

Получение и оптоэлектронные явления в монокристаллах ZnTe и барьерах Шоттки на их основе

© Г.А. Ильчук, В.И. Иванов-Омский⁺, В.Ю. Рудь*, Ю.В. Рудь⁺, Р.Н. Бекимбетов⁺, Н.А. Украинец

Государственный университет "Львівська політехніка",
79013 Львов, Украина

⁺ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

*Государственный технический университет,
135251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 28 апреля 2000 г. Принята к печати 11 мая 2000 г.)

Методом газофазных реакций с применением в качестве газа — транспортера различных галогенсодержащих агентов (NH_4Cl , NH_4Br и NH_4I) выращены монокристаллы ZnTe *n*- и *p*-типа проводимости. Исследованы люминесцентные свойства кристаллов в зависимости от природы транспортера. Изготовлены барьеры Шоттки In/ZnTe. Исследован фотовольтаический эффект в полученных структурах для случая естественного и линейно поляризованного излучения. Установлено, что наведенный фотоплетохроизм барьеров Шоттки контролируется углом падения излучения и сохраняется постоянным в области высокой фоточувствительности. Сделано заключение, что полученные барьеры могут применяться в качестве широкополосных фотосенсоров линейно поляризованного излучения.

Нарастающий в последние годы интерес к соединениям $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ и твердым растворам на их основе связан с привлечением этих материалов к созданию квантово-размерных структур и полупроводниковых лазеров [1]. Теллурид цинка (ZnTe) принадлежит к числу относительно мало изученных прямозонных полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ и вызывает интерес с точки зрения расширения элементной базы современной фото- и люминесцентной электроники [2,3]. В подавляющем числе исследований, выполненных на этом перспективном материале, использованы кристаллы, выращенные из близких к стехиометрии ZnTe расплавов [2]. В представленной работе для выращивания монокристаллов ZnTe впервые привлечен газофазный процесс, в котором перенос вещества осуществляется соединениями, содержащими галоген, с общей формулой NH_4X , где $\text{X} = \text{Cl}$, Br и I . Это в принципе открывает новые возможности однородного легирования ZnTe галогенами [4]. В статье рассмотрены результаты первых исследований физических свойств однородных монокристаллов ZnTe и поверхностно-барьерных структур на их основе.

Образцы и методы измерений

Монокристаллы ZnTe выращивались методом химических транспортных реакций, в которых в качестве газов — транспортеров использовались агенты NH_4Cl , NH_4Br и NH_4I . Ростовым экспериментам предшествовал теоретический анализ равновесного состава газовой фазы систем ZnTe– NH_4X ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I) [5] в интервале температур 1000–1400 К и общих давлений от $1.01 \cdot 10^3$ до $1.01 \cdot 10^5$ Па, который позволил рассчитать температурные зависимости парциальных давлений основных компонент газовой среды и выбрать температурно-концентрационный интервал, обеспечивающий кристал-

лический рост. Теоретическим моделированием процесса массопереноса и сопоставлением результатов расчета с измерениями количеств переносимого вещества установлено его диффузионный характер [6]. Количество загружаемого в ампулу ZnTe определялось из расчета 60 кг/м^3 . В результате в условиях свободного роста получены монокристаллы ZnTe с естественной зеркальной огранкой и структурой сфалерита, как и в случае кристаллизации ZnTe из расплава [2]. Параметр кристаллической решетки при этом соответствовал известному для ZnTe из литературы [3,7]. При длительности процесса роста 100 ч максимальные размеры монокристаллов достигали $\sim 2 \times 4 \times 4 \text{ мм}^3$. Как показали измерения знака термоэдс, при использовании транспортирующих агентов NH_4I и NH_4Br все полученные образцы ZnTe имели электронный тип проводимости, тогда как в случае использования NH_4Cl встречались кристаллы *n*- и *p*-типа проводимости (табл. 1). Следовательно, можно полагать, что при использовании NH_4I и NH_4Br выбранные условия кристаллизации обеспечивают преимущественное образование донорных дефектов, тогда как в случае NH_4Cl соотношение доноров и акцепторов в ZnTe может изменяться в ту или иную сторону, что задается конкретными условиями процесса.

