

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПАРОВ КОМПОНЕНТОВ НА КИНЕТИКУ МАССОПЕРЕНОСА И СОСТАВ КРИСТАЛЛОВ ZnS, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ "СВОБОДНОГО РОСТА"

М.С. Клейбанов, А.Д. Левит, Л.С. Лепнев, Е.С. Лещинская

При выращивании кристаллов ZnS методом "свободного роста" характер изменения скорости роста при возрастании давления паров серы связывается со сменой лимитирующей стадии диффузионного переноса в паре. На основе квазихимической модели дефектообразования рассчитаны составы кристаллов, отвечающие условиям выращивания.

Для широкозонных полупроводников (CdS, ZnS и др.), свойства которых при парофазных методах приготовления в значительной степени определяются составом пара, перспективным является дополнение методики "свободного роста" /1/ независимым источником паров компонента.

Кристаллы ZnS выращивались в вертикальном реакторе, в котором источник находился выше растущего кристалла. В качестве газа-наполнителя использовался гелий, общее давление составляло 1 атм. В этих условиях лимитирующей стадией (ЛС) процесса является диффузионный перенос в паре /1/. В нижней части реактора располагался дополнительный источник паров компонента (Zn или S) в виде расплава. Давление паров компонента контролировалось температурой расплава.

На рис. 1 представлена зависимость массовой скорости роста (M) от отношения P_1^i / P_1^{\min} , где P_1^i — давление паров компонента на источнике подпитки, P_1^{\min} — давление паров компонента, соответствующее условию минимума общего давления (P_{\min}) на фронте роста. Как видно из рис. 1, скорость роста при подпитке серой уменьшается не строго монотонно, как можно было бы предположить, исходя из уменьшения скорости одной ЛС. Согласно /2/, при выращивании кристаллов ZnS в атмосфере гелия без подпитки ЛС является перенос серы в паре. На рис. 2 представлены зависимости коэффициентов диффузии Zn (D_{Zn}) и S₂ (D_{S_2}) от состава системы Zn-S₂-He при общем давлении 1 атм и $T = 1500$ К (температуре выращивания кристаллов ZnS), рассчитанные по методике /3/. Из рис. 2 видно, что при увеличении $P_{S_2} / P_{S_2}^{\min}$ вначале $D_{S_2} < D_{Zn}$, и уменьшение скорости всего процесса следует отнести к уменьшению скорости переноса серы за счет уменьшения градиента ее концентрации в паре при подпитке. При дальнейшем повышении P_{S_2} D_{Zn} становится меньше D_{S_2} . Таким образом, наблюдаемый характер изменения массовой скорости роста (рис. 1) можно объяснить, по-видимому, сменой ЛС: при $P_{S_2}^i / P_{S_2}^{\min} > 18$ скорость процесса должна определяться переносом цинка.

Для оценки изменений в составе кристаллов, выращенных при различных давлениях паров компонентов, рассчитывали состав дефектов на основе квазихимической модели дефектообразования (КМД). Наряду с дефектообразованием по Шоттки учитывали дефектообразование по Френкелю в подрешетке цинка. Энтальпию Шоттки ($H_S = 5,9$ эВ) приняли равной энтальпии атомизации ZnS, а предэкспоненциальный множитель (ПМ) в константе Шоттки равным единице или $6,4 \cdot 10^{44}$ (концентрации дефектов в см⁻³). Энтальпию Френкеля ($H_F = 8,0$ эВ) рассчитывали из условия $H_F'' = H_S''$, где H_F'' и H_S'' — энтальпии образования двухзарядных дефектов по Френкелю и Шоттки соответственно. Величину ПМ в константе Френкеля принимали равной аналогичной в CdS (10^{47}), которая была получена при пересчете экспериментальных данных /4/.

Константу равновесия реакции взаимодействия с паровой фазой принимали равной $K_{ZnV} = [V_{Zn}] P_{Zn} = 10^{25} \exp(-5,1 \text{ эВ}/kT)$, где P_{Zn} — давление паров цинка в атм; $[V_{Zn}]$ — концентрация вакансий цинка в см⁻³; $H_{ZnV} = 5,1$ эВ/5/. Значение ПМ (10^{25}) принимали по аналогии с CdS, для которого оно по данным /4/ примерно на два порядка меньше значения $(K_S^* K_{CdS}^*)^{1/2}$, где K_S^* и K_{CdS}^* — ПМ констант Шоттки и реакции сублимации соответственно.

