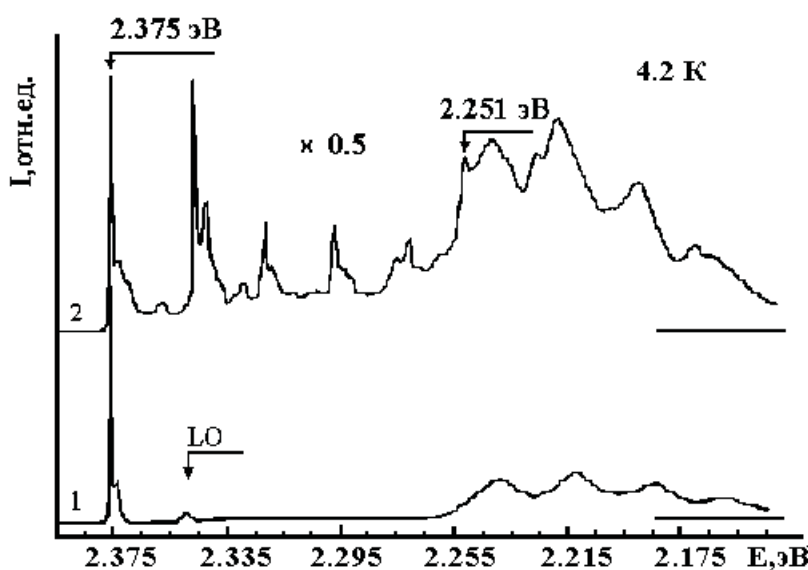


Рис. 1: Спектры ФЛ кристаллов ZnTe при 4.2 К. 1 — исходный кристалл, 2 — после облучения ксеноновой лампой ($t = 5$ мин, $T = 415^\circ\text{C}$).

люминесцировали, что свидетельствует о высокой концентрации в приповерхностном слое безызлучательных центров, обусловленных радиационными дефектами. Обработка кристаллов излучением лампы в течение 10 мин при 340°C приводит к появлению в спектре ФЛ при 80 К интенсивной широкой полосы в области 600–750 нм (рис. 2, кривая 1). Однако при используемых режимах лампового отжига не наблюдалась экситонная люминесценция, что связано с неполным восстановлением кристаллической структуры. Термическая обработка в печи при аналогичных режимах дает такие же результаты (рис. 2, кривая 2). Попытки повысить эффективность отжига дефектов путем увеличения интенсивности излучения или времени облучения не дали положительного результата из-за сильной деградации поверхностных слоев в результате возникающих процессов сублимации.

На основе анализа полученных спектров ФЛ и литературных данных [7] можно сделать вывод, что при ионной имплантации ZnTe бором в кристалле образуются сложные комплексы, в состав которых входят примесные атомы и собственные дефекты. Эти сложные комплексы устойчивы и не отжигаются как при обычной термической, так и оптической обработке.

Были исследованы вольтамперные характеристики (ВАХ) диодных структур, изготовленных на основе имплантированных ионами бора кристаллов, прошедших оптический отжиг излучением ксеноновой лампы. В качестве контакта к имплантированному слою использовалась напыленная пленка индия, а к подложке $p\text{-ZnTe}$ — электрохимически осажденная медь. Независимо от режимов отжига, диоды имели высокое прямое сопротивление (до нескольких килоом) и большие значения m параметра неидеальности ВАХ (порядка 4–5). Это свидетельствует о сложных механизмах инжекции неосновных носителей тока [3]. Сопоставление полученных данных с результатами исследования спектров ФЛ имплантированных слоев указывает на наличие в них компенсированных высокоомных областей.

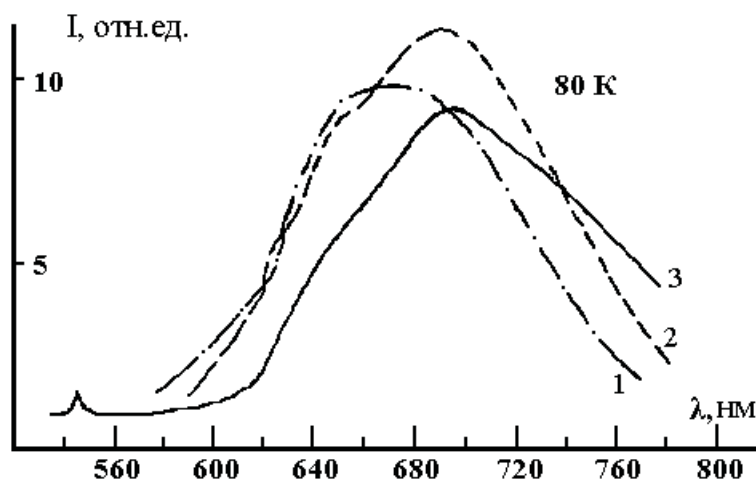


Рис. 2: Спектры люминесценции ZnTe, имплантированного ионами бора. 1 — ФЛ после облучения ксеноновой лампой ($t = 10$ мин, $T = 340^\circ\text{C}$), 2 — ФЛ после термообработки в печи ($t = 10$ мин, $T = 340^\circ\text{C}$), 3 — ЭЛ диода при $j = 0.29$ А/см².