На полученных монокристаллах ZnTe исследовались спектральные зависимости интенсивности стационарной фотолюминесценции I_{PL} при температуре $T \approx 77 \text{ К}$. Фотолюминесценция возбуждалась сфокусированным излучением гелий-кадмиевого лазера (длина волны $\lambda_{\text{exc}} \approx 0.44 \text{ мкм}$, мощность $P \approx 10 \text{ мВт}$) и наблюдалась с той же стороны образца, на которую падало возбуждающее излучение.

На выращенных монокристаллах ZnTe нанесением на естественную зеркальную поверхность тонких слоев индия ($\sim 1 \text{ мкм}$) создавались барьеры Шоттки (БШ).

Таблица 1. Люминесцентные характеристики монокристаллов ZnTe при $T = 77$ К

Газ — носитель	№ образца	Тип проводимости	$\hbar\omega_{PL}^m$, эВ	$\hbar\omega_{1/2}$, мэВ	I_{PL} , отн.ед.
NH ₄ Cl	A62	<i>n</i>			$\sim 10^{-2}$
	A27	<i>p</i>			$\sim 10^{-3}$
	A30	<i>n</i>			$\sim 10^{-2}$
NH ₄ Br	A53-1	<i>n</i>	2.21	110	0.20
	A53-2	<i>n</i>	2.21	105	0.25
NH ₄ I	A14-1	<i>n</i>	2.21	100	1.0
	A14-2	<i>n</i>	2.21	97	0.95
	A67	<i>n</i>	2.21	98	0.98

Какой-либо термообработки вещества при этом не требовалось. Последнее очень важно при изучении свойств соединений переменного состава, поскольку при создании барьеров Шоттки In/ZnTe практически отсутствуют причины изменения состава кристаллов ZnTe после их выращивания. Тонкие слои In наносились методом термического распыления в вакууме.

Результаты эксперимента и их обсуждение

В случае монокристаллов ZnTe, выращенных с использованием NH₄I и NH₄Br, зона фотолуминесцентного свечения была однородной и имела ярко-оранжевый цвет. Если кристаллы ZnTe выращивались с использованием NH₄Cl, то интенсивность фотолуминесценции падала на несколько порядков. В табл. 1 сравниваются значения интенсивности фотолуминесценции I_{PL} типичных монокристаллов ZnTe в идентичных условиях возбуждения. Видно, что наиболее яркая фотолуминесценция характерна для кристаллов, выращенных с использованием NH₄I. При переходе к NH₄Br она снижается в 4–5 раз и на 2–3 порядка падает в случае использования NH₄Cl (относительно образцов ZnTe, выращенных в присутствии NH₄I).

Типичные спектральные зависимости фотолуминесценции кристаллов ZnTe приведены на рис. 1. Из рисунка видно, что спектры люминесценции кристаллов, полученных при использовании разных транспортирующих агентов, оказываются близкими. Они включают одну достаточно широкую полосу с максимумом при энергии фотона $\hbar\omega_{PL}^m = 2.21$ эВ при $T = 77$ К.

С учетом того что значение $\hbar\omega_{PL}^m$ оказалось меньше ширины запрещенной зоны ZnTe ($E_g \approx 2.36$ эВ при $T \approx 77$ К [2]), есть основания связывать наблюдаемую фотолуминесценцию с излучательными переходами на уровни доминирующих дефектов решетки, которые удалены на ~ 0.15 эВ от одной из свободных зон. В пользу правомочности такого предположения свидетельствуют и достаточно высокие значения полной ширины наблю-

даемых полос фотолуминесценции на их полувысоте $\hbar\omega_{1/2} = 100$ – 110 мэВ. В целом установленная близость значений $\hbar\omega_{PL}^m$ и $\hbar\omega_{1/2}$ для кристаллов, получаемых с помощью разных транспортирующих агентов (NH₄I и NH₄Br), может свидетельствовать о том, что энергетический спектр доминирующих дефектов решетки в полученных кристаллах оказывается практически нечувствительным к замене транспортера. В то же время обнаруженная зависимость интенсивности фотолуминесценции от природы газа — транспортера может быть связана с изменениями в концентрации образующихся дефектов решетки, которые контролируют безызлучательный канал рекомбинации в получаемых кристаллах ZnTe.

