

©1994 г.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ АНОМАЛИИ КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ В СЕЛЕНИДЕ ЦИНКА, ЛЕГИРОВАННОМ МЕДЬЮ

В.А.Касиян, Д.Д.Недеогло, С.В.Опря

Молдавский государственный университет,

277009, Кишинев, Молдова

(Получена 22 февраля 1994 г. Принята к печати 25 марта 1994 г.)

В интервале температур от 300 до 520 К исследованы аномалии коэффициента Холла, подвижности носителей заряда и термоэдс в кристаллах n -ZnSe, легированных медью. При температурах, существенно меньших температуры перехода к собственной проводимости, обнаружена инверсия знака коэффициента Холла и термоэдс. Наблюдаемые аномалии кинетических коэффициентов обсуждаются в рамках модели, предполагающей существование двух акцепторных уровней вблизи потолка валентной зоны, соответствующих одно- и двузарядовому состоянию атомов меди в подрешетке цинка. В кристаллах n -ZnSe впервые реализована электронно-дырочная примесная проводимость в равновесных условиях.

Введение

В узкозонных полупроводниках, таких как CdHgTe, InSb и InAs, в области температур, предшествующей переходу к собственной проводимости, наблюдалась смена знака коэффициента Холла [1-5]. В кристаллах с дырочной проводимостью, где эта аномалия проявляется чаще [1-3,5], на температурной зависимости коэффициента Холла наблюдается двойная инверсия знака. Первая инверсия обусловлена классическим переходом от собственной проводимости к примесной p -типа. В случае, когда концентрация дырок с дальнейшим понижением температуры уменьшается, а концентрация электронов остается постоянной, происходит вторая инверсия знака коэффициента Холла. Необходимым условием проявления второй, более низкотемпературной инверсии, является наличие примесной электронно-дырочной проводимости. Значительно реже эта аномалия наблюдалась в электронных узкозонных полупроводниках [4].

Интерпретация наблюдаемых аномалий неоднозначна и связывается в одних случаях с присутствием на поверхности образцов инверсных

слов [6], в других — с особенностями энергетического спектра примесей [1,2], в третьих — с различного рода неоднородностями [3,7] и т.д. Обстоятельный анализ различных моделей, объясняющих аномалии температурных зависимостей кинетических коэффициентов в узкозонных полупроводниках, приведен в работе [8].

В данной работе впервые обнаружена аномальная температурная зависимость коэффициента Холла, подвижности носителей заряда и термоэдс в области примесной проводимости широкозонного полупроводника n -ZnSe, легированного медью. Результаты интерпретируются в рамках модели, основанной на особенностях энергетического спектра многозарядной примеси.

Экспериментальные результаты

Легирование образцов n -ZnSe медью проводилось в процессе длительной (100 ч) высокотемпературной ($T = 950^\circ\text{C}$) термообработки исходных высокоомных ($\rho = 10^8 - 10^{10}$ Ом·см) монокристаллов в расплаве Zn + Cu с различным процентным содержанием меди. Степень легирования варьировалась изменением содержания меди в расплаве цинка от 0.05 до 0.75 ат%. Отжиг производился в откаченных кварцевых ампулах, помещенных в вертикальную печь. По окончании отжига ампула погружалась в холодную воду с целью резкого охлаждения образцов. В интервале температур от 300 до 520 К исследованы коэффициент Холла, электропроводность и термоэдс.

На рис. 1 приведена температурная зависимость коэффициента Холла R для серии образцов n -ZnSe:Zn, Cu. Для исходного образца, отожженного в расплаве чистого цинка, коэффициент Холла с ростом температуры уменьшается довольно слабо и монотонно. Добавка атомов меди в расплав цинка в количестве 0.05 ат% существенно изменяет характер зависимости $R = f(10^3/T)$. С ростом температуры до 370 К зависимость коэффициента Холла от температуры повторяет ход кривой для нелегированного образца с той лишь разницей, что коэффициент R имеет более высокие значения. Однако дальнейшее увеличение температуры приводит к инверсии знака коэффициента Холла (рис. 1, кривая 2). Увеличение содержания меди в исследуемых образцах приводит вначале к небольшому смещению температуры инверсии коэффициента Холла в область более высоких температур, а затем к постепенному исчезновению этой особенности на зависимости $R = f(10^3/T)$ (рис. 1, кривая 3-7).