При пропускании через полученные диодные структуры в прямом направлении постоянного тока плотностью j порядка 0.3 А/см² при 80 К в них возбуждалась электролюминесценция (ЭЛ). Спектр ЭЛ содержит относительно интенсивную широкую полосу в области 640 – 770 нм (рис. 2, кривая 3), что коррелирует с данными, полученными при измерении спектров ФЛ имплантированных слоев. Одновременно с этой широкой полосой наблюдается слабая и более узкая полоса с положением максимума 546 нм.

Импульсный режим обработки

Воздействие импульсного лазерного излучения на ZnTe можно применять в технологии создания p - n -перехода и омического контакта. Был разработан способ формирования омического контакта к ZnTe p -типа проводимости с помощью обработки образцов с нанесенной на поверхность металлической пленкой лазерными импульсами миллисекундной длительности [8]. Поверхность механически и химически полированного образца ZnTe толщиной 0.5 мм, на которую наносятся контактные материалы, для лучшей адгезии и увеличения поглощения лазерного излучения на границе раздела металл–полупроводник шлифуется абразивным порошком с размером зерна 5 мкм. При этом лазерное излучение направляется на границу раздела металл–полупроводник со стороны полупроводниковой пластины. Омический контакт формируется за один лазерный импульс мощностью $(1.8 - 2.8) \cdot 10^4$ Вт/см². Лазерная обработка оставляет на поверхности металлической пленки изменения, связанные с оплавлением.

Облученные лазером образцы p -ZnTe с металлической пленкой в качестве контакта показывали линейные ВАХ, что свидетельствует об омичности контактов. Удельное сопротивление полученных предложенным способом омических контактов ρ_k составляло для образцов ZnTe с удельным сопротивлением $\rho \approx 2 \cdot 10^2$ Ом·см при использовании в

качестве контакта пленки индия величину $7.1 \cdot 10^{-2} - 1.0 \cdot 10^{-1} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, алюминия — $7.3 \cdot 10^{-2} - 1.2 \cdot 10^{-1} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, меди — $7.0 \cdot 10^{-2} - 1.1 \cdot 10^{-1} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Использование данного способа формирования омического контакта обеспечивает по сравнению с существующими следующие преимущества: возможность получения омического контакта к кристаллу с высоким удельным сопротивлением; возможность использования в качестве контактного материала к $p\text{-ZnTe}$ как металлов I группы (медь), образующих в ZnTe акцепторные центры, так и металлов III группы (индий, алюминий), образующих донорные центры; простоту из-за отсутствия необходимости проведения дополнительного подлегирования приконтактной области; возможность локального воздействия на импульсное лазерное излучение наносекундной длительности может быть использовано для изменения типа проводимости и создания $p\text{-}n$ -перехода в ZnTe [9, 10]. Для этой цели проводилась лазерная обработка легированных фосфором кристаллов $p\text{-ZnTe}$ с нанесенной на поверхность пленкой Al, являющейся источником донорной примеси, одиночными импульсами длительностью 20 нс. Из холловских измерений было установлено, что после лазерного легирования под пленкой Al образуется слой n -типа проводимости с концентрацией носителей заряда $n \geq 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Глубина залегания $p\text{-}n$ -перехода составляет порядка 0.3 мкм. После нанесения омического Cu-контакта к p -подложке из пластины ZnTe выкалывались диоды и были измерены их ВАХ и спектры ЭЛ. При прямом смещении ВАХ диодов описываются характерной для $p\text{-}n$ -перехода зависимостью $I = I_0 \exp(eV/mkT)$ с $m \approx 2$ [3].

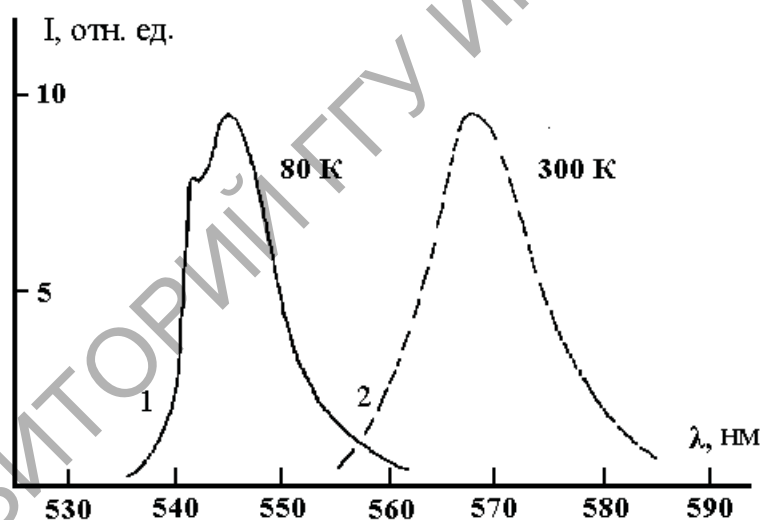


Рис. 3: Спектры ЭЛ диодов, полученных лазерным легированием. 1 — $j = 1.8 \text{ А/см}^2$, 2 — $j = 0.9 \text{ А/см}^2$.

