

СОБСТВЕННО-ДЕФЕКТНЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ АКЦЕПТОРНЫЕ ЦЕНТРЫ
В СЕЛЕНИДЕ ЦИНКА P-ТИПА

А.Н. Георгобиани, М.Б. Котляревский, О.В. Леонтьева, А.А. Пегов

На основе данных температурных измерений электропроводности ZnSe собственно-дефектного p-типа определены энергии активации дырочной проводимости, соответствующие изолированным точечным дефектам V_{Zn}^I , V_{Se}^{II} и их комплексам.

Исследования электрических свойств специально нелегированного селенида цинка p-типа проводимости являются актуальными в связи с тем, что на его основе сконструированы инжекционные источники света в голубом диапазоне спектра /1/. В работе приведены данные по энергиям активации собственно-дефектных акцепторных центров, полученные из измерений температурных зависимостей электропроводности слоев ZnSe p-типа.

Слой ZnSe с дырочной проводимостью получали отжигом пластинок исходных высокоомных кристаллов n-типа толщиной 0,6 мм в течение 3 часов при $550 \div 800^\circ\text{C}$ в активированном паре селена (АПС), содержащем повышенную по сравнению с равновесной концентрацию атомарного селена /2/. Удельное сопротивление полученных слоев в зависимости от условий приготовления менялось в диапазоне $10^1 \div 10^9 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. На кристаллы напылением в вакууме наносились омические золотые контакты. Тип проводимости определялся по измерению дифференциальной термо-ЭДС в интервале температур от комнатной до 100°C .

В соединениях $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ при отжиге их в активированном паре металлоида основным типом разупорядочения является образование шоттковских дефектов — вакансий цинка /3/. Поскольку существование вакансий цинка возможно в двух зарядовых состояниях, то, в зависимости от степени их компенсации вакансиями селена и от положения уровня Ферми, в электропроводности кристаллов p-типа может наблюдаться один из двух уровней, соответствующих одно- и двукратно заряженной вакансии цинка (V_{Zn}^I и V_{Zn}^{II}). Когда электропроводность контролируется уровнем V_{Zn}^{II} , следует ожидать наибольшей степени компенсации в объеме кристалла. Условия термоотжига и дефектообразования таковы, что концентрация вакансий цинка быстро убывает от поверхности кристалла. При этом, в зависимости от этой концентрации, по толщине кристалла меняются условия электронейтральности, а следовательно, и компенсации, а также тип превалирующего электрически активного акцептора.

На рис. 1 представлены температурные зависимости электропроводности четырех типов кристаллов ZnSe, соответствующих разным режимам обработки в АПС. Видно, что в двух из них (I и II) наблюдается только по одному акцепторному уровню с энергиями активации дырочной проводимости соответственно $0,63 \pm 0,03$ и $0,060 \pm 0,005$ эВ. Уровень с наибольшей энергией активации наблюдался при максимальной температуре отжига, а также во всех кристаллах после удаления поверхностного, более низкоомного слоя толщиной $1 \div 2$ мкм. Кристаллы I были достаточно высокоомными ($\rho \approx 10^9 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) и люминесцировали в зелено-голубой области. Голубая полоса 487 нм связана с однозарядной вакансией цинка /4/. Кристаллы II с наименьшей энергией активации были получены при наименьшей температуре отжига и имели низкое сопротивление ($\rho \approx 10^1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$).

В двух других типах кристаллов (III и IV), полученных при промежуточных температурах, электропроводность контролируется в зависимости от интервала температур уровнями с энергиями активации 0,47, 0,3, 0,1 и 0,06 эВ. Характер зависимостей $\ln \sigma = f(1/T)$ указывает на то, что наблюдаемые уровни являются некомпенсированными и, следовательно, энергия ионизации акцептора равняется удвоенной энергии активации проводимости. Оцененные таким образом глубины акцепторных уровней составляют: $E_V + 0,95 \pm 0,05$ эВ, $E_V + 0,6 \pm 0,04$ эВ, $E_V + 0,21 \pm 0,01$ эВ и $E_V + 0,12 \pm 0,01$ эВ. Как видно из представленных данных, возможно получение низкоомного ZnSe p-типа, в котором проводимость контролируется мелким акцептором $E_V + 0,12$ эВ. Оценка концентрации акцепторных центров, ответственных за уровень 0,12 эВ в низкоомных слоях, дает величину $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Концентрация этих центров в более высокоомных кристаллах (III

и IV), где наблюдается три различных уровня, составляет $\sim 10^{14}$ см⁻³, так что при повышении температуры мелкие уровни истощаются уже при ~ 150 К и электропроводность контролируется более глубоким уровнем 0,21 эВ.

Акцепторный уровень $E_V + 0,21$ эВ ранее идентифицирован в работах /5,6/ как V_{Zn}^I . С учетом механизма компенсации вакансий цинка в материале р-типа и в соответствии с данными работ /7,8/ уровень 0,6 эВ, контролирующий дырочную проводимость при температурах от 300 до 400 К, может идентифицироваться как уровень двукратно ионизованной вакансии селена V_{Se}^{2-} , хотя в литературе /5/ ответственным за этот уровень, как правило, считается Cu_{Zn} .