Установлено, что длительный высокотемпературный прогрев образцов в вакууме при температуре 413 К также приводит к исчезновению аномалии температурной зависимости коэффициента Холла. На рис. 2 приведены температурные зависимости коэффициента Холла для образца n -ZnSe:Zn, 0.05 ат% Cu при различных длительностях такого прогрева. Видно, что прогрев образца в течение первых пяти часов приводит к смещению температуры инверсии от 463 до 435 К (рис. 2, кривая 2). Прогрев в течение последующих пяти часов практически полностью гасит аномалию на зависимости $R = f(10^3/T)$ (рис. 2, кривая 3). При этом в области еще более низких температур наблюдается небольшой минимум ($T_{\min} = 400$ К). Хранение образца в течение

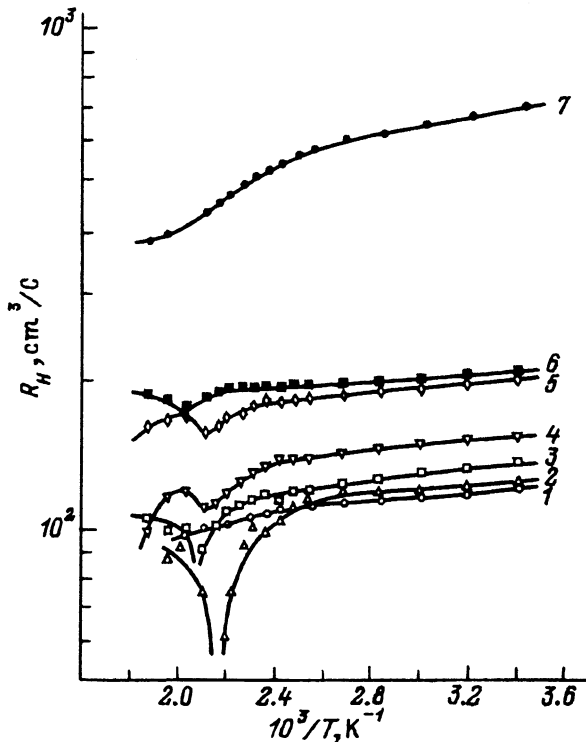


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента Холла в кристаллах $n\text{-ZnSe:Zn, Cu}$. Содержание меди в расплаве цинка, ат%: 1 — 0, 2 — 0.05, 3 — 0.1, 4 — 0.2, 5 — 0.3, 6 — 0.5, 7 — 0.75.

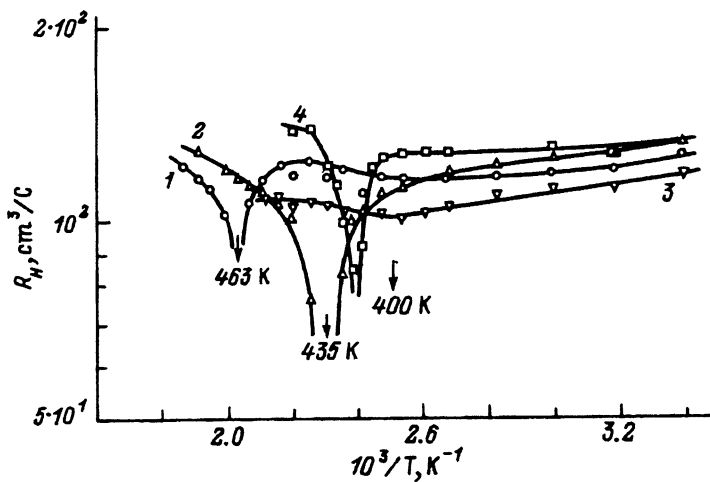


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента Холла в кристаллах $n\text{-ZnSe:Zn, 0.05 ат\% Cu}$, прогретых в вакууме при $T = 413\text{ K}$ в течение 0 (1), 5 (2), 10 (3) ч и после хранения на воздухе в течение 8 месяцев при комнатной температуре (4).

Рис. 3. Зависимость подвижности носителей тока от температуры в кристаллах n -ZnSe:Zn, Cu. Содержание меди в расплаве цинка, ат%: 1 — 0.05, 2 — 0.1, 3 — 0.2, 4 — 0.3.

