

ПОЛУЧЕНИЕ ZnS P-ТИПА ПРОВОДИМОСТИ
ЛЕГИРОВАНИЕМ ИОНАМИ P⁺

А. Н. Георгобиани, М. Б. Котляревский, О. С. Лудзин,
В. В. Ластовка

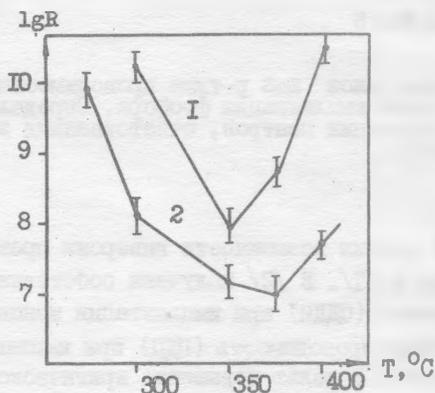
УДК 537.3:312.5

Получены слои ZnS p-типа проводимости при помощи ионной имплантации фосфора. Определены энергии ионизации центров, ответственных за проводимость.

Теоретический анализ возможности инверсии проводимости в ZnS проведен нами в /1/. В /2/ получена собственно-дефектная дырочная проводимость (СДЦП) при имплантации ионов S⁺, а в /3/ - примесная дырочная проводимость (ПДЦП) при имплантации ионов Ag⁺. В обоих случаях, с целью повышения критической температуры отжига радиационных дефектов, эффективным оказалось проведение отжига имплантированных образцов под защитным слоем золота. В отличие от /4/, где отжиг соединений A^{IV}B^{VI} проводился под защитной пленкой SiO₂, в этом случае золото, дополнительно экстрагируя цинк из объема и создавая акцепторные дефекты V_{Zn}['], более эффективно препятствует самокомпенсации /5/.

В данной работе изучена возможность получения ПДЦП при легировании ZnS ионами P⁺ с энергией 100 кэВ в интервале доз $10^{14} - 10^{16}$ см⁻². Подготовка исходных образцов, выращенных из расплава, с удельным сопротивлением $\sim 10^{12}$ Ом·см осуществлялась следующим образом. Пластины, вырезанные из монокристаллического слитка, полировались до зеркального блеска, очищались в растворителях, травились в 2% бромметаноле (при этом травливалось 5 - 8 мкм нарушенного слоя), затем методом ионно-лучевого травления образцы полировались пучком ионов аргона с энергией 1 кэВ и удельной мощностью $0,2 \pm 0,25$ Вт/см² (в среднем удалялся слой 0,5 - 0,6 мкм).

После имплантации на образцы напылялась пленка Au толщиной $l = 3 \text{ мкм}$ и проводился отжиг в интервале температур $300 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере сухого азота. На рис. 1 представлена зависимость логарифма сопротивления имплантированных образцов от температуры отжига. Видно, что при дозах 10^{14} см^{-2} и 10^{16} см^{-2} максимальная проводимость появляется при $T_{\text{отж}}$ в интервале $350 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$, что несколько меньше, чем в ZnS, имплантированном $\text{Ag}^+ / 3/$. При меньших температурах не закончен



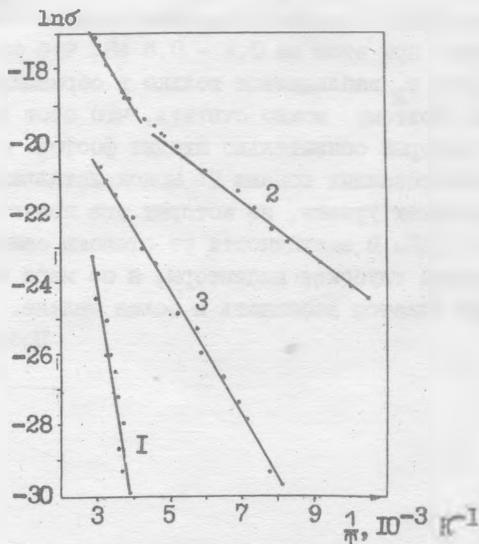
Р и с. 1. Зависимость сопротивления монокристаллов ZnS от температуры отжига при дозах имплантации P^+ 10^{14} см^{-2} (I) и 10^{16} см^{-2} (2)

отжиг радиационных дефектов, а при превышении $400 \text{ }^\circ\text{C}$ начинают работать механизмы самокомпенсации проводимости, связанные с генерацией вакансий серы. Изменение сопротивления пропорционально дозе легирования в указанном диапазоне доз и температур. Это означает, что механизм проводимости не прыжковый.