Типичные стационарные вольт-амперные характеристики $I(U)$ для таких структур приведены на рис. 2, а некоторые параметры даны в табл. 2. Видно, что во всех структурах, созданных на кристаллах, которые выращивались с использованием различных транспортеров, четко проявился эффект выпрямления. Пропускное направление реализуется при отрицательной полярности внешнего напряжения смещения на подложке *n*-ZnTe. Прямая ветвь вольт-амперных характеристик барьеров

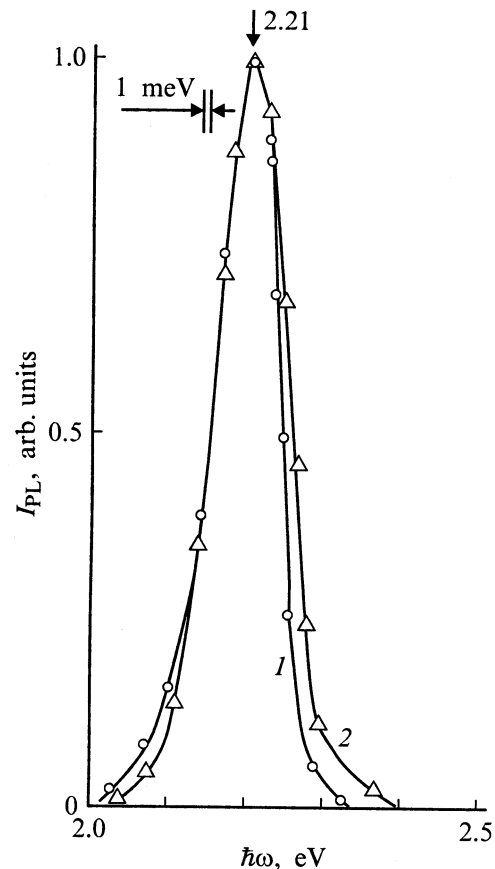


Рис. 1. Спектральные зависимости интенсивности стационарной фотолуминесценции при $T = 77$ К монокристаллов ZnTe, полученных методом химических транспортных реакций. Транспортирующий агент: 1 — NH₄I, 2 — NH₄Br.

Таблица 2. Фотозлектрические свойства поверхностно-барьерных структур In/ZnTe при $T = 300\text{ K}$

Газ — носитель	№ образца	$U_{c0}, \text{В}$	$R_{res}, \text{Ом}$	$\hbar\omega_{ph}^m, \text{эВ}$	$\delta_{1/2}, \text{мэВ}$	$S, \text{эВ}^{-1}$	$S_U^m, \text{В}$	$P_I, \%$ ($\theta \approx 80^\circ$)
NH ₄ Cl	A62	0.2	$4.2 \cdot 10^4$	2.34	0.40	23	0.2	66
NH ₄ Br	A53-1	0.8	$1.5 \cdot 10^6$	2.34	0.58	46	1	66
NH ₄ I	A14-2	0.4	$1.7 \cdot 10^6$	2.27	0.66	38	10	68

Шоттки подчиняется соотношению

$$U = U_{c0} + R_{res}I, \quad (1)$$

где остаточное сопротивление $R_{res} \approx 10^4 - 10^6 \text{ Ом}$, а напряжение отсечки $U_{c0} \approx 0.2 - 0.8 \text{ В}$ в разных структурах (табл. 2). Следует отметить, что воспроизводимое снижение R_{res} и U_{c0} происходит при переходе к использованию в барьерах Шоттки подложек ZnTe, выращенных в присутствии NH₄Cl. С ростом напряжения обратного смещения ток в полученных барьерах увеличивается по степенному закону $I \propto U^\alpha$, где $\alpha \approx 0.8 - 1.0$ для различных структур, что может указывать на несовершенства в области их периферии. Наиболее низкие обратные токи ($\sim 2 \cdot 10^{-8} \text{ А}$ при $U \approx 2 \text{ В}$) обнаружены в БШ на кристаллах, выращенных с помощью NH₄Br. В целом обнаруженная корреляция электрических свойств барьеров Шоттки In/ZnTe с природой транспортера показывает возможности управления ансамблем электрически активных дефектов решетки в кристаллах ZnTe в процессе их роста из газовой фазы.

