

ДЫРОЧНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В МОНОКРИСТАЛЛАХ
С ИЗБЫТКОМ МЕТАЛЛОИДАА.Н. К р а с н о в, Ю.Ф. В а к с м а н,
Ю.Н. П у р т о в

Селенид цинка является перспективным полупроводниковым материалом для создания светодиодов, излучающих в синей (~ 0.46 мкм) области длин волн. Основная трудность при этом заключается в достижении высокой проводимости слоя p - $ZnSe$, что связано с сильной компенсацией заряда вводимых акцепторных примесей. Последнее, согласно [1], наименьшим образом проявляется при введении в $ZnSe$ лития. В [2] предложен способ получения высокопроводящего p - $ZnSe$ путем неравновесной обработки кристалла в активированных парах селена. Однако условия эксперимента позволяют достичь желаемых результатов лишь в тонком (менее 10 мкм) слое полупроводника, что объясняется особенностями его взаимодействия с паровой фазой. При этом дырочная проводимость контролируется собственными акцепторами – вакансиями цинка (V_{Zn}^-). Одним из условий, которым должен отвечать p - $ZnSe$ при создании p - n -перехода, является наличие высокой концентрации мелких некомпенсированных акцепторных центров на существенной (~ 100 мкм) глубине кристалла. Для получения однородного по объему высокопроводящего p - $ZnSe$ используется длительный отжиг кристаллов в расплаве цинка.

В настоящей работе предложен способ достижения высокой объемной концентрации вакансий цинка [V_{Zn}] в кристаллах $ZnSe$ путем их квазиравновесной обработки в расплаве селена (РС). Помимо повышения концентрации свободных дырок p , увеличение [V_{Zn}] приводит, согласно [3], к перераспределению вводимой акцепторной примеси лития, способного образовывать донорные (Li_i^+) и акцепторные (Li_{Zn}^-) дефекты. При этом происходит увеличение

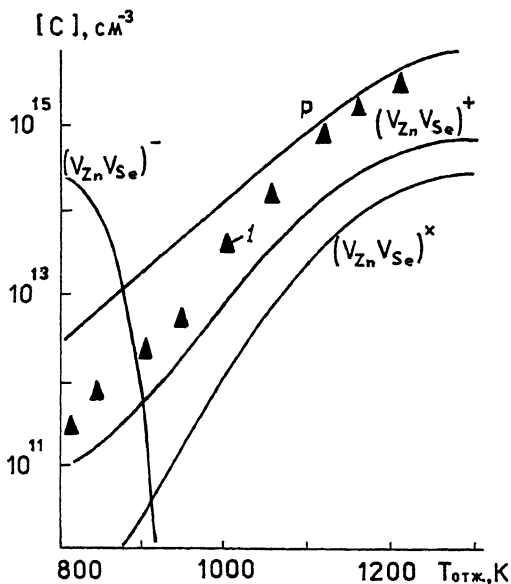


Рис. 1. Зависимости концентраций свободных дырок и ассоциативных дефектов от температуры отжига кристаллов. 1 - экспериментально определенные значения концентрации дырок.

центров Li_{Zn}^- , а вместе с тем и дырочной проводимости полупроводника.

Обработка нелегированных (удельное сопротивление $\sim 10^{12}$ Ом·см) кристаллов, выращенных из паровой фазы, производилась в расплаве селена, предварительно насыщенного порошкообразным $Zn_{1-x}Se_x$. Отжиг осуществляли в отпаянных кварцевых ампулах в течение 80 часов при температурах $T_{отж}$ от 800 до 1200 К. Указанная обработка может приводить к внедрению в образцы атомов селена, а также к образованию в образцы атомов селена, а также к образованию катионных вакансий Шоттки в процессе квазиэпитаксиального наращивания кристалла. Для определения преобладающего механизма дефектообразования проведен расчет предельной растворимости селена в $ZnSe$ согласно известному из термодинамики соотношению

$$C_{Se}^s = C^L \cdot (K_{пл})^{\frac{T_{пл}}{T}} \cdot \left\{ 1 - \exp \left[\frac{\Delta H_B}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T} \right) \right] \right\}, \quad (1)$$

