

# Собственные и примесные дефекты в монокристаллах ZnSe:In, полученных методом свободного роста

© Ю.Ф. Ваксман, Ю.А. Ницук, Ю.Н. Пуртов, П.В. Шапкин\*

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,  
65026 Одесса, Украина

\*Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,  
117924 Москва, Россия

(Получена 26 декабря 2000 г. Принята к печати 22 января 2001 г.)

Исследованы спектры оптического поглощения, фотолуминесценция, эффект Холла в монокристаллах ZnSe:In. Установлено наличие электрически активных донорных центров  $\text{In}_{\text{Zn}}^+$ , ответственных за примесное поглощение и электропроводность кристаллов. Показано, что компенсация проводимости в кристаллах ZnSe:In осуществляется вакансиями катионов. Доноры  $\text{In}_{\text{Zn}}^+$  и вакансии катионов образуют ассоциативные дефекты, ответственные за длинноволновую люминесценцию ZnSe:In. Высокая проводимость кристаллов ( $\sim 5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) достигается в результате отжига ZnSe:In в расплаве цинка, приводящего к экстракции катионных вакансий. Подвижность электронов в высокопроводящих кристаллах ограничена процессами рассеяния на LO-фононах и макродефектах, образующихся вследствие уменьшения растворимости индия в кристаллах при их отжиге в цинке.

## 1. Введение

Монокристаллы селенида цинка являются перспективным материалом для изготовления на их основе светоизлучающих диодов и лазеров, работающих в синеголубой области спектра [1]. В этой связи актуальной является проблема получения совершенных монокристаллов с малой плотностью дислокаций. Вместе с тем для получения инжекционных светодиодов и лазеров важной задачей также является достижение высокой проводимости кристаллов.

В последние годы разработана методика выращивания объемных монокристаллов группы  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  из паровой фазы, исключая контакт кристалла со стенками ростовой камеры [2–4]. В частности, получены [5,6] как нелегированные, так и легированные в процессе выращивания монокристаллы селенида цинка диаметром до 50 мм. Плотность дислокаций в этих кристаллах составляет менее  $10^4 \text{ см}^{-2}$ . Показана также возможность понижения сопротивления кристаллов ZnSe:In путем их отжига в расплаве цинка.

В настоящей работе впервые представлены результаты комплексного исследования спектров оптического поглощения, фотолуминесценции и эффекта Холла в кристаллах ZnSe:In, полученных методом свободного роста. Цель работы — выяснение состава собственных и примесных дефектов, формирующихся в кристаллах ZnSe:In в процессе выращивания и последующего отжига в расплаве цинка.

## 2. Методика эксперимента

Монокристаллы селенида цинка выращивались методом свободного роста на затравке в ампуле, расположенной в печи с вертикальным градиентом. Парофазное легирование кристаллов осуществлялось в процессе роста. В качестве легирующего материала использовался

$\text{In}_2\text{Se}_3$ . Температура источника составляла 1450–1520 К. Температура роста была на 15–30 К ниже температуры источника. Подбор температурных профилей и конструкции ростовой камеры исключал возможность контакта кристалла с ее стенками. После выращивания кристаллы охлаждались со скоростью, не превышающей 30 К/ч. Оптимальная скорость роста, обеспечивающая получение структурно совершенных кристаллов, не превышала 30–50 мкм/ч. Более подробное описание методики выращивания исследуемых кристаллов селенида цинка содержится в [5,6]. Концентрация индия в образцах определялась атомно-эмиссионным методом и варьировалась от  $10^{16}$  до  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

Отжиг кристаллов ZnSe:In в расплаве цинка осуществлялся в предварительно вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 1170–1220 К в течение 50–100 ч. Для исключения экстракции индия из кристаллов в расплав цинка добавлялось некоторое количество индия.

