

**СООТНОШЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ СОБСТВЕННЫХ ТОЧЕЧНЫХ
ДЕФЕКТОВ И ОСТАТОЧНЫХ ПРИМЕСЕЙ Li И Na
В КРИСТАЛЛАХ CdS, ZnS И ZnSe**

Ш.Д. Алиев, М.С. Клейбанов, А.Д. Левит,
Л.С. Лепнев, П.А. Тодуа

Методом лазерной масс-спектрометрии определены остаточные примеси Li и Na в кристаллах CdS, ZnS и ZnSe, выращенных методом "свободного роста" из стандартного сырья. Сравнение с расчетными отклонениями от стехиометрии показывает, что ZnSe нельзя считать априори нелегированным, а в CdS и ZnS влиянием Li и Na на процессы компенсации можно пренебречь.

Широкозонные полупроводники A^2B^6 являются перспективными материалами для устройств оптоэлектроники, работающих в коротковолновой видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра. Для получения данных материалов с заданными электрофизическими свойствами необходимы исследования механизма и путей преодоления компенсации, энергетический выигрыш от которой в широкозонных соединениях достаточно велик и сравним с энергией образования точечных дефектов. Целый ряд существенных предположений о механизме дефектообразования, компенсации, интерпретации результатов люминесцентных и других исследований базируется на априорном положении о "нелегированности" материала. Однако концентрационные границы применимости этого понятия не определены. Это связано прежде всего с трудностями определения концентраций собственных точечных дефектов (СТД) и возможностями количественного анализа электрически активных примесей. Примеси группы I^a занимают в широкозонных полупроводниках особое место, так как могут образовывать как мелкие доноры, так и сравнительно мелкие акцепторы (в положении замещения в подрешетке металла). Энергия перехода из одного состояния в другое невелика (0,2-0,4 эВ), и данные примеси играют активную роль в процессах компенсации.

Данная работа посвящена сравнению концентраций СТД, полученных расчетом на основе квазихимических моделей дефектообразования в теоретически чистых соединениях CdS, ZnS, ZnSe, и результатов анализа методом лазерной масс-спектрометрии (ЛМС) /1/ остаточных примесей Li и Na в специально нелегированных монокристаллах указанных соединений, выращенных методом "свободного роста" (Маркова-Давыдова) /2/. Все исследованные кристаллы выращивались в контейнерах из одинакового материала, в идентичной газовой среде (гелий). Содержание остаточных примесей определялось преимущественно исходным составом источников, изготовленных из стандартного сырья CdS БКО.028.014ТУ, ZnS ЕТО.035.012ТУ и ZnSe

ЕТО.035.011ТУ. Состав примесей определялся на лазерном масс-спектрометре с двойной фокусировкой ЭМАЛ-2 с динамическим диапазоном измерений $1-10^7$. Такой динамический диапазон достигался сравнением большого числа масс-спектров с экспозициями, различающимися на 5-6 порядков. Плотность потока энергии лазерного излучения составляла $2 \cdot 10^9$ Вт/см², что обеспечивало высокую степень ионизации вещества, необходимую для количественного анализа. Разрешение установки составляло 2000, что позволило уверенно разделить для целей данной работы ионы Li^+ и N^{2+} . Среднеквадратичная погрешность единичного измерения составляла 20%.

Для сравнения методом ЛМС определяли Li в кристаллах CdS с различным уровнем легирования, предварительно исследованных атомно-адсорбционным анализом (ААА) /3/.

Т а б л и ц а 1

Содержание Li в кристаллах CdS по данным ААА и ЛМС

№ серии образцов	Содержание Li, ат. %, ААА /3/	Содержание Li, ат. %, ЛМС	Отношение результатов ААА/ЛМС
42-1	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	3,3
51-1	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	2,4
55-1	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,0

Чувствительность определения Li в CdS методом ААА и ЛМС составляла соответственно $1,0 \cdot 10^{-3}$ и $1,0 \cdot 10^{-5}$ ат%.

В табл. 2 представлены результаты расчетов равновесных в условиях минимума общего давления (P_{\min}) отклонений от стехиометрии кристаллов CdS, ZnS и ZnSe и результаты анализа методом ЛМС. Расчеты проводились для указанных соединений по квазихимическим моделям дефектообразования, описанным в /3-5/.

