

## СОСТАВ СОБСТВЕННЫХ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ZnSe КАК СЛЕДСТВИЕ ПРОЦЕССА САМОКОМПЕНСАЦИЙ ОСТАТОЧНОЙ ПРИМЕСИ

Ш. Д. Алиев, А. Н. Георгобиани, М. С. Клейбанов,  
А. Д. Левит, Л. С. Лепнев

*На основании результатов расчета концентраций точечных дефектов в кристаллах ZnSe, содержащих остаточную примесь щелочных металлов, предложен механизм формирования компенсированного состояния. Следствием самокомпенсации примеси является образование повышенной концентрации вакансий цинка.*

Прогресс в области практического применения ZnSe в оптоэлектронике и лазерной технике при достигнутом уровне технологии определяется степенью понимания механизмов формирования дефектной структуры, определяющей основные свойства этого материала. По-прежнему во многих случаях трудно оценить относительную роль в формировании свойств ZnSe собственных точечных дефектов (СТД), примесных дефектов, а также результатов их взаимодействия. Примеси щелочных металлов (ЩМ) уже рассматривались /1/ как возможная причина априори считавшейся собственно-дефектной компенсации проводимости в широкозонном полупроводнике. Ранее нами было показано /2/, что специально не легированный ZnSe в общем случае нелегированным считаться не может, так как концентрации СТД и остаточных примесей ЩМ близки между собой.

Целью настоящей работы является количественный анализ влияния процесса самокомпенсации остаточной ( $10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) примеси ЩМ на состав СТД в кристаллах ZnSe.

Для расчета концентраций дефектов использовали квазихимическую модель дефектообразования (КМД) /3/ в приближении идеальной закалки (атомные дефекты мгновенно замораживаются, электронная подсистема стремится к минимуму энергии). Результаты расчета сравнивали с люминесцентными и электрофизическими свойствами специально не легированных кристаллов ZnSe, выращенных из паровой фазы методом "свободного роста" и содержащих по данным лазерного масс-спектрометрического анализа  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  остаточной примеси ЩМ.

По данным измерения знака термо-ЭДС исследованные кристаллы обладали дырочной проводимостью. Энергия активации темновой проводимости кристаллов, выращенных при различных давлениях паров компонентов, составила  $0,6 \div 0,7$  эВ, что соответствует глубине уровня

двухзарядной вакансии цинка ( $E_V + 0,7$  эВ /4/). При этом почти все вакансии селена, уровень которых лежит выше, должны быть вакансиями типа  $V_{Se}^{2+}$ , а вакансии цинка — частично вида  $V_{Zn}^-$ , частично —  $V_{Zn}^{2-}$ . В спектре ИК фотолюминесценции таких кристаллов наблюдалась полоса при  $\lambda = 0,9$  мкм, которую связывают в литературе /5/ с вакансией селена (в невозбужденном состоянии —  $V_{Se}^{2+}$ ). В спектрах кристаллов, выращенных при меньших давлениях пара цинка, интенсивность полосы 0,9 мкм уменьшалась, что соответствует уменьшению концентрации  $V_{Se}^{2+}$ .

Для выяснения механизма формирования наблюдаемого компенсированного состояния рассматривали закалку ZnSe:Li от различных температур. Моделирование закалки от температуры выращивания кристаллов (1500 К) не сопоставимо с реальными процессами. Наибольший интерес представляет некоторый диапазон более низких температур, где начинается кинетическое ограничение диффузии и формирование дефектных структур, определяющих свойства материала при низких температурах.

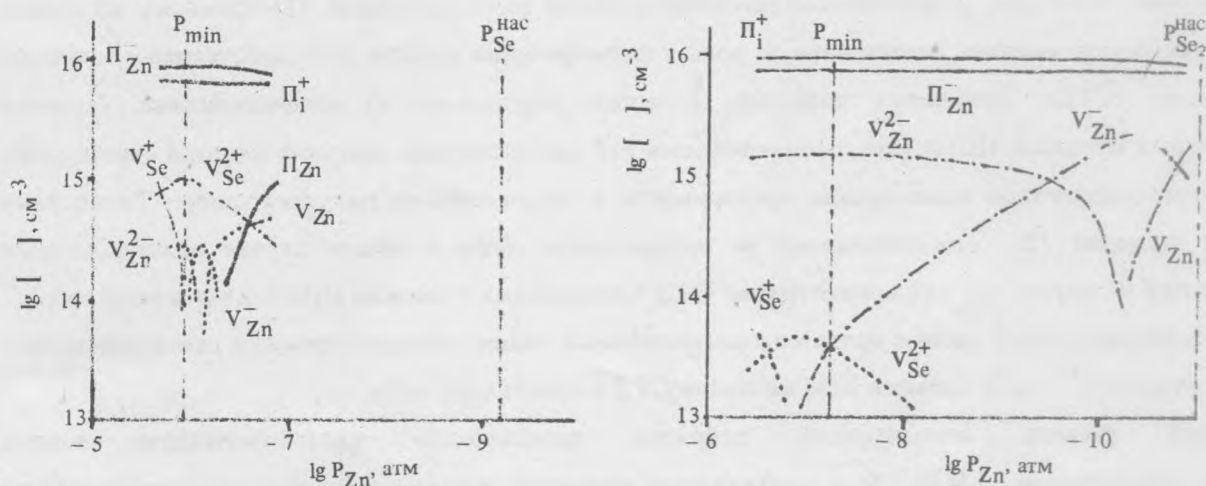


Рис. 1. Концентрации дефектов при закалке от 1000 К. V — вакансии, П — примеси ЦМ, P — давление паров.  
Рис. 2. Концентрации дефектов при закалке от 900 К.