При воздействии неполяризованным излучением полученные барьеры Шоттки In/ZnTe обнаруживают выраженный фотовольтаический эффект, который обычно имеет большую величину при поступлении излучения в их активную область со стороны барьерного контакта. Знак фотовольтаического эффекта оказался независимым ни от энергии падающих фотонов, ни от места локализации светового зонда (диаметр $\sim 0.2 \text{ мм}$) на поверхности барьеров Шоттки In/ZnTe и соответствовал направлению выпрямления в таких структурах. При освещении несфокусированным излучением от лампы накаливания ($\sim 80 \text{ Вт}$) в лучших БШ фотоэдс достигала значений $30 - 40 \text{ мВ}$, а фототок короткого замыкания $0.2 - 0.5 \text{ мкА}$ при $T = 300 \text{ К}$. Максимальная вольтовая фоточувствительность составляла $S_U^m \approx 10 \text{ В/Вт}$ (табл. 2).

Типичные спектральные зависимости вольтовой фоточувствительности S_U для барьеров Шоттки на выращенных с помощью разных транспортирующих агентов кристаллах ZnTe для случая освещения структур со стороны барьерного контакта приведены на рис. 3. Спектральный контур S_U в таких барьерах не обнаружил явной чувствительности к природе транспортирующих агентов. Как следует из рис. 3, при освещении полученных структур со стороны барьерного контакта, спектры S_U — широкополосные и охватывают область $1 - 3 \text{ эВ}$. Длинноволновый экспоненциальный край фоточувствительности реализуется в узком спектральном

диапазоне $2.10 - 2.25 \text{ эВ}$ и описывается большой крутизной $S = \delta(\ln S_U) / \delta(\hbar\omega) \approx 23 - 46 \text{ эВ}^{-1}$, что соответствует прямым межзонным переходам в электронном спектре ZnTe [2]. Энергетическое положение максимума фоточувствительности $\hbar\omega_{ph}^m$ практически совпадает с шириной запрещенной зоны теллурида цинка [2,7] только в барьерах на основе кристаллов, выращенных с применением NH₄I (рис. 3, кривая 1), тогда как в случае транспортеров NH₄Br и NH₄Cl значение $\hbar\omega_{ph}^m$ несколько смещается в коротковолновую область, $\hbar\omega_{ph}^m > E_g$ (рис. 3, кривые 2 и 3). Наблюдаемый коротковолновый спад S_U при $\hbar\omega > \hbar\omega_{ph}^m$ может указывать на то, что полу-

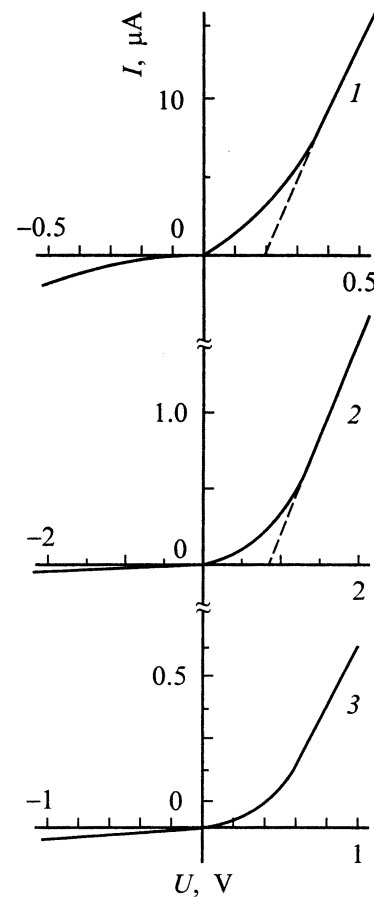


Рис. 2. Стационарные вольт-амперные характеристики $I(U)$ поверхностно-барьерных структур In/n-ZnTe. Транспортирующий агент: 1 — NH₄Cl (образец A62), 2 — NH₄Br (образец A53-1), 3 — NH₄I (образец A14-2). Пропускное направление соответствует отрицательной полярности внешнего смещения на подложке n-ZnTe.