Спектры оптического поглощения и люминесценции измерялись при помощи спектральных комплексов КСВУ-24 и КСВУ-6. Спектры поглощения анализировались в координатах  $D^2-E$ , где  $D = \ln(I_i/I_p)$  — оптическая плотность,  $I_i, I_p$  — интенсивность прошедшего и падающего на кристалл излучения,  $E$  — энергия фотонов. Спектры длинноволновой люминесценции представлены с учетом спектральной чувствительности измерительной установки. Возбуждение краевой люминесценции осуществлялось излучением импульсного азотного лазера ИЛГИ-503, а длинноволновой — излучением гелий-кадмиевого лазера ЛГН-403К.

Образцы для исследования эффекта Холла вырезались в форме параллелепипеда и имели размеры  $10 \times 1.5 \times 1 \text{ мм}^3$ . Электрические контакты из индия формировались путем термообработки кристаллов в вакууме при температуре 600–650 К. Омичность контактов контролировалась измерением вольт-амперной характе-

ристики (ВАХ). Величина индукции магнитного поля составляла 0.8 Тл, что удовлетворяет условию слабого магнитного поля. Величина удельного сопротивления кристаллов ( $\rho$ ) определялась на основе полученной ВАХ с учетом геометрии образца.

### 3. Оптические свойства кристаллов

Исследованы спектры оптического поглощения кристаллов ZnSe, ZnSe:In и ZnSe:In + Zn

Спектр поглощения нелегированных кристаллов при 77 К (рис. 1, кривая 1) содержит два линейных участка ( $a$ ,  $b$ ). Путем линейной экстраполяции этих участков до пересечения с осью абсцисс (штриховые линии) определены энергии оптических переходов  $E_a = 2.802$  эВ и  $E_b = 2.763$  эВ. Согласно данным [7,8], указанные энергии оптических переходов характерны для процессов, происходящих с участием свободных экситонов. Область  $a$  связывается с поглощением света свободными экситонами, а область  $b$  — с поглощением света экситонами, испытывающими неупругое экситон-экситонное взаимодействие.

Спектр поглощения кристаллов ZnSe:In при 77 К (рис. 1, кривая 2) свидетельствует о проявлении нескольких механизмов поглощения. При концентрации индия  $[In] = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  в этом спектре выделяются два линейных участка ( $c$ ,  $d$ ), характеризующихся энергиями оптических переходов  $E_c = 2.758$  эВ и  $E_d = 2.706$  эВ соответственно. Присутствие примеси индия позволяет предположить возможность поглощения света экситонами, локализованными на дефектах. Вместе с тем значение  $E_c$  указывает на то, что экситон может быть локализован на центрах с относительно большой энергией активации ( $\sim 200$  мэВ). С учетом этого наиболее

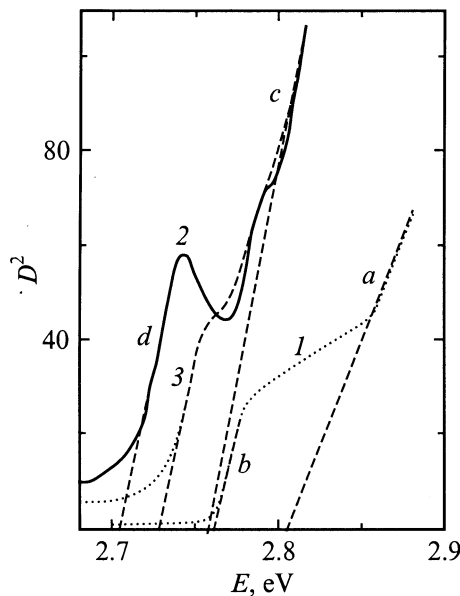


Рис. 1. Спектры оптического поглощения монокристаллов ZnSe (1), ZnSe:In (2), ZnSe:In + Zn (3).

