

06.2; 12

© 1992

ОСОБЕННОСТИ ВВЕДЕНИЯ ЛИТИЯ  
В СЕЛЕНИД ЦИНКАА.Н. Краснов, В.В. Сердюк,  
Ю.Ф. Ваксман, Ю.Н. Пуртов.

Известно [1], что наиболее приемлемой примесью для получения селенида цинка с дырочной проводимостью является литий, образующий мелкие акцепторные уровни  $Li_{Zn}^-$ . Однако указанная примесь в значительной степени подвержена компенсации путем выхода части атомов в междуузлия с образованием доноров  $Li_i^+$  [2]. При этом на перераспределение лития существенное влияние оказывает состав собственных дефектов полупроводника. В настоящей работе впервые анализируется возможность предварительной обработки  $ZnSe$  в расплаве селена (РС) для управления составом дефектов при введении в кристалл примеси лития.

В случае малой концентрации вакансий цинка, согласно [3], становится существенным френкелевское разупорядочение в катионной подрешетке, в результате чего активно проявляются амфотерные свойства лития и его внедрение описывается реакцией



т.е. происходит перераспределение вводимой примеси по междуузлиям и узлам подрешетки цинка.

В общем случае для анализа размещения примесных атомов необходимо рассмотрение активности участников реакции и энергии выхода атомов в междуузлия. Однако качественные оценки можно провести, применяя к (1) закон действия масс. С учетом выражения для коэффициента распределения лития в кристалле  $K_i =$

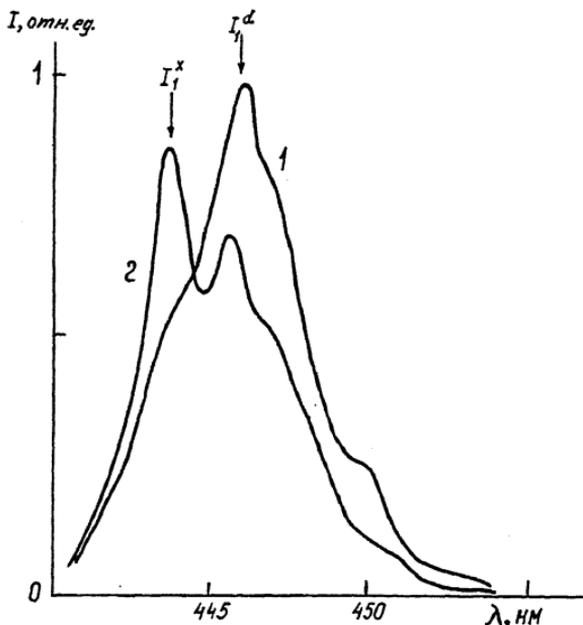
$$= \frac{[Li_i^+]}{[Li_{Zn}^-]},$$

выражения для константы равновесия реакции ионизации атомов лития  $K_{Li} = \frac{[Li_{Zn}^-] \cdot \rho}{[Li_{Zn}^x]}$  и константы термической

ионизации решетки  $K_g = n \cdot \rho$  имеем

$$K = \frac{K_i}{\rho^2}, \quad (2)$$

где  $K$  - константа равновесия реакции (1),  $\rho$  - концентрация дырок в кристалле. Это означает, что при фиксированной температуре величина  $K_i \sim \rho^2$ , т.е. с ростом величины  $\rho$  происходит



Спектр эксимерной фотолуминесценции кристалла  $ZnSe$  (PC), измеренный при 10 К до (1) и после (2) легирования литием.

преимущественный выход лития из узлов кристаллической решетки в междуузлия. В свою очередь такое перераспределение приводит к уменьшению концентрации свободных дырок. Наличие указанных факторов определяет процессы компенсации при значительных концентрациях вводимой примеси.

Иная ситуация должна наблюдаться при окислительных условиях легирования, либо при предварительном насыщении кристалла катионными вакансиями. В этом случае занятие литием узлов подрешетки цинка непосредственно выразится реакцией



с константой равновесия

$$K' = \frac{[Li_{Zn}^-]}{[Li_i^+][V_{Zn}^{2-}]} \quad (4)$$

Отсюда для фиксированной температуры имеем

$$K_i \sim \frac{1}{[V_{Zn}^{2-}]} \quad (5)$$

Поэтому при рассматриваемых условиях доля атомов лития в положении замещения (следовательно, и дырочная проводимость

кристалла) должна увеличиваться с увеличением концентрации катионных вакансий. При этом дальнейшее увеличение полной концентрации вводимого лития будет приводить к увеличению концентрации свободных дырок лишь в условиях, определяемых неравенством

$$[Li]_t < [V_{Zn}]_t, \quad (6)$$

где  $[Li]_t$  и  $[V_{Zn}]_t$  - соответственно полные концентрации лития и вакансий цинка.

Для получения р-ZnSe нами производилось легирование литием монокристаллов, выращенных из паровой фазы и прошедших предварительную обработку в расплаве селена при 950 °С в течение 80 часов. В работе [4] мы сообщали о повышении концентрации вакансий цинка при отжиге ZnSe в РС.

В качестве омических контактов использовалось золото, напыляемое в вакууме на подогретую подложку. Измерения знака термо-э.д.с. и э.д.с. Холла указывали на дырочную проводимость исследуемых образцов. При этом величина удельного сопротивления ZnSe(РС) : Li составила  $\sim 1$  Ом·см, а подвижность носителей тока  $\sim 25$  см<sup>2</sup>/В с.

На рисунке изображены спектры экситонной люминесценции монокристаллов ZnSe (РС) до и после легирования. Интенсивная полоса  $I_1^d$  с максимумом при 445.5 нм указывает [5] на значительную концентрацию вакансий цинка в кристалле. Введение лития приводит к увеличению интенсивности полосы  $I_1^x$  в области 443.8 нм, за которую ответственен [6] нейтральный акцептор  $Li_{Zn}^x$ , что подтверждает преимущественную локализацию лития в узлах катионной подрешетки.

Таким образом, легирование селенида цинка литием в условиях предварительного отжига в расплаве селена приводит к высокой дырочной проводимости образцов, обусловленной акцепторами лития в положении замещения.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Chadi D.J., Chang K.J. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 55. P. 575.
- [2] Neumark G.F. // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. N 6. P. 3383.
- [3] Ray A.K., Kroger F.A. // J. Electrochem. Soc. 1978. V. 125. N 8. P. 1348.
- [4] Краснов А.Н., Ваксман Ю.Ф., Пургов Ю.Н., Сердюк В.В. Деп. 20.03.92 в УкрИНТЭИ, № 390 Ук-92.

- [5] Huang S.M., Norne Y., Iga -  
Ki K. // Jap. J. Appl. Phys. 1983. V. 22.  
N 7. P. 1420,
- [6] Haberland D., Nelkowski H.,  
Wallpach R.V. // J. Luminescence. 1973.  
V. 8. N 4. P. 1444.

Одесский  
государственный  
университет  
им. И.И. Мечникова

Поступило в Редакцию  
23 июня 1992 г.