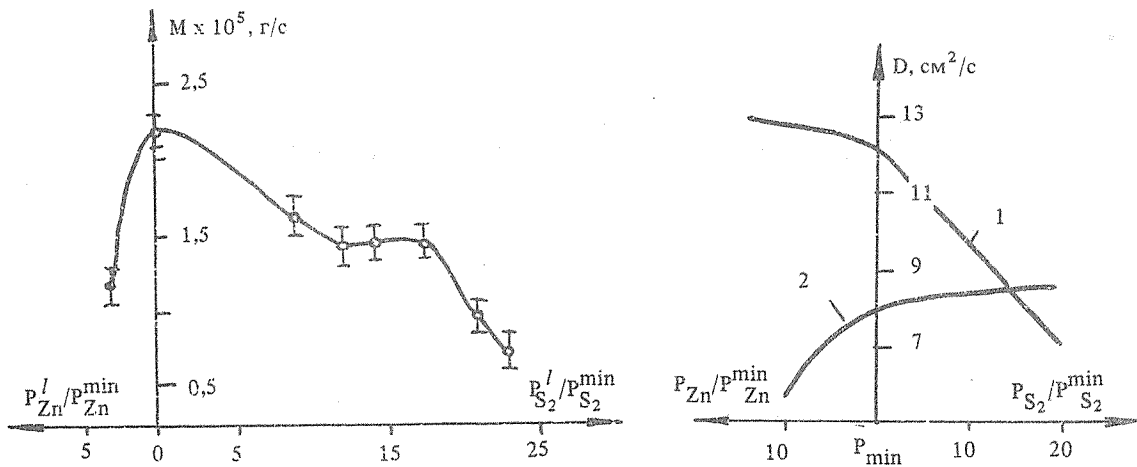


Рис. 1. Зависимость массовой скорости роста кристаллов ZnS от условий подпитки.

Рис. 2. Зависимость коэффициентов диффузии Zn (1) и S₂ (2) от состава системы Zn-S₂-He.

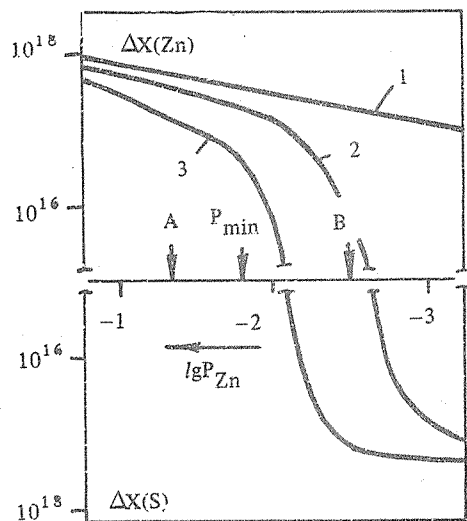


Рис. 3. Зависимость состава кристаллов ZnS от давления цинка: 1 – нелегированный ZnS; 2 – ZnS:Li, концентрация Li – $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; 3 – ZnS:Li, Li – $8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Термические глубины уровней (ТГУ) дефектов оценивали по литературным данным: для V_{Zn}'' ТГУ составляет $E_v + 1,1 \text{ эВ}$ /6/, для $V_{\text{S}} - E_c - 2,0 \text{ эВ}$ /7/, для $Zn_i - E_c - 0,1 \text{ эВ}$ /8/. В качестве оценок ТГУ собственных дефектов в других зарядовых состояниях, из-за противоречивости литературных данных, принимали приближенные теоретические оценки, согласно которым расстояние локального уровня от соответствующей зоны увеличивается в 4 – 5 раз при переходе от от однократно заряженного дефекта к двукратному: для $V_{\text{Zn}}' - E_v + 0,3 \text{ эВ}$, для $V_{\text{S}}^* - E_c - 0,4 \text{ эВ}$, для $Zn_i^* - E_c - 0,02 \text{ эВ}$. Предполагали, что ТГУ с температурой не меняются. Температурные изменения ширины запрещенной зоны рассчитывали по данным /9/. Решение системы уравнений, включающей уравнение электронейтральности (УЭН), реакции образования нейтральных дефектов и их ионизации, проводилось с учетом всех членов УЭН.