вероятными центрами локализации экситонов являются нейтральные вакансии цинка  $V_{Zn}^{\times}$ . Согласно [9], энергия активации  $V_{Zn}^{\times}$  составляет 190 мэВ, а энергия связи экситонов на таких центрах  $E_{ex} = 19$  мэВ. При легировании кристаллов индием следует ожидать уменьшения ширины запрещенной зоны полупроводника  $E_g$ , величину которого в мэВ можно оценить из соотношения [10]

$$\Delta E_g = -2 \cdot 10^5 \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \frac{eN_D^{1/3}}{4\pi\epsilon}, \quad (1)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $N_D$  — концентрация примеси в  $\text{см}^{-3}$ ,  $\epsilon = \epsilon_0\epsilon_s$ ,  $\epsilon_s = 8.66$  — статическая диэлектрическая проницаемость селенида цинка,  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная. При концентрации примеси индия  $N_D = [In] = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $\Delta E_g \approx 22$  мэВ. Таким образом, разность  $E_a - E_c = 44$  мэВ с учетом рассмотренных факторов можно представить как  $E_a - E_c \approx E_{ex} + \Delta E_g$ . Следовательно,  $c$ -область спектра поглощения кристаллов ZnSe:In объясняется поглощением света экситонами, локализованными на нейтральных вакансиях цинка. Вакансии катионов образуются в кристаллах ZnSe:In вследствие эффекта самокомпенсации. Присутствие вакансий цинка подтверждается также высокой степенью компенсации проводимости кристаллов ZnSe:In.

Кристаллы, легированные индием, обладают полосой примесного поглощения (рис. 1, кривая 2), расположенной в области низких энергий. Это подтверждается обнаруженной зависимостью спектрального положения этой полосы от концентрации индия в кристаллах. В частности, по мере увеличения концентрации индия от  $3 \cdot 10^{17}$  до  $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  точка пересечения линейного участка этой полосы с осью абсцисс смещается от 2.705 до 2.670 эВ. Это смещение по своей величине соответствует изменению ширины запрещенной зоны  $\Delta E_g$ , определенному согласно (1). Спектральное положение максимума примесной полосы  $E_m = 2.743$  эВ (при  $[In] = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) позволяет определить оптическую энергию активации центра поглощения:  $E_D^0 = E_g - \Delta E_g - E_m = 25$  мэВ (ширина запрещенной зоны  $E_g = 2.812$  эВ [9]). Это значение соответствует оптической энергии активации водородоподобного центра индия  $In_{Zn}^+$  [9].

Спектр поглощения кристаллов ZnSe:In, отожженных в расплаве цинка, (ZnSe:In + Zn) свидетельствует о снижении концентрации оптически активной примеси индия (рис. 1, кривая 3). Это видно из смещения линейной  $d$ -области в сторону больших энергий на величину  $\Delta E_g$ . Зная величину этого смещения, получим уменьшение концентрации доноров индия в кристаллах ZnSe:In + Zn в 2–3 раза. Характерно, что  $c$ -область спектра поглощения ZnSe:In + Zn не спрямляется. Это свидетельствует об отсутствии заметного поглощения света экситонами, локализованными на нейтральных вакансиях. Действительно, в процессе отжига кристаллов ZnSe:In в расплаве цинка происходит залечивание вакансий катионов. Это подтверждается исследованиями эффекта Холла в кристаллах ZnSe:In и ZnSe:In + Zn.

#### 4. Люминесценция исследуемых кристаллов

Исследование спектров краевой фотолюминесценции проводилось при температуре  $T = 77$  К.

В экситонной части спектра обнаружены две линии излучения при 2.808 и 2.797 эВ. Эти линии характерны для нелегированных и слабо легированных кристаллов ( $[\text{In}] < 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ). Согласно [7,11], они обусловлены излучательными переходами свободных экситонов из состояний с  $n=2$  и 1 соответственно. Эти процессы происходят при большой мощности возбуждения. Проявление линий экситонного поглощения и люминесценции свидетельствует о низкой концентрации собственных дефектов в нелегированных кристаллах селенида цинка.

В спектре экситонной люминесценции более легированных кристаллов обнаруживается линия связанных экситонов. В частности, при  $[\text{In}] > 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  она расположена при 2.771 эВ. Эта линия при аналогичных условиях возбуждения наблюдалась в [11] и связывается с экситонами, локализованными на нейтральных вакансиях цинка. Различие в спектральном положении линий поглощения (2.758 эВ при  $[\text{In}] = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) и излучения (2.771 эВ при  $[\text{In}] = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) экситонов, локализованных на нейтральных вакансиях цинка, обусловлено зависимостью величины  $E_g$  от концентрации индия в кристаллах.