Приведенные в табл. 2 значения Δx могут рассматриваться как оценки концентраций превалирующих типов СТД. При этом Δx , относящиеся к температуре выращивания, является верхней оценкой. Температура 1100 К рассматривается как ориентировочная температура замораживания активных процессов объемного изменения состава кристаллов (аналогично работе

Расчетные отклонения от стехиометрии (Δx) в условиях P_{\min} в кристаллах CdS, ZnS и ZnSe (везде — избыток металла) и результаты анализа методом ЛМС

Соединение	Температура выращивания, К	Δx , ат. %		Методика расч.	Содержание Li и Na по данным ЛМС, ат. %
		при температуре выращивания	при 1100 К		
CdS	1350	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	/3/	$< 1 \cdot 10^{-5}$
ZnS	1500	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	/4/	$< 1 \cdot 10^{-6}$
ZnSe	1500	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	/5/	Li— $1 \cdot 10^{-4}$ — $7 \cdot 10^{-6}$ Na— $4 \cdot 10^{-4}$ — $6 \cdot 10^{-6}$

/6/ для CdS). Величина Δx при 1100 К является, соответственно, нижней оценкой концентрации СТД.

Из сравнения данных таблицы 2 следует, что чувствительности ААА в данном случае не хватает для уверенного решения вопроса о "нелегированности". Чувствительность ЛМС ($1 \cdot 10^{-5}$ ат.%) выходит за нижнюю оценку ($5,0 \cdot 10^{-5}$ ат.%) концентрации СТД для CdS. Таким образом, в специально нелегированных кристаллах CdS можно пренебречь влиянием примесей Li и Na на процессы компенсации. Этот вывод подтверждается также тем, что из нелегированной шихты CdS удается путем выращивания при 1350 К и последующего медленного охлаждения получить низкоомные (1 Ом·см) кристаллы. Концентрация носителей заряда по холловским измерениям составила 10^{16} см⁻³, (что соответствует $5 \cdot 10^{-5}$ ат.%).

Аналогичное соотношение примесей Li и Na и концентраций СТД наблюдается и в специально нелегированных кристаллах ZnS. Примеси Li и Na не были обнаружены при чувствительности анализа $1 \cdot 10^{-5}$ ат.%. Однако получить низкоомные нелегированные кристаллы ZnS (с шириной запрещенной зоны $E_g = 3,4$ эВ) не удастся из-за более активных, чем в CdS, ($E_g = 2,5$ эВ) процессов компенсации с участием СТД.

Кристаллы ZnSe выделялись по содержанию примесей Li и Na среди исследованных образцов. Поскольку расчетные концентрации СТД в ZnSe меньше аналогичных в CdS и ZnS,

чувствительность ЛМС анализа по Li и Na была доведена до $5 \cdot 10^{-6}$ ат.%. Это достигалось увеличением времени эксперимента и набором экспозиции до 150 нКл. Щелочные металлы были обнаружены во всех исследованных кристаллах ZnSe, Li в диапазоне $1 \cdot 10^{-4}$ — $7 \cdot 10^{-6}$ ат.%, Na — $4 \cdot 10^{-4}$ — $6 \cdot 10^{-6}$ ат.%. Примерно в половине образцов обнаруживался один элемент Li или Na. Из сравнения указанных величин содержания Li и Na и расчетных концентраций СТД в ZnSe (табл. 2) очевидно, что априори нелегированными литием и натрием кристаллы ZnSe считаться не могут.

Таким образом, показано, что полученные методом "свободного роста" из стандартного сырья кристаллы CdS, ZnS и ZnSe различаются по содержанию остаточных примесей Li и Na. В кристаллах CdS и ZnS можно пренебречь влиянием этих примесей на процессы компенсации. В кристаллах ZnSe расчетные концентрации СТД и определенные методом ЛМС уровни содержания Li и Na перекрываются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Быковский Ю.А., Неволин В.Н. Лазерная масс-спектрометрия, М., Энергоиздат, 1985.
2. Марков Е.В., Давыдов А.А. Изв. АН СССР, Неорг. мат-лы, 7, №4, 575 (1971).
3. Георгобидани А.Н. и др. Изв. АН СССР, Неорг. мат-лы, 26, №7, 1374 (1990).
4. Клейбанов М.С. и др. Изв. АН СССР, Неорг. мат-лы, 26, №3, 504 (1990).
5. Георгобидани А.Н. и др. Изв. АН СССР, Неорг. мат-лы, 25, №12, 1978 (1989).
6. Хариф Я.Л. и др. Изв. АН СССР, Неорг. мат-лы, 22, №12, 1962 (1986).

Поступила в редакцию 15 января 1991 г.