

УДК 535.37

СТРУКТУРЫ ZnS-Au-ZnO, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ РАДИКАЛО-ЛУЧЕВОЙ ГЕТЕРИРУЮЩЕЙ ЭПИТАКСИИ

А. Н. Георгобиани, Т. В. Бутхузи, М. Б. Котляревский,
Т. Г. Хулордава, Т. Г. Челидзе

Методом радикало-лучевой гетерирующей эпитаксии ZnO на Au-ZnS получена структура ZnO-Au-ZnS. Экстракция цинка из кристалла привела к инверсии исходной проводимости ZnS n-типа к дырочной проводимости и появлению в спектре фотолюминесценции (ФЛ) полос 520 и 630 нм. Полоса 520 нм связывается с центрами $V_{\dot{S}}$. Наличие экситонных полос в спектре ФЛ слоя ZnO свидетельствует о его высоком качестве.

Интерес к полупроводникам типа $A^{II}B^{VI}$ обусловлен применением последних в качестве элементов оптоэлектроники, лазерной и полупроводниковой техники. Высокий квантовый выход фотолюминесценции, хорошая излучательная способность при наличии прямых межзонных переходов, высокая фоточувствительность делают эти материалы весьма перспективными при создании источников и приемников коротковолнового света.

Однако использование этих соединений ограничивается из-за трудности получения образцов с заданными электрическими свойствами. Это связано, с одной стороны, с довольно высокими температурами получения монокристаллических материалов, что ведет к большой концентрации неконтролируемых примесей и собственных дефектов. С другой стороны, эти соединения имеют тенденцию к компенсации дефектов, что затрудняет управление величиной и типом проводимости, в частности, получение материалов p -типа.

Одним из методов глубокого управления концентрацией и составом собственных дефектов в синтезированных соединениях $A^{II}B^{VI}$ является метод радикало-лучевой гетерирующей эпитаксии (РЛГЭ) [1]. В этом методе нагретый исходный кристалл $A^{II}B^{VI}$

помещают в поток радикалов B . Химически активные радикалы B адсорбируются на поверхности подложки и экстрагируют из объема металлический компонент A , застраивая новые поверхностные плоскости $A^{II}B^{VI}$. При этом в объеме возникают вакансии металла, т.е. идет процесс увеличения относительного содержания компонента B . Этот метод является уникальным, когда необходимо получить сверхстехиометрию в подрешетке металлоида, т.е. более высокую стехиометрию, чем возможно в условиях обычно используемого термодинамического равновесия кристалл $A^{II}B^{VI}$ -молекулярный пар B .

В работах [2, 3] нами была рассмотрена возможность использования гетерофазных систем для расширения интервала области контролируемого управления составом кристаллов $A^{II}B^{VI}$ и, в частности, ZnS . Была рассмотрена система ZnS – фаза вещества, обладающего следующими свойствами. Это вещество не образует химического соединения с серой и слабо ее растворяет даже при температурах 800–1000 K, когда диффузия уже не "заморожена". Кроме того, это вещество хорошо растворяет в себе цинк или образует с ним химические соединения, а при растворении самого этого вещества в решетке ZnS образуются примесные дефекты, обладающие акцепторными свойствами. Таким образом, цинк и сера должны обладать неодинаковой растворимостью в выбранном веществе. Установление термодинамического равновесия в такой системе должно приводить к изменению состава точечных дефектов в исходном монокристалле ZnS . При этом, конечно, подразумевалось, что энергия связи ZnS много больше, чем энергия связи соединений или растворов Zn и S с этим веществом. Меняя параметры такой системы – соотношения компонентов и температуру, можно в широких пределах менять и контролировать состав точечных дефектов в исходном монокристалле ZnS .

Проведенный анализ [1] литературных данных показал, что металлы I группы удовлетворяют сформулированным выше условиям, при этом Au является почти идеальной сосуществующей фазой для ZnS . Золото в состоянии термодинамического равновесия с ZnS практически не растворяет в себе серу, экстрагирует цинк из исходного кристалла, создавая таким образом большую концентрацию вакансий цинка и, как следствие, сверхстехиометрическое содержание серы. В работах [1, 2] был проведен термодинамический расчет состава точечных дефектов в ZnS в условиях термодинамического равновесия в системе ZnS - Au . Было показано, что отжиг исходных образцов в системе ZnS - Au эквивалентен тому, что получается при давлении паров серы $P_{S_2} \geq 10^3$ атм. Однако это давление, как известно, лежит вне области сосуществования фаз ZnS – пар серы при $T = 1000$ K. Проведенный расчет показал, что пределы регулирования состава точечных дефектов ZnS в системе ZnS - Au значительно шире, чем в системе

ZnS -пар и допускают получение дырочной проводимости.

