

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФИДА ЦИНКА n- и p-типа МЕТОДОМ
ИОННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

А. Н. Георгобiani, М. Б. Котляревский,
Ю. П. Генералов

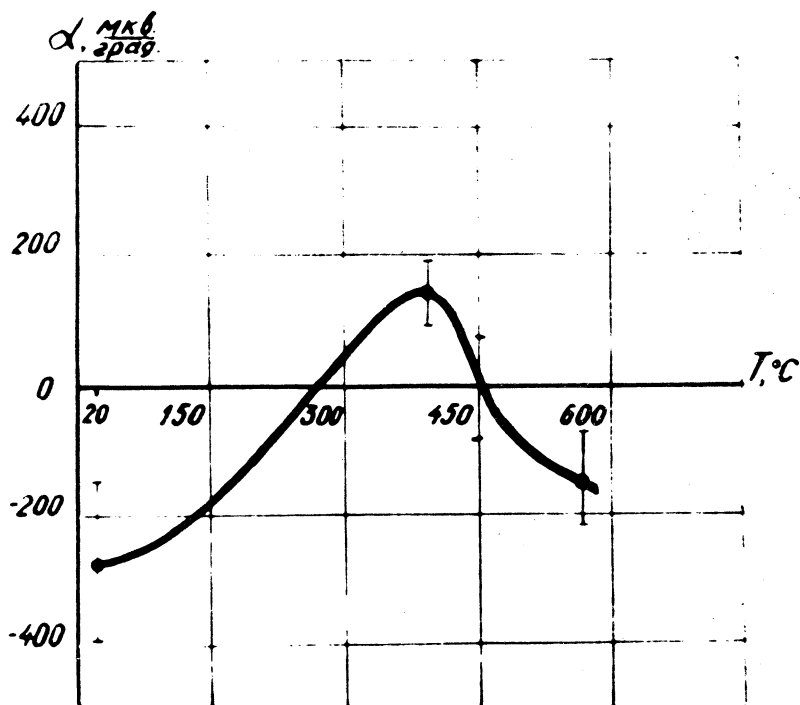
Получение низкоомных образцов ZnS n- и p-типа затруднено, как известно, двумя обстоятельствами. Во-первых, из-за большой ширины запрещенной зоны и сравнительно малой энергии образования собственных дефектов, легирование кристалла в процессе роста и термодиффузионное внедрение легирующей примеси сопровождается образованием компенсирующих собственных дефектов, так как в таком случае именно образованием таких дефектов обеспечивается электронейтральность; во-вторых, растворимость большинства донорных и акцепторных примесей в решетке сульфида цинка относительно невелика. Метод ионного легирования в применении к ZnS имеет некоторые преимущества по сравнению с обычными методами термодиффузии, поскольку термодинамически равновесная самокомпенсация является в этом случае незначительной, так как процесс ионного легирования и отжиг радиационных дефектов может идти при сравнительно низких температурах. Концентрация компенсирующих радиационных дефектов - анионных вакансий - при легировании акцепторной примесью также не должна быть значительной, так как ионный радиус аниона велик, и появление междоузельного иона серы маловероятно. В то же время сера может выйти в междоузлие только в виде иона, в связи с тем, что возбуждение электронной подсистемы при ионной бомбардировке невозможно. Кроме этого, метод ионного внедрения позволяет превысить предел растворимости примеси без образования второй фазы. Однако режимы отжига радиационных дефектов и атмосфера паров при отжиге должны быть тщательно подобраны /1/.

В данной работе исследовались свойства монокристаллов ZnS, легированных ионным внедрением серебра (акцепторная примесь) и цинка (нестехиометрический цинк — донорная примесь). Энергия ионов ≤ 45 кэв. Легирование производилось в направлении оси роста. Используемая методика легирования исключала заметное распыление образца и обеспечивала утечку заряда с высокоомного сульфида цинка. Серебром легировались образцы, выращенные из расплава, с удельным сопротивлением $10^{12} + 10^{13}$ ом см. Последующий отжиг производился в парах серы и ZnS в температурном интервале $25^{\circ} - 600^{\circ}\text{C}$. Тип проводимости контролировался по знаку термо-э.д.с. Зависимость коэффициента термо-э.д.с. α от температуры отжига представлена на рис. I. Видно, что при температуре отжига в интервале $300 - 450^{\circ}\text{C}$ коэффициент термо-э.д.с. становится положительным, и легированный слой приобретает проводимость p-типа. При низких температурах отжига проводимость остается n-типа. Это вызвано, по-видимому тем, что, во-первых, серебро не входит в решетку в виде Ag_{Zn} при этих температурах (этот процесс, как показано ранее /2/, начинается идти только при температуре выше $300-350^{\circ}\text{C}$), а, во-вторых, образующиеся радиационные дефекты являются, вероятно, донорами. При высоких температурах отжига (выше 450°C), по-видимому, превалирует самокомпенсация из-за образования равновесных вакансий серы, и знак термо-э.д.с. снова соответствует n-проводимости легированного слоя. Вертикальные отрезки на рис. I показывают разброс α для образцов с разными дозами легирования. Толщина легированного слоя при энергии ионов 45 кэв порядка 0,1 мк. Удельное сопротивление p-области составляет $10^3 + 10^4$ ом см при дозах легирования $10^{14} + 10^{15}$ см⁻². P-слой не меняет своих параметров при прогреве на воздухе до $150^{\circ} - 200^{\circ}\text{C}$.

