

О ПОЛУЧЕНИИ СЛОЕВ ZnSe С ДЫРОЧНОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

Ю. В. Бочков, А. Н. Георгобжани, Э. П. Иликина,  
Б. Н. Леонович, Н. В. Сердюк

УДК 535.37

Показано, что при различных способах термообработки монокристаллов селенида цинка  $n$ -типа происходит инверсия типа проводимости в приповерхностном слое, обусловленная выходом избыточного цинка на поверхность. В спектрах фотолюминесценции этого слоя при температуре 77 К наблюдалась полоса с максимумом  $\lambda \sim 517$  нм.

Широкозонные соединения  $A^{II}B^{VI}$  вообще, и селенид цинка в частности, являются перспективными полупроводниковыми материалами для получения электролюминесцентных приборов, дающих излучение в голубой области спектра. Для создания таких приборов необходимо осуществить эффективную инжекцию неосновных носителей в кристалл ZnSe например, через  $p$ - $n$  переход. Однако попытки создания таких структур на основе соединений  $A^{II}B^{VI}$  наталкиваются на значительные трудности принципиального характера, обусловленные склонностью таких соединений к ярко выраженной монополярной проводимости  $/I/$ . По этой причине для решения поставленной задачи используют, как правило, либо ионно-лучевую технологию, либо идут по пути создания МДП светоизлучающих структур  $/2,3/$ .

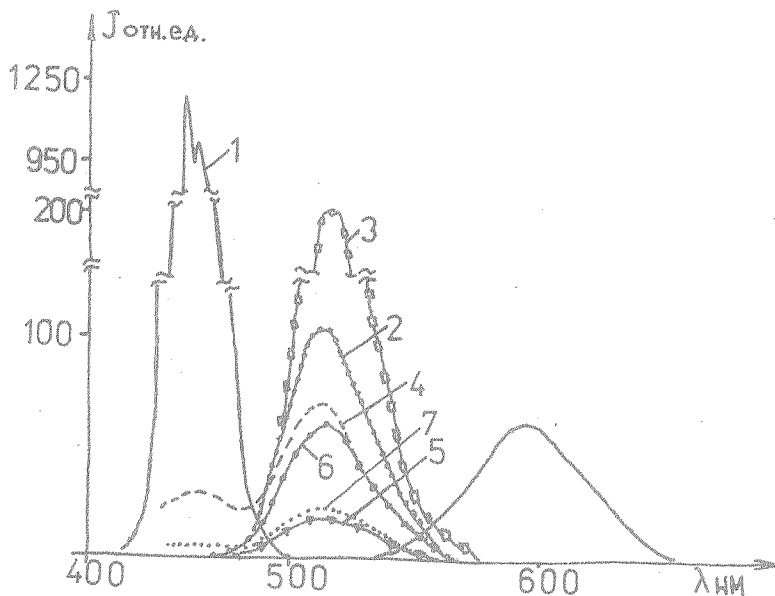
Настоящая работа посвящена созданию и исследованию слоев селенида цинка с дырочной проводимостью, получаемых отжигом исходных кристаллов в различных условиях. В качестве исходных образцов использовались объемные монокристаллы, выращенные из расплава. Удельное сопротивление таких образцов не менее  $10^{10}$  Ом·см. Такие образцы отжигались в расплаве жидкого цинка в течение длительного времени ( $\sim 100$  час), что приводило к понижению удельного сопротивления до величины  $\rho \sim 1 - 10$  Ом·см.

Как известно, отжиг в расплаве жидкого цинка способствует экстракции некоторых остаточных примесей из кристаллов ZnSe, а также, по-видимому, уменьшению концентрации вакансий цинка и увеличению содержания сверхстехиометрического цинка /4/. Образцы подвергались шлифовке, полировке, и, наконец, химико-механической полировке. После этого кристаллы помещались в откачанные кварцевые ампулы (остаточное давление  $\sim 10^{-5}$  торр) и отжигались при температурах 500, 600 и 700 °C в течение 15 мин и 1 час в атмосферах селена, инертного газа (гелия) и в вакууме. Давление инертного газа подбиралось равным давлению насыщенных паров селена при соответствующей температуре.