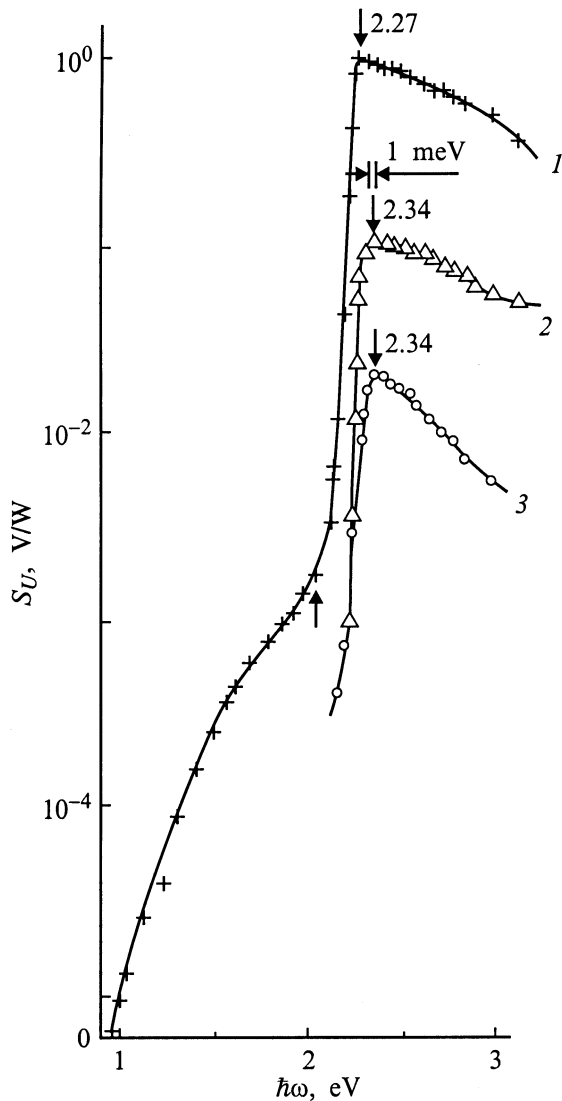


Рис. 3. Спектральные зависимости вольтовой фоточувствительности структур In/ZnTe при $T = 300$ К. Транспортирующий агент: 1 — NH_4I (образец A14-1), 2 — NH_4Br (образец A53-1), 3 — NH_4Cl (образец A62). Освещение со стороны барьерного контакта In.

ченные барьеры In/ZnTe еще недостаточно совершенны, и существенным оказывается влияние поверхностной рекомбинации. В случае освещения этих же барьеров со стороны подложки ZnTe резкий коротковолновый спад смещается в длинноволновую область и для пластин с толщинами 0.1–0.2 мм обычно наступает при $\hbar\omega_{\text{ph}}^m > 2.1$ эВ. Этот спад отражает влияние поглощения излучения в толще ZnTe и поэтому во всех барьерах локализуется при $\hbar\omega_{\text{ph}}^m < E_g$.

Из табл. 2 также можно видеть, что полная ширина спектров фоточувствительности на их полувысоте $\delta_{1/2}$ в случае освещения барьеров In/ZnTe со стороны индиевого контакта оказывается достаточно большой и обнаруживает тенденцию к уменьшению от 0.66 до

0.40 эВ при замене транспортирующего агента в ряду $\text{NH}_4\text{I} \rightarrow \text{NH}_4\text{Br} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$. Поэтому нет достаточных оснований коротковолновый спад S_U барьеров Шоттки при $\hbar\omega_{\text{ph}}^m > E_g$ и освещении со стороны индиевого контакта всецело приписывать влиянию поверхностной рекомбинации, поскольку все барьеры создавались одинаковым способом, а свойства кристаллов определяются только типом использованного транспортера.