Цинком легировались кристаллы ZnS-C1, Zn (n-типа); одновременно была разработана ионная технология получения омических контактов к этим кристаллам. Обычно используемая технология вжигания индиевых контактов к ZnS иногда оказывается не пригодной, особенно для низкоомных образцов (с большой концентрацией нестехиометрического цинка) из-за образования обедненного цинком слоя вблизи поверхности.

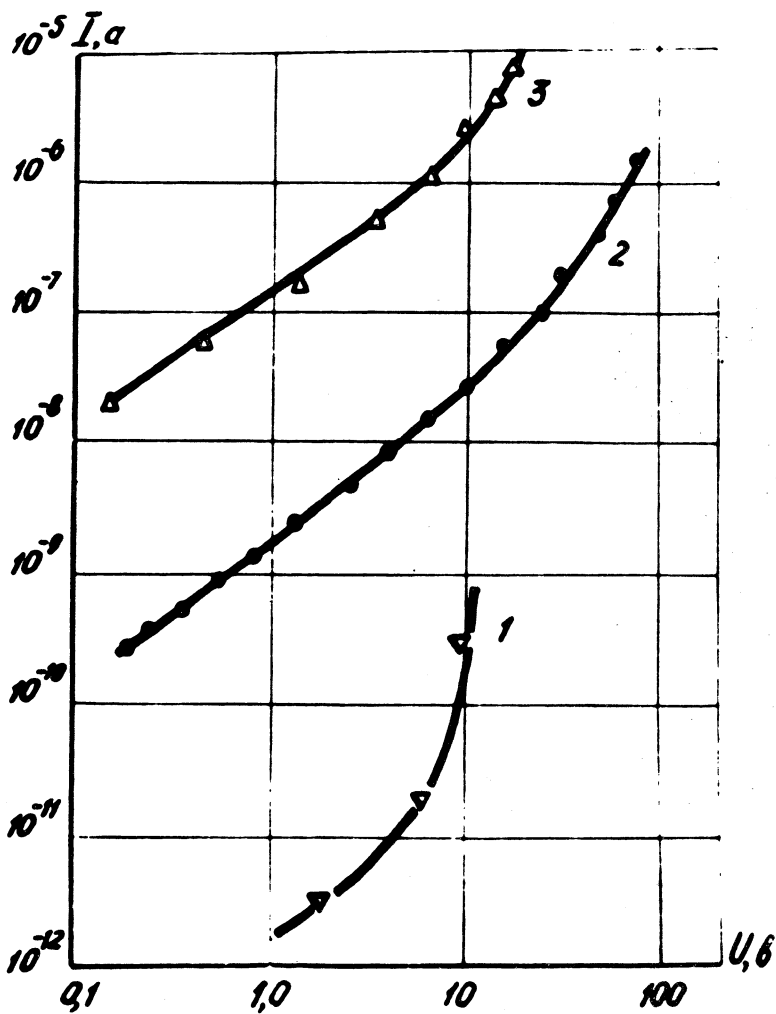
При ускоряющем напряжении 20 кВ ионы цинка внедрялись в решетку, создавая слой, обогащенный цинком. Далее,

при энергии ионов $0,5 + 2$ кв получалась тонкая металлическая пленка цинка на поверхности образцов, которая выполняла функции контакта. Дальнейший отжиг в парах цинка при температуре 450°C приводил к резкому уменьшению сопротивления образцов. На



Р и с. 1. Зависимость коэффициента термо-э.д.с. от температуры отжига для образцов ZnS , легированных серебром.

рис. 2 представлены вольтамперные характеристики образцов (кривая 1 - нелегированный образец; 2 - легированный, но не отожженный; 3 - легированный и отожженный), снятые с помощью прижимных индиевых контактов. Видно, что цинковые пленки обеспечивают омический контакт к легированным образцам - отожженным и не отожженным, однако у отожженных образцов сопротивления на 2 порядка меньше, вероятно, за счет увеличения числа активных цинковых центров, а,



Р и с. 2. Вольтамперные характеристики кристаллов ZnS-Cr, Zn .
 1 - исходного образца с прижимными индиевыми контактами; 2 -
 образца, легированного ионным внедрением, неотожженного; 3 -
 этого же образца, отожженного при температуре 450°C .

возможно, и подвижности. Удельное сопротивление пролегированного таким образом слоя образца имеет порядок 10^2 ом см.

В заключение выражаем благодарность Л. А. Сысоеву и Е. И. Панасюк за любезно предоставленные кристаллы сульфида цинка.

Поступила в редакцию

26 ноября 1971 г.

Л и т е р а т у р а

1. J. O. McColdin. Nucl. Inst. Meth., **38**, 153 (1965) (см. перевод) в сб. "Легирование полупроводников ионным внедрением", М; "Мир", 1971 г.
2. А. Н. Георгобидани, М. Б. Котляревский, В. Н. Злобин, Ю. П. Генералов, П. А. Тодуа. Тезисы докладов конференции по ионному легированию полупроводников, Горький, 1971 г.