Во всех исследуемых кристаллах, легированных индием, наблюдались линии краевого излучения донорно-акцепторных пар (DAP). В кристаллах с  $[\text{In}] = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  эти линии располагаются на 2.689, 2.657 и 2.623 эВ. Линия с максимумом на 2.689 эВ обусловлена излучательными переходами, происходящими в пределах DAP [5]. Очевидно, что в состав DAP входят донорные центры  $\text{In}_{\text{Zn}}^+$ . В качестве акцепторов могут выступать ионы неконтролируемых примесей лития или натрия. Линии излучения при 2.657 и 2.623 эВ являются LO-фонными повторениями линии 2.689 эВ.

Спектры длинноволновой люминесценции  $I(\lambda)$  представляют собой широкие полосы, расположенные в области длин волн  $\lambda = 480\text{--}700$  нм. В спектрах люминесценции ZnSe с низкой концентрацией индия ( $[\text{In}] = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) присутствует широкая полоса с максимумом на длине волны  $\lambda = 490$  нм (рис. 2). На фоне этой полосы наблюдается серия линий излучения на DAP: 2.689, 2.657 и 2.623 эВ (461, 466 и 472 нм). Ранее установлено [12], что широкая полоса свечения нелегированных кристаллов на длине волны 490 нм обусловлена изолированными центрами кислорода ( $\text{O}_{\text{Se}}$ ). Энергия термической активации центров свечения равна 0.13 эВ. Это также находится в согласии с данными [10]. Таким образом, присутствие полосы длинноволновой люминесценции на 490 нм указывает на существование в кристаллах неконтролируемых примесей кислорода. В кристаллах с  $[\text{In}] > 10^{17} \text{ см}^{-3}$  люминесценция кислорода не наблюдалась.

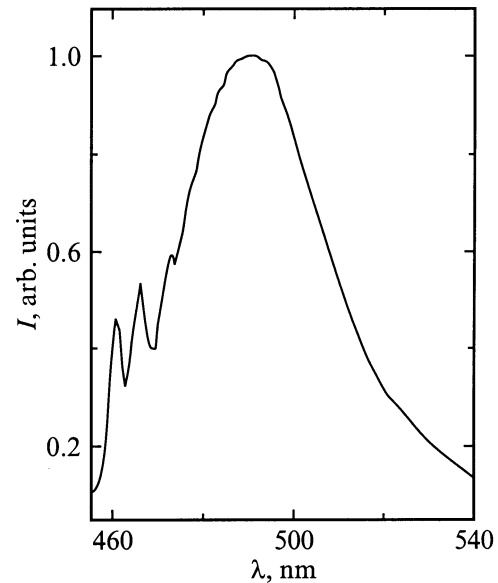


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции монокристалла ZnSe:In с  $[\text{In}] = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

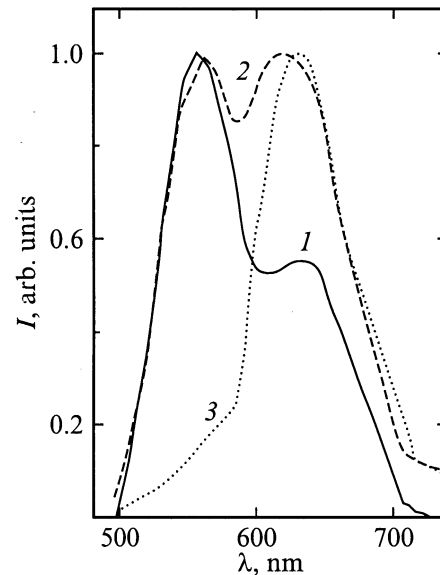


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции монокристалла ZnSe:In ( $[\text{In}] > 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) при относительной интенсивности возбуждающего света 100 (1), 50 (2), 20% (3).