Из рис. 3 также следует, что при замене транспортера в ряду $\text{NH}_4\text{I} \rightarrow \text{NH}_4\text{Br} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ спектральный контур S_U сохраняется, но происходит снижение вольтовой фоточувствительности (табл. 2) и спектры $S_U(\hbar\omega)$ в результате этого смещаются вниз по оси ординат. Наблюдаемые колебания в величине крутизны S (табл. 2) в этом случае могут быть следствием флуктуации потенциала заряженных дефектов решетки.

В интервале 1–2 эВ спектральные зависимости фоточувствительности барьеров Шоттки, созданных на выращенных с помощью NH_4I кристаллах ZnTe, подчиняются закону Фаулера (рис. 4). Оцененное из этих зависимостей значение высоты поверхностного потенциального барьера составляет $\varphi_B = 1.24$ эВ при $T = 300$ К.

При освещении БШ линейно поляризованным излучением поляризационная фоточувствительность возникает во всех структурах только когда угол падения излучения на приемную поверхность (θ) становится отличным от нуля. При условии $\theta = 0^\circ$ спектральные зависимости $S_U(\hbar\omega)$ нечувствительны к направлению вектора электрического поля световой волны \mathbf{E} и совпадают с рассмотренными для неполяризованного света (рис. 3). При $\theta \neq 0^\circ$ фототок короткого замыкания (i_φ) БШ начинает проявлять зависимость от азимутального угла φ между \mathbf{E}

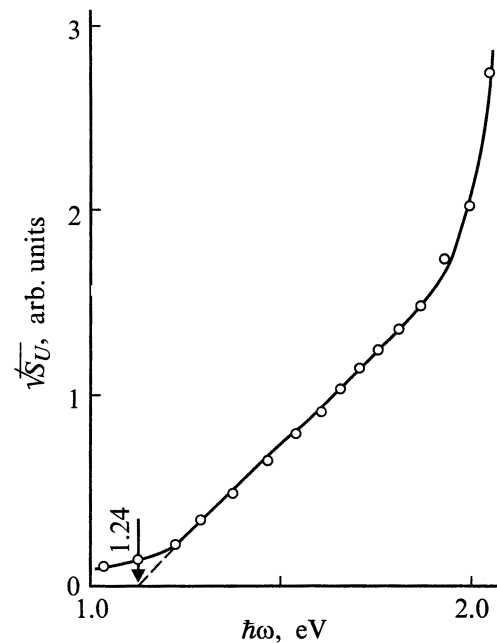


Рис. 4. Спектральная зависимость $\sqrt{S_U}$ для структуры In/ZnTe в длинноволновой области при $T = 300$ К. Транспортирующий агент NH_4I (образец A14-2). Освещение со стороны In.