Результаты измерений термовдс подтверждают, что в образцах, полученных при этих температурах отжига, тип проводимости инвертируется на дырочный. В образцах, полученных при температурах выше $500 \text{ }^\circ\text{C}$, тип проводимости снова становится электронным. В зависимости от температур отжига и доз легирования температурная зависимость проводимости получается несколько разная (рис. 2). У низкоомных образцов, в которых соотношение доз

легирования и температуры отжига оптимально с точки зрения ограничения компенсации, на зависимости $\ln \sigma = f(1/T)$ имеются два участка, соответствующих двум акцепторным центрам с энергиями ионизации

$$E_I = E_V + 0,14 \pm 0,02 \text{ эВ}, \quad E_{II} = E_V + 0,3 \pm 0,03 \text{ эВ}.$$



Р и с. 2. Температурная зависимость проводимости образцов ZnS, имплантированных P⁺: I - доза 10^{14} см^{-2} , $T_{\text{отж}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$; 2 - доза 10^{16} см^{-2} , $T_{\text{отж}} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$; 3 - доза 10^{16} см^{-2} , $T_{\text{отж}} = 420 \text{ }^\circ\text{C}$

В более высокоомных образцах проявляется только центр E_{II} , а центр E_I не наблюдается. В образцах p-типа с сопротивлением $10^9 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ и выше наблюдается только центр E_{III} с энергией $E_V + 0,6 \pm 0,05 \text{ эВ}$. Центр E_{III} ответственен и за дырочную проводимость ZnS p-типа, полученного при помощи легирования ионами S⁺, поэтому центр E_{III} , как показано в /2/, можно идентифицировать, как собственный дефект - однозарядную вакансию в подрешетке металла. Мелкий акцепторный центр E_I также наблюдался в образцах ZnS p-типа, полученных легированием S⁺ /2/. Столь же мелкий центр наблюдается и в CdS p-типа, полученном

имплантацией P^+ /4/ и Sb^+ /6/. В сульфидях в области дырочной проводимости преобладающими дефектами могут быть только однозарядная вакансия металла и двухзарядная положительно заряженная вакансия серы. Энергия ионизации центра V_S^{2+} достаточно велика и составляет 1 - 1,2 эВ по данным /7/. Можно предположить поэтому, что центр E_I - это ассоциация $V_{Zn}^+ - V_S^{2+}$. Если главную роль играют ближайшие ассоциированные пары, то уровень V_{Zn}^+ понижается при этом на 0,4 - 0,5 эВ, что соответствует центру E_I . Центр E_{II} наблюдается только в образцах, имплантированных фосфором. Поэтому можно считать, что этот центр обусловлен дефектом, в который обязательно входит фосфор P_S^+ . Таким образом, в имплантированных ионами P^+ монокристаллах ZnS наблюдаются три акцепторных уровня, из которых два являются собственными и определяют СДЦ. В зависимости от степени самокомпенсации проявляются сначала глубокие акцепторы, а по мере ограничения самокомпенсации удается наблюдать и более мелкие.

Поступила в редакцию
II мая 1979 г.

Л и т е р а т у р а

1. А. Н. Георгобiani, М. Б. Котляревский, Труды международной Школы по оптоэлектронике, Прага, 1976 г.
2. Ю. В. Бочков и др., ФТП, 10, 316 (1976).
3. A. N. Georgobiani et. al., Mat. Res. Bull., 8, 893 (1973).
4. W. W. Anderson, J. T. Mitchell, Appl. Phys. Lett., 12, 334 (1968).
5. А. Н. Георгобiani, М. Б. Котляревский, В. Н. Михаленко, Краткие сообщения по физике ФИАН № 4, 14 (1977).
6. И. П. Акимченко и др., ФТП, 9, 32 (1975).
7. Ю. В. Бочков и др., Тезисы докладов ХХУ совещания по люминесценции, Львов, 1978 г.