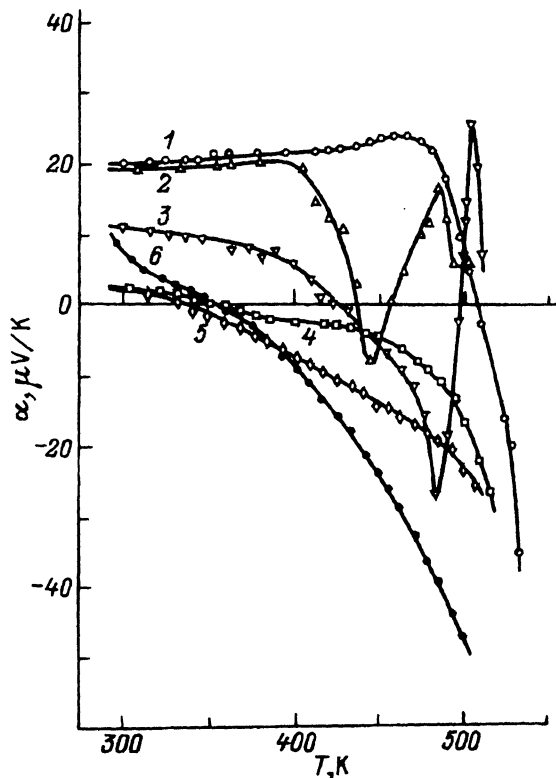
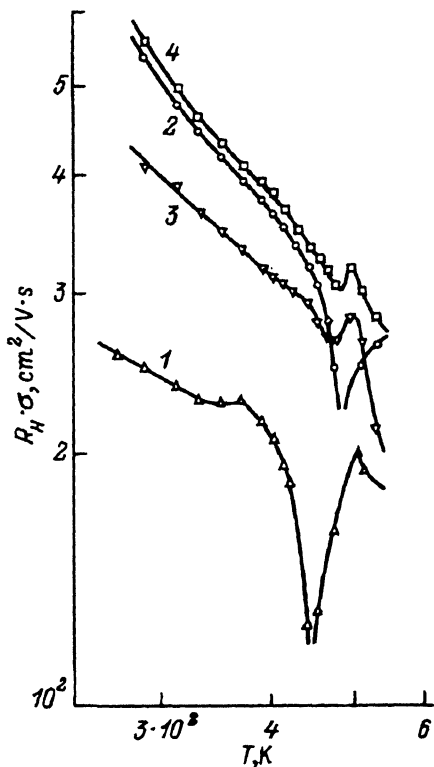


Рис. 4. Температурная зависимость термоэдс в кристаллах n -ZnSe:Zn, Cu. Содержание меди в расплаве цинка, ат%: 1 — 0.025, 2 — 0.05, 3 — 0.1, 4 — 0.3, 5 — 0.5, 6 — 0.75.

восьми месяцев при комнатной температуре, последовавшее после полного исчезновения аномалии в результате такого прогрева, вновь привело в ее появлении на зависимости $R = f(10^3/T)$ (рис. 2, кривая 4) и последующему ее исчезновению при очередном прогреве в течение 25 ч.

В «аномальных» кристаллах температурная зависимость холловской подвижности имеет аномальный вид (рис. 3). Начиная с температуры 400 К (рис. 3, кривая 1), подвижность резко уменьшается до аномально низких значений, а затем столь же стремительно возрастает до первоначального уровня. Дальнейшее увеличение температуры вновь приводит к уменьшению подвижности. По мере возрастания концентрации меди в образцах аномалия становится менее выраженной и переходит в небольшую немонотонность зависимости подвижности от температуры (рис. 3, кривые 2-4).

Необычный вид имеет и температурная зависимость термоэдс для исследованных образцов (рис. 4). На зависимости $\alpha(T)$ для образцов с небольшим количеством меди и наиболее ярко выраженной аномалией коэффициента Холла и подвижности наблюдается глубокий минимум, сопровождающийся двойной переменной знака α (рис. 4, кривые 2, 3). Температура минимума $\alpha(T)$ совпадает с температурой инверсии знака коэффициента Холла и подвижности. По мере увеличения содержания меди в образцах температура инверсии знака термоэдс с положительного на отрицательный смещается в область низких значений. В образцах, отожженных в расплаве цинка с содержанием меди более 0.3 ат%, термоэдс после смены знака монотонно растет с увеличением температуры.

Анализ экспериментальных результатов

Во всех случаях наблюдения двойной инверсии знака коэффициента Холла в полупроводниках p -типа или инверсии знака R в полупроводниках n -типа аномалия связывается с наличием смешанной электронно-дырочной проводимости [1-5].

Модели, привлекаемые для анализа наблюдаемых аномалий, построены с учетом специфики узкозонных полупроводников и не могут быть использованы в случае широкозонного селенида цинка ($E_g = 2.80$ эВ). Это прежде всего модель, предполагающая существование акцепторной примесной зоны, перекрывающейся с зоной проводимости вблизи ее дна [1]. То же самое можно сказать и о модели микронеоднородностей кластерного типа, которая основывается на предположении о существовании в «аномальных» образцах ($\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$, $E_g = 0.1$ эВ) флуктуаций примесного потенциала [3]. Сочетание малой ширины запрещенной зоны полупроводника и большой величины флуктуирующего потенциала, модулирующего края зон на глубину, сравнимую с шириной запрещенной зоны, приводит к образованию областей с электронной проводимостью на фоне основной части образца с дырочной проводимостью, т.е. становится возможным существование двух объемных взаимопроникающих кластеров электронного и дырочного типов проводимости.