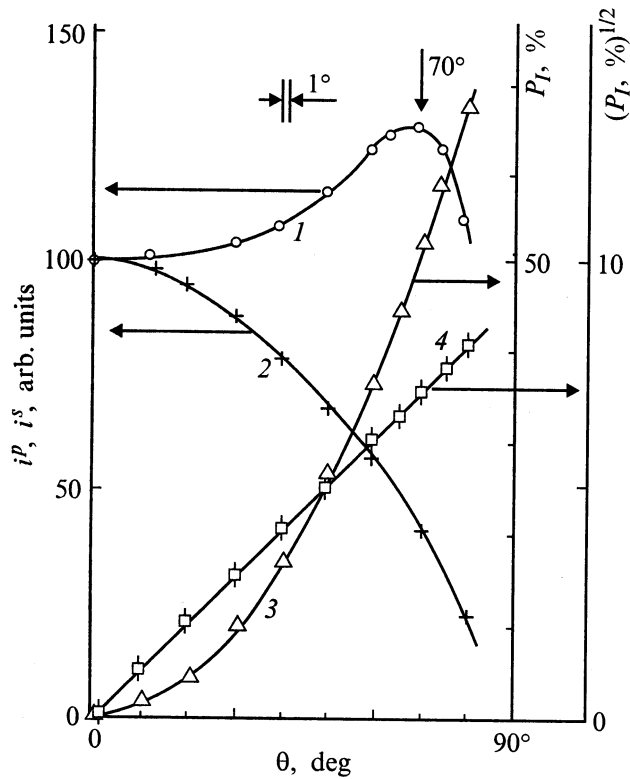


Рис. 5. Зависимости фототока короткого замыкания для излучения с поляризацией $\mathbf{E} \parallel \text{ПП}$ (1), $\mathbf{E} \perp \text{ПП}$ (2) и коэффициента фотоплекроизма (3, 4) от угла падения излучения на поверхность структуры In/ZnTe со стороны барьерного контакта при $T = 300 \text{ K}$. Образец A12-2, $\hbar\omega = 2.3 \text{ эВ}$.

и плоскостью падения (ПП) излучения. Эта зависимость при $\theta = \text{const}$ следует закону

$$i_\varphi = i^p \cos^2 \varphi + i^s \sin^2 \varphi, \quad (2)$$

где i^p отвечает поляризации $\mathbf{E} \parallel \text{ПП}$, а i^s — $\mathbf{E} \perp \text{ПП}$. Для всей области фоточувствительности характерно неравенство $i^p > i^s$, что соответствует формулам Френеля для амплитудных коэффициентов прохождения линейно поляризованного излучения через границу воздух/полупроводник [8]. Эта закономерность воспроизводится и в спектральных зависимостях S_U для s - и p -поляризаций (S_U^s и S_U^p соответственно). В результате спектральные контуры фоточувствительности для разных поляризаций совпадают между собой и аналогичны спектральной зависимости $S_U(\hbar\omega)$ в неполяризованном излучении. По этой причине переход от поляризации $\mathbf{E} \parallel \text{ПП}$ к $\mathbf{E} \perp \text{ПП}$ сопровождается смещением вниз спектральной кривой S_U^s относительно S_U^p , причем поляризационная разность фоточувствительности возрастает с увеличением θ .

На рис. 5 приведены типичные зависимости фототоков короткого замыкания и коэффициента наведенного фотоплекроизма P_l от θ одного из БШ при освещении линейно поляризованным излучением со стороны барьерного контакта. В случае совмещения плоскости

поляризации излучения с плоскостью падения излучения фототок i^p с ростом угла падения вначале растет, достигает максимума, а затем при $\theta > 70^\circ$ начинает падать. Увеличение i^p достигает $\sim 30\%$, что может быть следствием максимального снижения потерь на отражение вблизи псевдобрюстеровского угла $\theta \approx 70^\circ$ (рис. 5, кривая 1). Фототок i^s , в отличие от i^p , обнаруживает монотонный спад с ростом θ (рис. 5, кривая 2). Аналогичный характер угловых зависимостей i^p и i^s сохраняется во всей области фоточувствительности БШ на основе кристаллов ZnTe, полученных с применением перечисленных выше транспортирующих агентов. Это соответствует анализу процесса прохождения линейно поляризованного излучения через границу воздух/ZnTe на основании формул Френеля [8] и с учетом [9,10] позволяет сделать вывод о высоком структурном совершенстве плоскостей естественной огранки в полученных монокристаллах ZnTe. Угловые зависимости коэффициента наведенного фотоплекроизма (рис. 5, кривые 3 и 4) во всех БШ следуют квадратичному закону $P_l \sim \theta^2$, что находится в согласии с теорией в отсутствие интерференционных явлений [10,11]. Для всех полученных БШ при углах падения излучения $\theta \approx 80^\circ$ коэффициент наведенного фотоплекроизма имел близкие значения и достигал 66–68%. Оценка показателя преломления на основании измерений P_l дает значение $n \approx 3.5$, что согласуется с известной величиной для ZnTe [7].

Типичная спектральная зависимость P_l для одного из полученных БШ при $\theta \approx 80^\circ$ приведена на рис. 6. Видно, что в пределах всей области высокой фоточувствительности коэффициент наведенного фотоплекроизма структур In/ZnTe сохраняется практически постоянным, что соответствует положениям теории в отсутствие проявления интерференции при линейно поляризованном излучении [10].