На рис. 1 представлены расчетные концентрации точечных дефектов при закалке от 1000 К в зависимости от давления пара цинка при этой температуре. При уменьшении указанного давления от значений, соответствующих минимуму общего давления паров ( $P_{min}$ ), уровень Ферми в рассматриваемом кристалле понижается, что сопровождается перезарядкой вакансий цинка. При этом, как видно из рис. 1, достаточно узок интервал значений давления, при которых существуют

$V_{Zn}^-$ , и проводимость при повышении температуры от 0 К может контролироваться уровнем  $E_V + 0,7$  эВ. Уже при давлениях, всего в несколько раз отличающихся от  $P_{min}$ , можно было бы ожидать проводимости, контролируемой следующим, более мелким уровнем вакансии цинка ( $E_V + 0,2$  эВ /6/).

При понижении температуры, от которой проводится закалка, проводимость ZnSe контролируется уровнем 0,7 эВ в существенно более широком интервале давлений пара (рис. 2). При закалке от 900 К указанный интервал простирается от  $P_{min}$  и почти до давления насыщенных паров селена, т.е. перекрывает весь практически реализуемый диапазон давлений со стороны избытка селена. Существенные изменения в дефектных структурах, наблюдаемые при уменьшении температуры, от которой моделируется закалка, связаны с увеличением общей концентрации вакансий цинка  $\{V_{Zn}\}$  в области, где концентрация вакансий селена близка к концентрации дырок в условиях высокотемпературного равновесия (т.е. до закалки).

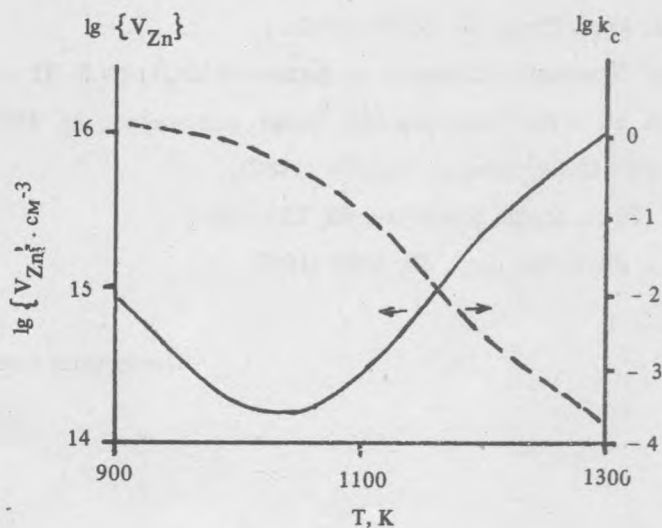


Рис. 3. Общая концентрация вакансий цинка  $\{V_{Zn}\}$  ( $\text{см}^{-3}$ ) и коэффициент распределения примеси  $K'_c = [Pi^+]/[Pi^-]$  в зависимости от температуры закалки при  $P_{min}$ .

На рис. 3 представлены расчетные зависимости от температуры при  $P_{min}$  коэффициента распределения примеси ЦМ (отношение концентраций ЦМ в междуузлии и на месте цинка), а также  $\{V_{Zn}\}$ . В рассматриваемой модели /3/ увеличение  $\{V_{Zn}\}$  при температурах ниже 1000 К является следствием выхода ЦМ из узла в междуузлие, т.е. самокомпенсации примеси. Этот процесс стимулируется, вероятно, несколькими факторами. С понижением температуры падает концентрация собственных положительно заряженных дефектов ( $V_{Se}^+$  и  $V_{Se}^{2+}$ ), а вследствие

увеличения ширины запрещенной зоны растет выигрыш от компенсации. Энергия выхода, например, лития из узла в междоузлие невелика и составляет примерно 0,4 эВ /1/.

Таким образом, при реальных скоростях охлаждения дефектные структуры в ZnSe, аппроксимируемые уравнениями электронейтральности типа  $[Li_{Zn}^-] = 2[V_{Se}^{2+}] + p$  до низких температур, по-видимому, не сохраняются и переходят к схеме  $[Li_{Zn}^-] = [Li_i^+]$ . При этом в кристаллах, приготовленных в широком интервале давлений паров компонентов, должна наблюдаться повышенная концентрация вакансий цинка и энергия активации проводимости, близкая к 0,7 эВ. Следует отметить, что концентрация примеси  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  уже при 1000 К превышает равновесные концентрации СТД в ZnSe.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Neumark G. F. J. Appl. Phys., **51**, 3383 (1980).
2. Алиев Ш. Д. и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 3, 27 (1991).
3. Георгобини А. Н. и др. Известия АН, Неорг. материалы, **25**, 1978 (1989).
4. Lee R. M. et al. Solid State Commun., **35**, 527 (1980).
5. Kishida S. et al. Phys. Status Solidi (a), **95**, 155 (1986).
6. Jiang X. J. et al. J. Phys. Soc. Jap., **52**, 4008 (1983).

Поступила в редакцию 20 марта 1992 г.