Спектры длинноволновой люминесценции с умеренной концентрацией индия ( $[\text{In}] \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) содержат две полосы с максимумами на 560 и 625 нм. При этом в кристаллах с  $[\text{In}] = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  преобладает желто-зеленое излучение. С увеличением концентрации индия до  $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  в спектре люминесценции возрастает удельный вес красно-оранжевого свечения.

Спектр длинноволновой люминесценции ZnSe:In зависит от температуры кристаллов и интенсивности возбуждающего света. Повышение температуры кристаллов

Электрофизические характеристики исследуемых кристаллов

Параметр	Кристаллы ZnSe:In			Кристаллы ZnSe:In + Zn		
[In], см <sup>-3</sup>	4.2 · 10 <sup>16</sup>	2.8 · 10 <sup>17</sup>	2.8 · 10 <sup>18</sup>	4.2 · 10 <sup>16</sup>	2.8 · 10 <sup>17</sup>	2.8 · 10 <sup>18</sup>
ρ, Ом · см	6.0 · 10 <sup>8</sup>	9.2 · 10 <sup>3</sup>	1.3 · 10 <sup>4</sup>	10.0	0.28	0.20
n, см <sup>-3</sup>	–	4.9 · 10 <sup>12</sup>	4.5 · 10 <sup>12</sup>	1.2 · 10 <sup>15</sup>	8.1 · 10 <sup>16</sup>	8.4 · 10 <sup>16</sup>
μ, см <sup>2</sup> /В · с	–	140	110	500	280	380

от 77 до 300 К приводит к увеличению удельного веса красно-оранжевого излучения. Такой характер влияния температуры на спектральный состав излучения свидетельствует о механизме токового переноса энергии между центрами свечения, характерном для рекомбинационной люминесценции.

По мере уменьшения интенсивности возбуждающего света от 100 до 20% доминирующей в спектре люминесценции  $I(\lambda)$  становится полоса с максимумом на 625 нм (рис. 3). Форма спектров люминесценции ZnSe:In, приведенных на рис. 3, свидетельствует об их неэлементарности, аналогично наблюдаемой в спектрах излучения ZnSe:Al, рассмотренных в [13].

С целью определения энергетического положения уровней центров свечения, ответственных за желто-зеленое и красно-оранжевое излучение, были исследованы температурные зависимости интенсивности излучения  $I(T)$  в области  $\lambda = 560$  и 625 нм. Энергия активации процесса температурного тушения определялась по наклону линейного участка зависимости  $I(T)$ , изображенной в координатах  $\ln(I)$  от  $1/T$ . Температурное тушение люминесценции в области  $\lambda = 560$  нм представляет собой кривую с двумя линейными участками. В области низких температур наблюдалось слабое тушение люминесценции с энергией активации  $\sim 0.018$  эВ. Энергия активации, определенная в высокотемпературной области, составляет 0.17 эВ. Процесс температурного тушения красной люминесценции также характеризуется двумя энергиями активации — 0.018 и 0.55 эВ. Температурные зависимости интенсивности люминесценции с двумя линейными участками тушения объясняются в рамках модели излучательной рекомбинации, осуществляющейся на донорно-акцепторных парах. В этом случае энергия излучаемого кванта определяется уравнением

$$h\nu = E_g - E_D - E_A + \frac{e^2}{\epsilon R}, \quad (2)$$

где  $E_D, E_A$  — энергии активации донора и акцептора,  $R$  — расстояние между донором и акцептором. Энергия активации, определенная в низкотемпературной области, равна энергии активации водородоподобных доноров индия. Энергия активации, определенная в высокотемпературной области, согласно уравнению (2), равна разности  $E_A - e^2/\epsilon R$ .