В кристаллах n -ZnSe:Zn, Cu в силу большой ширины запрещенной зоны и относительно малой величины амплитуды случайного потенциального рельефа (0.05-0.1 эВ [9]) образование взаимопроникающих

кластеров электронного и дырочного типов невозможно. В связи с этим мы предлагаем несколько иной взгляд на природу аномалий $R(T)$, $R\sigma(T)$ и $\alpha(T)$, наблюдаемых в кристаллах n -ZnSe, легированных медью. Известно, что медь в кристаллах ZnSe, внедряясь в подрешетку Zn, порождает акцепторные центры, которым соответствуют два уровня вблизи валентной зоны: $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{\times}$ — двухзарядный акцепторный центр ($\text{Cu}_{\text{Zn}}^{++}$) с глубиной залегания 0.35 эВ выше потолка валентной зоны и $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{\prime}$ — однозарядный акцептор ($\text{Cu}_{\text{Zn}}^{+}$) на глубине 0.73 эВ [10,11]. Более мелкие акцепторные центры $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{\prime}$ имеют большее сечение захвата электронов, чем центры $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{\times}$ ($2 \cdot 10^{-20}$ см², $T = 200$ К [12]), и наряду с собственными дефектами V_{Zn} являются ответственными за компенсацию неконтролируемых мелких доноров [10]. Таким образом, уровень с глубиной залегания 0.35 эВ оказывается заполненным электронами, а более глубокий уровень с энергией 0.72 эВ — свободным при низких температурах. При достаточно высоких температурах ($T > 400$ К) (рис. 1, кривая 2) становится эффективной термическая активация электронов из валентной зоны на этот свободный уровень, т.е. на фоне постоянства концентрации электронов в зоне проводимости, вследствие истощения донорной примеси, резко возрастает концентрация свободных дырок в валентной зоне. Имеет место электронно-дырочная примесная проводимость — условие, необходимое для инверсии знака коэффициента Холла в полупроводниках p - и n -типа [13].

Одновременное участие электронов и дырок в явлениях переноса в исследуемых образцах n -ZnSe:Zn, Cu при высоких температурах подтверждается аномальным характером температурной зависимости термоэдс (рис. 4). Известно, что в области смешанной проводимости коэффициент термоэдс рассчитывается по формуле [14]

$$\alpha = \frac{\alpha_p \sigma_p - |\alpha_n| \sigma_n}{\sigma_n + \sigma_p}, \quad (1)$$

где α_n , σ_n и α_p , σ_p — термоэдс и электропроводность, обусловленные электронами и дырками соответственно. Из формулы (1) видно, что $\alpha > 0$ при $(\alpha_p \sigma_p - |\alpha_n| \sigma_n) > 0$ и, наоборот, $\alpha < 0$, если $(\alpha_p \sigma_p - |\alpha_n| \sigma_n) < 0$, т.е. α меняет знак при условии

$$\left| \frac{\alpha_p}{\alpha_n} \right| = \frac{\sigma_n}{\sigma_p}. \quad (2)$$

Таким образом, смена знака термоэдс, наблюдаемая в исследованных образцах при температуре выше комнатной, указывает на смешанный характер примесной проводимости кристаллов n -ZnSe:Zn, Cu.

Ослабление аномальной зависимости $R(T)$ и $R\sigma(T)$ и полное ее исчезновение по мере роста содержания атомов меди в кристаллах в соответствии с предлагаемой моделью обусловлено перераспределением центров $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{\times}$ и $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{\prime}$ в сторону уменьшения количества центров $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{\prime}$, ответственных за концентрацию дырок в валентной зоне. Достоверность этого утверждения следует из результатов исследования спектров фотолюминесценции и спектров возбуждения люминесценции, полученных нами ранее [15,16]. Увеличение в основной концентрации акцепторных центров с глубиной залегания 0.35 эВ ($\text{Cu}_{\text{Zn}}^{\times}$) с ростом содер-

жания меди в кристаллах n -ZnSe было обнаружено также и авторами [17] при исследовании спектров нелинейного поглощения.