Исследовались фотолюминесценция (ФЛ) при температуре жидкого азота, термоэдс (ТЭДС) и эффект Холла исходных и обработанных кристаллов. ФЛ возбуждалась лампой ДКСН-1000, из спектра которой с помощью монохроматора МДР-23 вырезалась область длин волн порядка 400 нм. Излучение кристалла модулировалось обтюратором, проходило через монохроматор МДР-23 и регистрировалось фотоумножителем ФЭУ-100, а затем сигнал усиливался фазочувствительным нанольтметром типа Унирал-232В. На обработанных кристаллах с одной стороны стравливался слой толщиной  $\sim 20$  мкм. На стравленной стороне кристалла омические контакты создавались вливанием индия в атмосфере инертного газа. На нетравленной стороне омические контакты наносились с помощью серебряной пасты.

На рис. 1 представлены спектры ФЛ исходного кристалла ZnSe и кристаллов, подвергнутых различным видам термообработки. Видно, что спектр исходного образца состоит из трех полос свечения с максимумами 445, 450 и 590 нм.

Полоса 445 нм, по-видимому, обусловлена излучательной рекомбинацией экситонов, связанных на донорах /5/. Заметим, что люминесценция в экситонной полосе наблюдалась не на всех образцах. Полоса 450 нм связана с рекомбинацией свободного электрона и локализованной дырки /6/, а 590 нм (так называемая самоактивированная люминесценция (СА)) — с комплексным центром, в который входит донор и вакансии цинка /3/. Кристаллы, отожженные при температурах 500 и 600 °C, давали "зеленую" ФЛ при температуре 77 К (рис. 1). Энергия активации термического гашения "зеленой" ФЛ составляет 0,3 + 0,4 эВ (рис. 2). Более высокотем-

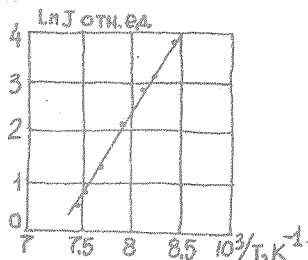


Р и с. 1. Спектры ФЛ исходного образца ZnSe (1) и образцов, отожженных при 500 °С (2-4) и при 600 °С (5-7) в течение 1 час в вакууме (2,5), в атмосфере гелия (3,6) и в парах селена (4,7)

пературный отжиг (700 °С) приводил к исчезновению ФЛ в видимой области спектра.

ТЭДС на исходных и травленных образцах соответствовала электронной проводимости, а на термобработанных — дырочной проводимости. Такие же данные получались с помощью эффекта Холла. Мы не можем оценить величину подвижности и концентрацию дырок, т.к. глубину проработанного слоя определить не удалось.

Полученные результаты, с нашей точки зрения, возможно объяснить следующим образом. Исходные кристаллы, по-видимому, имеют значительную концентрацию междуузельного цинка. Термобработка может способствовать его выходу на поверхность и последующему испарению. Этот процесс приводит к образованию поверхностного высокоомного слоя. В случае присутствия в атмосфере паров



Р и с. 2. Зависимость интенсивности "зеленой" ФЛ ZnSe от температуры

селена не исключена возможность квазиэпитаксиальных процессов. Что касается "зеленой" ФЛ селенида цинка, то в настоящее время мы затрудняемся точно указать ее природу. Дело в том, что такое свечение в ZnSe связывают, как правило, либо с присутствием меди /7/, либо с вакансиями цинка /8/. Однако, в случае "медного" свечения максимум излучения соответствует энергии 2,3 эВ (539 нм), а во втором случае - 2,34 эВ (530 нм). Возможно, что в нашем случае ответственным за излучение является более сложный центр, в состав которого входит вакансия цинка, т.к. максимум излучения соответствует энергии 2,40 эВ (517 нм).

В заключение считаем своим приятным долгом поблагодарить М. Б. Котляревского и А. Д. Левита за полезные дискуссии, а П. В. Шапкина за предоставление образцов ZnSe.

Поступила в редакцию  
11 февраля 1983 г.

#### Л и т е р а т у р а

1. А. Н. Георгобани, УФН, 113, 129 (1974).
2. Z. L. Wu et al., Appl. Phys. Lett., 40, 345 (1982).
3. M. Yamaguchi, A. Yamamoto, M. Kondo, J. Appl. Phys., 48, 196 (1977).
4. M. Aven, H. Woodbury, Appl. Phys. Lett., 1, 53 (1962).
5. J. L. Merz et al., Phys. Rev., B6, 545 (1972).
6. P. J. Dean, J. L. Merz, Phys. Rev., 178, 1310 (1969).

7. R. N. Bhargava, in "I-VI Compounds 1982", Proc. Int. Conf. I-VI Compounds, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1982, p. 15.
8. C. H. Chung, C. H. Tai, J. Luminescence, 12/13, 917 (1976).