Результаты исследований, представленные в [14], определяют желто-зеленое излучение ZnSe:In как обусловленное нейтральными ассоциативными центрами  $(V_{Zn}In_{Zn})^\times$ , в состав которых входят однозарядные

вакансии цинка. Оранжево-красное излучение обусловлено ассоциативными центрами  $(V_{Zn}In_{Zn})^-$ , в состав которых входят вакансии цинка в зарядовом состоянии  $-2$  [13]. Таким образом, исследование длинноволновой люминесценции позволяет заключить, что заряженные вакансии цинка присутствуют в кристаллах в составе ассоциативных центров  $(V_{Zn}In_{Zn})^\times, (V_{Zn}In_{Zn})^-$ .

Следует отметить, что в спектрах люминесценции высокопроводящих кристаллов ZnSe:In, отожженных в расплаве цинка, доминирует полоса красного свечения. Это объясняется тем, что энергия замещения однозарядной вакансии катиона атомом цинка меньше по сравнению с соответствующей величиной для двухзарядной вакансии.

## 5. Исследования эффекта Холла

Эффект Холла исследовался на кристаллах ZnSe:In и ZnSe:In + Zn.

Электрофизические характеристики исследуемых кристаллов приведены в таблице. Как видно, увеличение концентрации индия от  $2.8 \cdot 10^{17}$  до  $2.8 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> в кристаллах ZnSe:In приводит к некоторому росту их удельного сопротивления. Это обусловлено уменьшением концентрации ( $n$ ) и подвижности ( $\mu$ ) электронов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в процессе выращивания кристаллов ZnSe:In происходит формирование как донорных центров  $In_{Zn}^+$ , так и компенсирующих проводимость акцепторных дефектов — вакансий цинка. Это подтверждается высоким значением коэффициента компенсации кристаллов ZnSe:In ( $K \approx 1 - n/[In] \approx 0.99$ ).

В кристаллах ZnSe:In, отожженных в цинке, концентрация индия остается неизменной. Удельное сопротивление таких кристаллов снижается до 0.2–10 Ом · см (см. таблицу). Это обусловлено главным образом ростом концентрации свободных электронов. Увеличение концентрации электронов в кристаллах ZnSe:In + Zn является результатом экстракции вакансий катионов из кристаллов в процессе их отжига в расплаве цинка. Эффективность такой экстракции обусловлена высоким коэффициентом диффузии вакансий цинка в ZnSe (его величина оценивается как  $\sim 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с при 1120 К [9]). Кроме того, экстракция вакансий цинка приводит к снижению коэффициента компенсации в кристаллах ZnSe:In + Zn. В частности,  $K \approx 0.70$  в кристаллах, содержащих  $10^{17}$  см<sup>-3</sup> индия.

Исследования температурной зависимости эдс Холла осуществлялись на низкоомных кристаллах ZnSe:In+Zn ( $\rho = 0.28 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ). Из полученных значений эдс Холла рассчитывались температурные зависимости концентрации и холловской подвижности электронов. Для исследуемых кристаллов ZnSe:In+Zn с частично компенсированной электронной проводимостью условие электронейтральности имеет вид

$$n + n_D = N_D - N_A, \quad (3)$$

где  $n, n_D$  — концентрация электронов в зоне проводимости и на донорах соответственно;  $N_D, N_A$  — концентрации доноров и акцепторов соответственно. При составлении уравнения (3) учтено, что в исследуемом интервале температур уровень Ферми находится выше акцепторных уровней, т. е. все акцепторные состояния заполнены электронами. Согласно [15], решение уравнения электронейтральности для невырожденного полупроводника можно представить следующим образом:

$$\frac{n(n + N_A)}{N_D - N_A - n} = \frac{1}{g} N_c \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right), \quad (4)$$