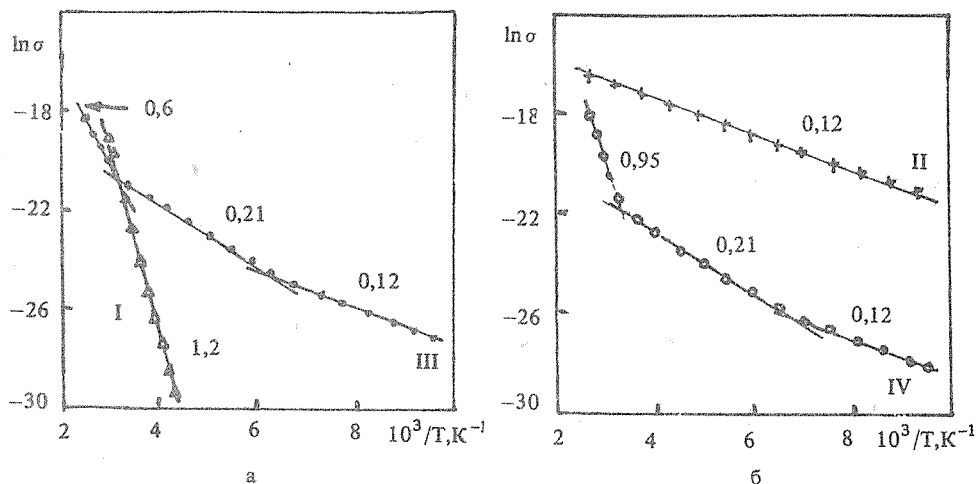


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности монокристаллических слоев ZnSe р-типа, отожженных при разных режимах в активированном паре селена. Указаны глубины уровней в электронвольтах.

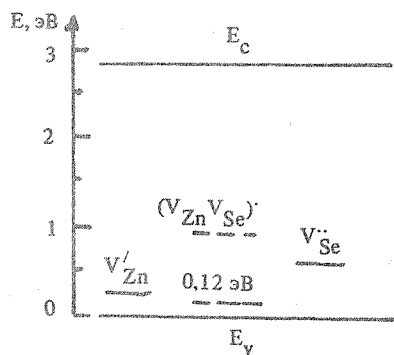


Рис. 2. Энергетическая диаграмма собственно-дефектного ZnSe.

Энергия активации 0,63 эВ в высокоомных кристаллах I может быть обусловлена наличием сильно компенсированных акцепторных центров $E_V + 0,6$ эВ.

Однако, с учетом механизма дефектообразования при отжиге кристаллов ZnSe в АПС нельзя исключить, что наблюдаемая энергия активации соответствует некомпенсированному уровню двухзарядной вакансии цинка V_{Zn}^{2+} , энергия ионизации которой в этом случае будет составлять $\sim 1,2$ эВ. Теоретически рассчитанная в /9/ энергия термической ионизации дырки по схеме $V_{Zn}^I \rightarrow V_{Zn}^{2+} + h$ равняется $1,16 \div 1,4$ эВ, что совпадает с наблюдаемой величиной. Тем не менее, однозначная идентификация этого уровня в настоящее время затруднена. Необходимы дополнительные исследования, в частности, фотопроводимости этих кристаллов.

Обсудим природу центра с энергией ионизации 0,95 эВ. Поскольку в нелегированном селениде цинка всегда присутствуют компенсирующие друг друга собственные дефекты донорного и акцепторного типов, то, по-видимому, их ассоциаты в ближайших узлах решетки должны давать набор уровней в запрещенной зоне.

Был проведен расчет энергетического положения уровней комплексов, включающих собственные дефекты решетки V_{Zn}' и V_{Se}'' , основанный на использовании модели потенциала нулевого радиуса, ранее уже применявшейся для расчета ассоциативных центров в полупроводниках /10/. В материале р-типа наиболее вероятно образование комплексов по схеме $V_{Zn}' + V_{Se}'' \rightarrow (V_{Zn}'V_{Se}'')$. К такого типа комплексу эта модель оказывается неприменимой из-за наличия сильного кулоновского взаимодействия электрона с комплексом. Однако, если полагать, что смещение энергетических уровней полученной двухцентровой системы происходит за счет обменного взаимодействия между двумя состояниями слабо связанной дырки, то критерий применимости используемой модели выполняется, но во всех расчетах "электронное" взаимодействие заменяется "дырочным". Расчет показывает, что в этом случае комплекс создает глубокий квазиакцепторный уровень ($\sim 1,0$ эВ от потолка валентной зоны). Сравнение с экспериментальными данными по электропроводности показывает, что наблюдаемый уровень 0,95 эВ может быть обусловлен именно этим комплексом. Идентификация мелкого акцепторного уровня 0,12 эВ в настоящее время представляется затруднительной.

На рис. 2 представлена энергетическая диаграмма уровней собственно-дефектных изолированных акцепторных центров и ассоциата $(V_{Zn}'V_{Se}'')$, построенная на основании полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Георгобиани А. Н., Котляревский М. Б. Изв. АН СССР, сер. физ., 49, 1916 (1985).
2. Георгобиани А. Н., Котляревский М. Б., Михаленко В. Н. Труды ФИАН, 138, 79 (1983).
3. Котляревский М. Б. и др. ЖФХ, 2, 345 (1980).
4. Пегов А. А. и др. Тезисы докл. XXX совещания по люминесценции (неорг. кристаллы). Ровно, 1984, с. 57.
5. Недеогло Л. Л., Симашкевич А. В. Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка. Кишинев, Штиинца, 1984.
6. Ластовка В. В. Автореф. канд. дисс. ТГУ, Томск, 1984.
7. Георгобиани А. Н. и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 6, 30 (1977).
8. Георгобиани А. Н. и др. Тезисы докл. IV Всес. совещ. "Физика, химия и техн. прим. полупр. А^{II}В^{VI}". Одесса, 1976 с. 64.
9. Harding J. N., Stoneham A. M. J. Phys. C: Solid State Phys., 15, 4649 (1982).
10. Georgobiani A. N. et al. Phys. Stat. Sol. (a), 80, K 45 (1983).

Поступила в редакцию 17 марта 1986 г.