Практическая проверка проведенных расчетов проведена в работе [1]. Покрытые золотой пленкой монокристаллы ZnS отжигались в атмосфере аргона или насыщенном паре серы при температуре $700-800^\circ C$. При отжиге в парах серы при $T < 725^\circ C$ наблюдалось появление на золотой пленке белого налета, как оказалось – соединения ZnS . Для выяснения механизма роста микрокристалликов на внешней поверхности пленки золота отжиг образцов проводился в парах серы, содержащих радиоактивный изотоп S^{35} . Проведенный эксперимент показал, что S^{35} содержится только в ZnS , синтезированном на поверхности золота. Таким образом, цинк, гетерируемый золотом из объема базового кристалла ZnS , диффундирует к внешней поверхности золотой пленки и вступает в реакцию с серой паровой фазы. Модифицированные при отжиге под пленкой золота в атмосфере как аргона так и серы, монокристаллы ZnS имели по данным термо-ЭДС дырочную проводимость.

В данной работе мы решили объединить оба эти метода, т.е. провести отжиг гетерофазной системы $Au-ZnS$ в потоке радикалов (атомов) другого металлоида, а именно, кислорода, для выяснения возможности гетероэпитаксиального роста пленок ZnO на поверхности золота в гетерофазной системе $Au-ZnS$. Для решения поставленной задачи нами были отобраны образцы базового монокристалла ZnS n -типа удельным сопротивлением $\rho \sim 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, выращенные из газовой фазы. Образцы имели размер $3 \times 2 \times 1 \text{ мм}^3$, были предварительно отшлифованы, отполированы и протравлены. Спектр их ФЛ представлен на рис. 1 (кривая 1).

Напыление слоя золота толщиной 300 \AA на образцы осуществлялось в серийной установке типа НВА-1 с остаточным вакуумом $\sim 10^{-7} \text{ торр}$. Подготовленная таким образом система $ZnS-Au$ обрабатывалась в технологической установке для выращивания пленок ZnO методом РЛГЭ [4]. Обработка при величине потока активированного кислорода $J_0 = 10^{18} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ и $T > 700^\circ C$ приводила к плавлению пленки, и золото собиралось в капельки диаметром $\sim 1 \text{ мкм}$. Плавление золота при температурах значительно более низких, чем температура плавления чистого золота, можно объяснить несколькими причинами. На наш взгляд важным фактором является образование сплава $Au-Zn$ при экстракции Zn из объема базового кристалла. Поэтому эксперимент был ограничен сверху температурой $T = 700^\circ C$ при времени обработки 2 часа. После технологического процесса блеск пленки золота не ухудшался, а над ней появлялся слой окиси цинка с зеркальной поверхностью. Аналогичный отжиг производился и для образцов без золотой пленки. Соответствующие спектры обработанных образцов пред-

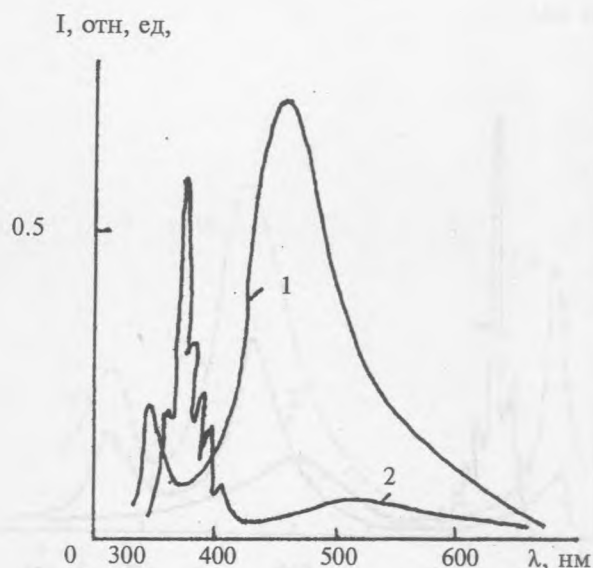


Рис. 1. Спектры ФЛ при $T = 80 \text{ K}$; 1 – исходного кристалла ZnS ; 2 – после обработки в радикалах кислорода.

ставлены на рис. 1 (кривая 2) и 2 (кривая 1). Как видно из рисунков, в спектре ФЛ присутствуют характерная для окиси цинка интенсивная экситонная люминесценция $\lambda = 367,8 \text{ нм}$, обусловленная излучением свободного экситона, полоса с максимумом при $\lambda = 369,5 \text{ нм}$, обусловленная связанным экситоном, серия эквидистантных полос излучения при $\lambda = 374,7; 383,4; 392$ и 401 нм (фононные повторения свободного А-экситона) и видимая люминесценция с $\lambda = 505 \text{ нм}$ [5].