где $K_{пл} = \exp \left(- \frac{\Delta H_A - \Delta S_A \cdot T_{пл}}{R \cdot T_{пл}} \right)$; $T_{пл}$, ΔH_A , ΔS_A - температура, энтальпия и энтропия плавления растворителя соответственно;

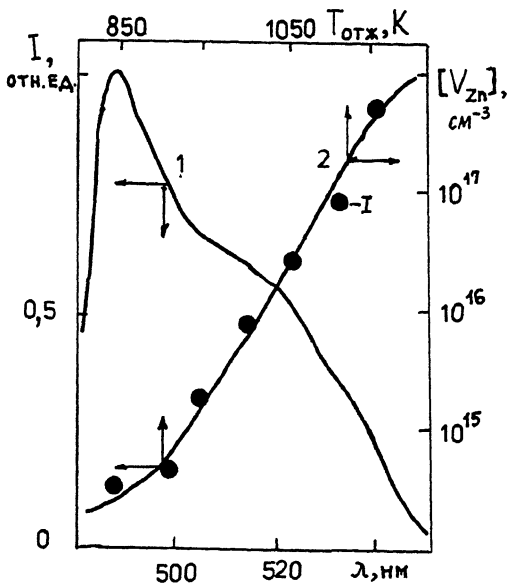


Рис. 2. Спектр ФЛ p - $ZnSe$, измеренный при 77 К (1) и зависимость концентрации вакансий цинка (2) от температуры отжига.

I - экспериментально определенные значения интенсивности свечения в области 487 нм.

C^L - полная концентрация расплава; T_s - температура плавления кристалла; R - газовая постоянная. Необходимые для расчетов термодинамические величины заимствованы из работ [4, 5]. При определении глубины проникновения избыточного над стехиометрическим селена в кристаллы $ZnSe$ использовали температурную зависимость коэффициента диффузии селена $D_{Se}(T) = 0.13 \cdot \exp(-\frac{2.6}{k \cdot T})$, $см^2/с$ [6], приведенную для случая избытка металлоида, что соответствует рассматриваемой задаче. Анализ показывает, что после 1-100 часов обработки при 800-1200 К диффузия атомов селена происходит на глубину ~ 10 мкм. Таким образом, существенных изменений оптических и электрических свойств в объеме кристалла можно ожидать не в результате внедрения селена, а в результате квазиэпитаксиального наращивания при выходе цинка на поверхность. Для рассмотрения указанного процесса предложены уравнения, описывающие достройку кристаллической решетки $ZnSe$ при взаимодействии цинка и селена, находящихся в твердой и жидкой фазах соответственно:

$$Zn_{Zn} \rightleftharpoons Zn(r) + V_{Zn}, \quad (2)$$

$$Se(x) \rightleftharpoons Se(r), \quad (3)$$

$$Zn(r) + Se(r) \rightleftharpoons ZnSe(TB). \quad (4)$$

После суммирования уравнений (2-4):

$$Zn_{Zn} + Se(x) \rightleftharpoons ZnSe(TB) + V_{Zn}, \quad (5)$$

где в скобках обозначены агрегатные состояния участников реакций. Константы равновесия реакций (2-5) соответственно обозначены K_{Zn} , K_{Se} , K_{ZnSe} , $K_{KЭ}$. При этом $K_{KЭ} = K_{Zn} \cdot K_{Se} \cdot K_{ZnSe}$. С учетом данных [5, 7] температурная зависимость $K_{KЭ}$ имеет вид:

$$K_{KЭ}(T) = 3.3 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(-\frac{2.83}{kT}\right). \quad (6)$$