В спектрах ЭЛ диодов при 80 К и плотности тока 1.8 А/см^2 наблюдалась неизвестная ранее полоса с максимумом 2.276 эВ, которую можно связать с излучательными переходами между донорным уровнем атома Al и валентной зоной (рис. 3, кривая 1). При 300 К и плотности тока 0.9 А/см^2 спектр излучения диодов представлен полосой с

максимумом 2.185 эВ (рис. 3, кривая 2). В излучении диодов не наблюдались полосы, связанные с участием в излучательной рекомбинации глубоких компенсирующих центров. Приведенные данные свидетельствуют о том, что при лазерной обработке ZnTe импульсами наносекундной длительности можно получить результаты, недостижимые при обычной термической обработке.

Заключение

Для кристаллов ZnTe обработка непрерывным оптическим излучением приводит к модификации дефектной структуры. На основе имплантированных бором кристаллов ZnTe, прошедших непрерывный оптический отжиг, возможно изготовление светоизлучающих диодных структур типа металл–изолятор–полупроводник с высокоомным имплантированным слоем. Обработка импульсным излучением миллисекундного и наносекундного диапазонов может применяться для формирования омического контакта и p - n -перехода. Авторы благодарят В.А. Иванова, А.К. Беляеву, Ж.А. Кетько и Н.К. Никеевко за содействие в экспериментальной части работы, а также Г.П. Яблонского за полезные советы при обсуждении.

Abstract. Results on influence of different regimes of light treatment on optical and electric properties of ZnTe crystals are presented. The treatment of undoped ZnTe crystals by the cw laser ($1.06 \mu\text{m}$) and lamp (0.2 – $1.1 \mu\text{m}$) radiation results in narrow lines in the photoluminescence spectra related to acceptor and neutral complex defects. Optical annealing of boron implanted samples leads to a partial reconstruction of the crystal structure that allows to prepare light-emitting MIS diodes. Formation of ohmic contacts to the p -type ZnTe at the treatment of samples with a coating metal film by millisecond laser pulses is described. Nanosecond laser pulses is used to change the type of conductivity of ZnTe crystals and to make p - n junctions diode sources emitting in the yellow–green range at 80 and 300 K.

Литература

- [1] А.В. Двуреченский, Г.А. Качурин, Е.В. Нидаев, Л.С. Смирнов, *Импульсный отжиг полупроводниковых материалов*, М.: Наука, 1982.
- [2] С.И. Радауцан, А.Е. Цуркан, *Теллурид цинка*, Кишинев: Штиинца, 1972.
- [3] В.К. Кононенко, *Инжекционная электролюминесценция теллурида цинка*, ЖПС 23: 3 (1975), 528-553.
- [4] Y. Fan, J. Han, L. He, J. Saraie, R.L. Gunshor, M. Hagerott, H. Jeon, A.V. Nurmikko, G.C. Hua, N. Otsuka, *Graded band gap ohmic contact to p-ZnSe*, Appl. Phys. Lett. 61: 26 (1992), 3160-3162.
- [5] В.Н. Болтунов, В.А. Иванов, *Образование дефектов в теллуриде цинка под действием непрерывного лазерного и некогерентного излучения*, ЖПС 47: 4 (1987), 579-582.
- [6] И.К. Андроник, И.Я. Андроник, З.П. Кулева, Г.П. Листунов, П.Г. Михалаш, К.Д. Сушкевич, *Травление кристаллов CdTe, ZnTe и Zn_{0.6}Cd_{0.4}Te, полученных разными методами*, Физические процессы в гетероструктурах и некоторых соединениях II-VI. Кишинев: Штиинца (1974), 115-126.

- [7] J. Marine, J.-L. Pautrat, J.-C. Pfister, M. Quillec, M. Verdone, *L'implantation ionique dans les semiconducteurs II-VI*, Acta Electronica 19: 2 (1976), 161-164.
- [8] В.Н. Болтунов, Н.К. Никееенко, В.А. Иванов, *Способ получения низкоомных омических контактов к теллуриду цинка p-типа проводимости*, Авторское свидетельство СССР №1554671, 1989.
- [9] V.N. Iodko, A.K. Belyaeva, *Green-yellow light-emitting diodes on zinc telluride obtained by laser doping*, Materials Science Forum. 182-184 (1995), 353-358.
- [10] V.N. Iodko, V.P. Gribkovskii, A.K. Belyaeva, Yu.R. Suprun-Belevich, Zh.A. Ketko, *Radiative recombination in ZnTe p-n junction*, J. Crystal Growth 184-185 (1998), 1170-1174.

Институт физики им. Б.И. Степанова
Национальной Академии наук Беларуси
220072 Минск, Беларусь

Поступило 17.05.2001

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