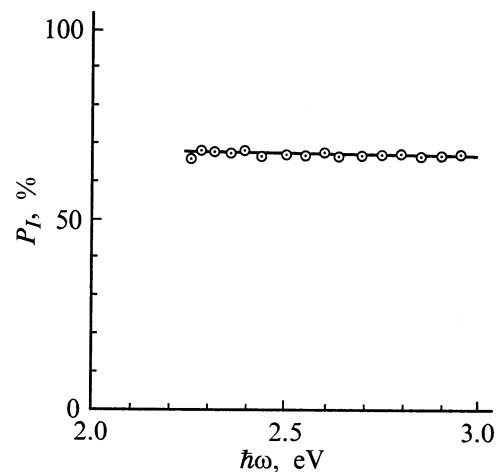


Рис. 6. Спектральная зависимость коэффициента фотоплекроизма структуры In/ZnTe при $T = 300 \text{ K}$. Кристалл ZnTe получен с использованием NH_4I , образец A14-2, $\theta \approx 80^\circ$. Освещение со стороны барьерного контакта In.

Максимальная азимутальная фоточувствительность ($\sim 15 \text{ В/Вт} \cdot \text{град}$ при $T = 300 \text{ К}$) наблюдалась для лучших БШ в случае использования для получения монокристаллов ZnTe транспортера NH_4I . Очевидно, что за счет выбора состава твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ существует реальная возможность создания поляриметрических фотодетекторов на спектральную область, заключенную между E_g CdTe и ZnTe [7].

Таким образом, метод газофазных реакций позволяет выращивать монокристаллы ZnTe n - и p -типа проводимости, тогда как изменением природы транспортирующего агента обеспечивается управление их электрическими и люминесцентными свойствами, что может найти применение при создании фотодетекторов естественного и линейно поляризованного излучения на их основе. Обнаружены и изучены фотовольтаические свойства барьеров Шоттки In/ZnTe, которые могут использоваться в качестве широкополосных фотодетекторов естественного и поляризованного излучения.

Список литературы

- [1] M. Strassberg, V. Kutze, U. Pohl, A. Hoffman, I. Brozer, N.N. Ledentsov, D. Bimberg, A. Rosenauer, U. Fiseher, D. Gerthsen, I.L. Krestnikov, M.V. Maximov, P.S. Kor'ev, Zh.I. Alferov. Appl. Phys. Lett., **72**, 942 (1998).
- [2] *Физика и химия соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$* , под ред. М. Авена и С. Пренера (М., Мир, 1970).
- [3] *Физика соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$* , под ред. А.Н. Георгобини и М.К. Шейнкмана (М., Наука, 1986).
- [4] Г.А. Ильчук, Н.А. Украинец, В.И. Иванов-Омский, Ю.В. Рудь, В.Ю. Рудь. ФТП, **33**, 553 (1999).
- [5] Г.А. Ильчук. Неорг. матер., **35** (7), 812 (1999).
- [6] Г.А. Ильчук. Неорг. матер., **35** (9), (1999).
- [7] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник (М., Наука, 1978).
- [8] Г.С. Ландсберг. *Оптика* (М., Наука, 1976).
- [9] V.Yu. Rud', Yu.V. Rud', H.W. Schock. Sol. St. Phenomena, **67-68**, 421 (1999).
- [10] Ф.П. Кесаманлы, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **33** (5), 513 (1999).
- [11] G.A. Medvedkin, Yu.V. Rud'. Phys. St. Sol. (a), **67**, 333 (1981).

Редактор Л.В. Шаронова

Fabrication and optoelectronic phenomena in ZnTe single crystals and Schottky barriers

G.A. Ilchuk, V.I. Ivanov-Omskii⁺, V.Yu. Rud'^{*}, R.N. Bekimbetov⁺, N.A. Ukrainets

State University "Lvivska Polytechnika"
79013 Lvov, the Ukraine

⁺Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St.Petersburg, Russia

^{*}State Technical University,
135251 St.Petersburg, Russia