На рис. 3 (кривая 1) приведены результаты расчета отклонения от стехиометрии (ΔX) нелегированного ZnS в зависимости от состава паровой фазы при $T = 1500 \text{ К}$. Из рис. 3 (кривая 1) видно, что при уменьшении P_{Zn} на интервале [A, B] (условия выращивания кристаллов) тип отклонения от стехиометрии нелегированного ZnS в сторону избытка Zn не меняется, а величина ΔX уменьшается примерно в три раза.

Расчеты КМД показали, что в интервале температур 900 – 1600 К при P_{\min} ZnS содержит сверхстехиометрический избыток цинка.

Таким образом, для нелегированного (теоретически чистого) ZnS стехиометрический состав кристаллов при выращивании в широком диапазоне давлений паров компонентов представляется недостижимым. Одной из обычных неконтролируемых примесей в ZnS является кислород, который замещает атомы в подрешетке серы. Если рассматривать O_S как электрически неактивную примесь, то с точки зрения соотношения между собственными компонентами ее присутствие приводит только к увеличению количества избыточного Zn. Если предположить, что O_S образует акцепторный центр, то появление компенсирующих доноров Zn_i и V_S также увеличит количество избыточного цинка. Кроме того, увеличение P_{S_2} при выращивании кристаллов с подпиткой серой приводит к уменьшению концентрации кислорода, и состав кристаллов приближается к составу нелегированного ZnS. Таким образом, изменение содержания кислорода в ZnS не может привести к достижению стехиометрического соотношения Zn и S в составе кристаллов.

На рис. 3 (кривые 2, 3) представлены результаты расчета равновесного состава ZnS, содержащего примесь, образующую акцепторные центры в подрешетке Zn, например, Li. Учитывали наличие Li в междоузельном положении ($E_C - 0,02$ эВ) и положении замещения ($E_V + 0,15$ эВ / 10/). Энергию выхода Li из узла в междоузелье принимали по аналогии с ZnSe /11/ равной 0,4 эВ. Из рис. 3 видно, что при содержании Li более $4 \cdot 10^{17}$ см⁻³ на интервале [A, B] в области подпитки серой может происходить изменение соотношения Zn и S в твердом ZnS: от избытка Zn к избытку S (рис. 3, кривая 3). По данным масс-спектрометрического анализа концентрация щелочных металлов в кристаллах ZnS, полученных в данной работе, была менее 10^{17} см⁻³, и следовательно, состав и отклонение от стехиометрии в этом случае можно моделировать на основе расчетных данных для нелегированного ZnS.

Таким образом, сравнение данных о кинетике процесса (рис. 1, 2) и расчетных составов (рис. 3) свидетельствует о том, что в условиях подпитки серой характер кинетики массопереноса может объясняться сменой ЛС переноса в паровой фазе. Расчет составов кристаллов, отвечающих условиям выращивания, показывает, что при этом, по-видимому, трудно ожидать изменения типа отклонения от стехиометрии в нелегированном ZnS.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марков Е. В., Давыдов А. А. Изв. АН СССР, сер. неорг. матер., 11, № 10, 1755 (1975).
2. Клейбанов М. С. и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 6, 9 (1987).
3. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Справочное пособие. Л., Химия, 1982, с. 471.
4. Kumär V., Kröger F. A. Solid State Chemistry, 3, N 3, 387 (1971).
5. Гурвич А. М. Изв. АН СССР, сер. физ., 40, № 9, 1904 (1976).
6. Lee K. M., O'Donnell K. P., Watkins G. D. Solid State Commun., 41, N 12, 881 (1982).
7. Matsuura K., et al. Phys. Status Sol. (b), 142, 617 (1987).
8. Уоткинс Дж. Дефекты решетки в соединениях A^2B^6 . В сб. Точечные дефекты в твердых телах, под ред. Б.И. Болгакса. М., Мир, 1979, с. 221.
9. Физика соединений A^2B^6 . Под ред. А.Н. Георгобиани, М.К. Шейнкмана. М., Наука, 1986, с. 291.
10. Dean P. J., Fitzpatrick B. J., Bhargava R. N. Phys. Rev. B26, N 4, 2016 (1984).
11. Neumark G. F. J. Appl. Phys., 51, N 6, 3383 (1980).

Поступила в редакцию 19 февраля 1988 г.