На рис. 2 представлен спектр ФЛ обработанного в радикалах образца ZnS после удаления слоя ZnO (кривая 2) и спектр ФЛ обработанного в радикалах образца Au-ZnS после удаления слоев ZnO и Au (кривая 3). Как видно из рисунков, спектры аналогичны, в них наблюдаются две полосы с максимумами при $\lambda = 520$ и $\lambda = 630 \text{ нм}$. Различие состоит в том, что интенсивность полосы при $\lambda = 520 \text{ нм}$ в первом случае почти на два порядка меньше, чем во втором, несмотря на то, что в первом случае были более благоприятные условия контакта кристалла с активированным металлоидом. Согласно измерениям термо-ЭДС, монокристаллы ZnS в обоих случаях после удаления слоев ZnO и Au-ZnO обладали дырочной проводимостью.

Тип проводимости и спектры ФЛ базовых монокристаллов, обработанных в радикалах при температуре 700°C , изменились на глубину $50\text{--}85 \text{ мкм}$, что определялось по-

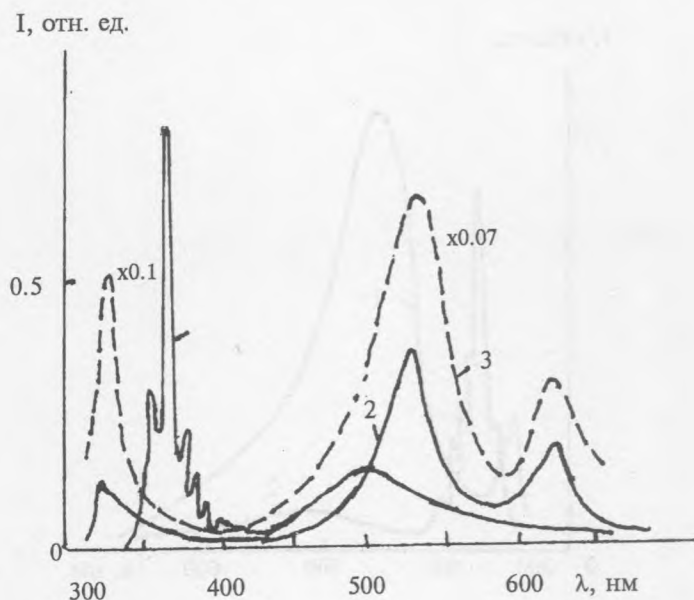


Рис. 2. Спектры ФЛ при $T = 80 \text{ K}$; 1 – образцы Au-ZnS после обработки в радикалах кислорода; 2 – образцы, соответствующего рис. 1 (кривая 2), после удаления слоя ZnO ; 3 – образцы, соответствующего рис. 2 (кривая 1), после удаления слоев ZnO и Au .

слоиным сошлифовыванием. Такая относительно большая толщина измененного слоя не может быть связана с диффузией золота и действительно определяется самодиффузией цинка.

Учитывая результаты расчета состава кристаллов $A^{II}B^{VI}$ методом квазихимических реакций при использовании гетерофазных систем [1], можно сказать, что экстракция цинка из объема базового монокристалла ZnS в золото приводит к увеличению относительного содержания металлоида в ZnS и увеличению концентрации вакансий цинка, что дает возможность получить в базовом кристалле слой собственно дефектной дырочной проводимости. Для сохранения электронейтральности кристалла однозарядные вакансии серы переходят в двухзарядное состояние, образуя квазиакцепторные центры V_S^- , которые ответственны за полосу излучения при $\lambda = 520 \text{ нм}$ [1].

Авторы благодарят Л. С. Лепнева за полезное обсуждение результатов работы.

Исследования, результаты которых представлены в данной работе, стали возможны отчасти благодаря поддержке Международного научного фонда, гранты M71000 и RVD000.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Георгобидани А. Н., Котляревский М. Б., Михаленко В. Н., Труды ФИАН, **138**, 79 (1983).
- [2] Георгобидани А. Н., Котляревский М. Б., Михаленко В. Н., Краткие сообщения по физике ФИАН, N 4, 14 (1977).
- [3] Хансен М., Андерко К., Структуры двойных сплавов, т. 1, 2, М., Metallurgizdat, 1962.
- [4] Бутхузи Т. В., Георгобидани А. Н., Зада - Улы Е. и др., Труды ФИАН, **182**, 140 (1987).
- [5] Thomas D. G., J. Phys. Chem. Solids, **15**, 86 (1960).

Поступила в редакцию 6 февраля 1995 г.