Постепенный переход от аномальной зависимости $R(T)$ к нормальной в процессе длительного высокотемпературного прогрева исследованных образцов (рис. 2) обусловлен, на наш взгляд, выходом атомов меди из узлов подрешетки цинка в междоузлия. Это приводит к уменьшению как концентрации центров Cu'_{Zn} , ответственных за дырочную компоненту проводимости, так и концентрации компенсирующих центров Cu^x_{Zn} . Следовательно, нормализация зависимости $R(T)$ должна сопровождаться увеличением концентрации электронов в зоне проводимости, что мы и наблюдаем (рис. 2, кривая 3). Длительное хранение образцов при комнатной температуре вновь приводит к диффузии межузельных атомов меди Cu_i в места узельных вакансий цинковой подрешетки. При этом концентрация центров Cu'_{Zn} и Cu^x_{Zn} возрастает, зависимость $R(T)$ становится аномальной (рис. 2, кривая 4), концентрация электронов в зоне проводимости уменьшается.

Таким образом, наблюдаемый аномальный ход температурных зависимостей коэффициента Холла, подвижности и термоэдс в образцах n -ZnSe:Zn, Cu в области высоких температур объясняется существованием атомов меди в двух зарядовых состояниях в узлах цинковой подрешетки, что позволяет реализовать примесную электронно-дырочную проводимость в исследуемых кристаллах.

Список литературы

- [1] Л.А. Бовинва, Ю.Н. Савченко, В.И. Стафеев. ФТП, 9, 2084 (1975).
- [2] Ю.Г. Арапов, Б.Б. Поникаров, И.М. Пидильковский, Н.Г. Шелушнина. ФТП, 13, 1932 (1979).
- [3] А.И. Елизаров, В.И. Иванов-Омский, А.А. Корниязки, В.А. Петряков. ФТП, 18, 201 (1984).
- [4] В.И. Петровский, Н.Н. Соловьев, Э.М. Омеляновский, В.С. Ивлева. ФТП, 12, 1904 (1978).
- [5] О.К. Гусев, В.П. Кириенко, А.А. Ломтев, В.Б. Яржимбицкий. ФТП, 17, 1153 (1983).
- [6] W. Scott, H. Hager. J. Appl. Phys., 42, 803 (1971).
- [7] В.И. Иванов-Омский, Б.И. Иванов, В.К. Огородников, К.П. Смекалова. В кн. *Материалы IV Всесоюзного симпозиума* (Львов, 1975) ч. III, с. 47.
- [8] V.I. Ivanov-Omskii, N.N. Berchenko, A.I. Elizarov. Phys. St. Sol. (a), 103, 103 (1987).
- [9] В.А. Касиян, Д.Д. Недоегло, И.Н. Тимченко. Изв. АН РМ. Физика и техника, 2, 27 (1993).
- [10] G.V. Stringfellow, R.H. Bube. Phys. Rev., 171, 903 (1968).
- [11] Р. Балтрамеюнас, Р. Баубинас, Ю. Вайткус, В. Гаврюшин, Г. Рачукайтис. ФТТ, 27, 371 (1985).
- [12] P. Kukk, O. Palmre, E. Mellikov. Phys. St. Sol. (a), 70, 35 (1982).
- [13] Е.В. Кучис. *Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования* (М., 1990).
- [14] В.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* (М., 1972).
- [15] V.A. Kasiyan, G.N. Ivanova, D.D. Nedeoglo, S.V. Oprea. Sol. Energy in Romania, 2, 19 (1993).
- [16] G.N. Ivanova, V.A. Kasiyan, D.D. Nedeoglo, S.V. Oprea. Proc. 16th Annual Semiconductor Conference (Sinaia, Romania, 1993) p. 323.
- [17] В.В. Борщ, Н.Е. Мозоль, Е.А. Сальков, И.И. Пацкун, И.В. Фекешгази. ФТП, 16, 1070 (1982).

High temperature anomalies of the transport coefficients in copper doped zinc selenide

V.A. Kasiyan, D.D. Nedeoglo, and S.V. Oprea

Moldavian State University, 277009, Kishinev, Moldavia.

The Hall coefficient, charge carrier mobility and thermo-EMF in copper doped n-ZnSe crystals in temperature range from 300 K to 520 K were investigated. The sign reversal of Hall coefficient and of thermo-EMF at temperatures essential below the temperature of transition to the intrinsic conduction was discovered. The observed anomalies of the transport coefficients are discussed in the framework of the model, which supposes that there are two acceptor levels above the top of the valence band corresponding to the one and two charge states of copper atoms in Zn sublattice. For the first time the impurity electron-hole conduction in n-ZnSe crystals in the equilibrium conditions was realized.