Применяя к (5) закон действия масс, нетрудно видеть, что $[V_{Zn}]$ численно равна $K_{KЭ}$. К этой величине должна быть добавлена концентрация вакансий цинка, образующихся при отжиге $ZnSe$ в нейтральной атмосфере [8]. Для определения состава собственных дефектов в кристалле, кроме (5), использованы квазихимические уравнения, учитывающие процессы перезарядки и ассоциации дефектов, а также термическую ионизацию решетки. Результаты расчета представлены в виде зависимости концентраций дефектов от $T_{отж}$ после закалки кристалла до 300 К (рис. 1). Наличие дырочной проводимости кристаллов следует из результатов расчета и подтверждается измерениями э. д. с. Холла. В дополнение к этому, измерения знака э. д. с. Холла, проведенные при последовательной сошлифовке кристалла, свидетельствуют об объемном характере дырочной проводимости. Нейтральным ассоциатам $(V_{Zn} V_{Se})^{\pm}$ соответствуют энергетические уровни $E_V + 0.12$ эВ, наблюдаемые также в [9]. Помимо высокой концентрации свободных дырок, обращает на себя внимание хорошее соответствие экспериментальной и расчетной зависимостей $p(T_{отж})$ при больших значениях $T_{отж}$, где условия термообработки близки к равновесным.

Спектр фотолюминесценции (ФЛ) кристаллов, отожженных в РС, представлен на рис. 2. После указанной обработки характерно наличие лишь зелено-голубого свечения. Установлено, что полоса с $\lambda_{max} = 487$ нм, связываемая в [10] с присутствием в $ZnSe$ вакансий цинка, оказывается доминирующей в спектрах ФЛ до глубины ~ 200 мкм от поверхности кристалла. Ход экспериментальной кривой интенсивности полосы ФЛ с $\lambda_{max} = 487$ нм соответствует (рис. 2) расчетной зависимости $[V_{Zn}]$ ($T_{отж}$). Кроме того, экспериментально определенная величина энергии активации процесса температурного тушения ФЛ в области 487 нм ($E_V + 0.19$ эВ) согласуется [11] с глубиной залегания уровня, связанного с V_{Zn} . Уменьшением концентрации центров $(V_{Zn} V_{Se})$ в интервале

Т_{отж} 800–900 К объясняется отсутствие длинноволнового свечения кристаллов.

Таким образом, приведенные экспериментальные результаты подтверждают предложенную модель образования собственных дефектов, формирующихся в селениде цинка при отжиге в расплаве селена. За счет смещения стехиометрии кристалла в сторону избытка металлоида достигнута дырочная проводимость $\sim 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] S h a d i D.J., S h a n g K.J. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 55. P. 575–577.
- [2] Георгобини А.Н., Котляревский М.Б., Михаленко В.Н. // Труды ФИАН. 1983. Т. 138. С. 79–135.
- [3] Агельменев М.Е., Георгобини А.Н., Илюхина З.П. // Неорг. материалы. 1989. Т. 25. С. 731–736.
- [4] Абдуллаев Г.Б., Абдинов Д. Физика селена. Баку: ЭЛМ, 1975. 403 с.
- [5] Лидин Р.А. Справочник по неорганической химии. М.: Химия, 1987.
- [6] H e n n e b e r g M.M., S t e v e n s o n D.A. // Phys. Stat. Sol. (b). 1971. V. 48. P. 255.
- [7] R a y A.K., K r o g e r F.A. // Electrochem. Soc. 1978. V. 125. P. 1348–1355.
- [8] Георгобини А.Н., Котляревский М.Б. // КСФ. 1977. № 4. С. 16–20.
- [9] Георгобини А.Н., Котляревский М.Б. // КСФ. 1986. № 6. С. 21–23.
- [10] Пегов А.А. и др. Тезисы докл. XXX совещания по люминесценции. Ровно, 1984. С. 57.
- [11] J i a n g X.J. // J. Phys. Soc. Jap. 1983. V. 52. P. 4008–4011.

Одесский государственный
университет им. И.И. Мечникова

Поступило в Редакцию
14 мая 1992 г.