где  $g$  — фактор вырождения, равный 2;  $N_c$  — эффективная плотность состояний в зоне проводимости. В уравнении (4) величины  $N_A, N_D, E_D$  являются неизвестными. Для их определения решалась система уравнений (4) для трех значений переменных  $T$  и  $n$ , которые выбирались из температурной зависимости  $n(T)$ . Решение системы уравнений проводилось в среде Mathcad с помощью стандартной функции Find. Результаты расчета приводят к следующим значениям искомым величин:  $N_D = 2.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_A = 1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $E_D = 8 \text{ мэВ}$  в кристаллах, содержащих  $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  индия. Уменьшение энергии активации доноров  $E_D$  до 8 мэВ объясняется уменьшением ширины запрещенной зоны полупроводника и количественно подтверждается уравнением (1). Коэффициент компенсации ( $K = N_A/N_D$ ) этих кристаллов оказывается существенно ниже ( $K = 0.54$ ), чем до отжига в цинке. Исходя из рассчитанных значений  $N_A, N_D, E_D$  рассчитывали температурную зависимость  $n(T)$ :

$$n(T) = \frac{2(N_D - N_A)}{A}, \quad (5)$$

$$A = 1 + \left[ \left( 1 + \frac{2N_A f(T)}{N_c} \right) + \frac{8(N_D - N_A) f(T)}{N_c} \right]^{1/2} + \frac{2N_A f(T)}{N_c},$$

где  $f(T) = \exp(-E_D/kT)$ . Как видно из рис. 4, рассчитанная зависимость  $n(T)$  хорошо описывает экспериментальную.

С учетом соотношения  $n/N_c = \exp[(F - E_c)/kT]$ , где  $F$  — энергия уровня Ферми относительно дна зоны

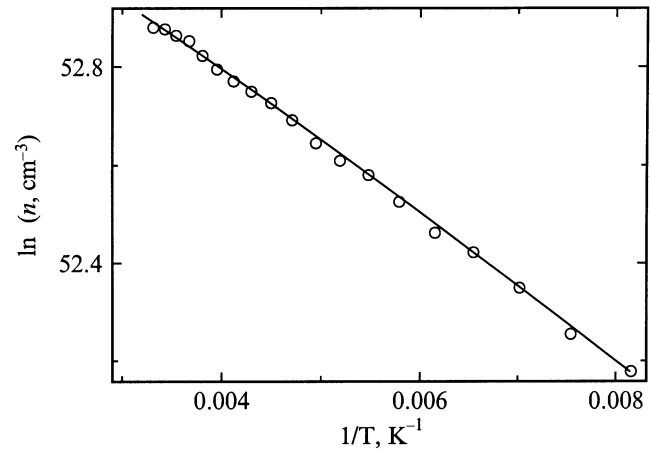


Рис. 4. Температурная зависимость концентрации электронов, рассчитанная из уравнения (5), (сплошная линия) и экспериментальные данные (точки).

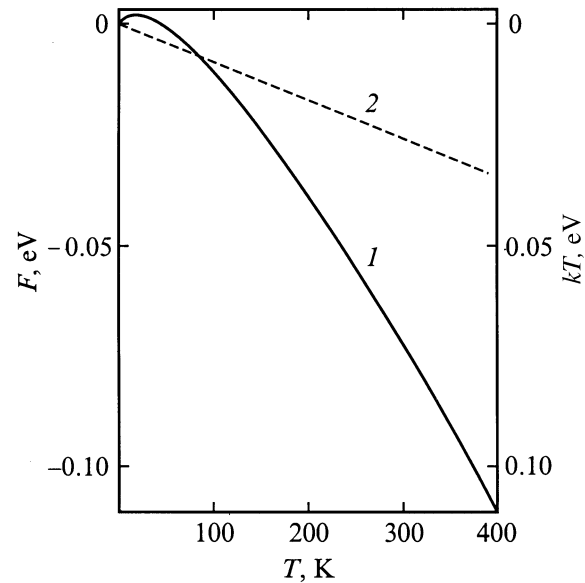


Рис. 5. Температурные зависимости положения уровня Ферми в ZnSe:In+Zn (1) и величины  $kT$  (2).

проводимости ( $E_c = 0$ ), получим

$$F(T) = kT \ln \left\{ \frac{2(N_D - N_A)/N_c}{B} \right\}$$

$$B = 1 + \left[ \left( 1 + \frac{2N_A}{N_c f(T)} \right)^2 + \frac{8(N_D - N_A)}{N_c f(T)} \right]^{1/2} + \frac{2N_A}{N_c f(T)}. \quad (6)$$

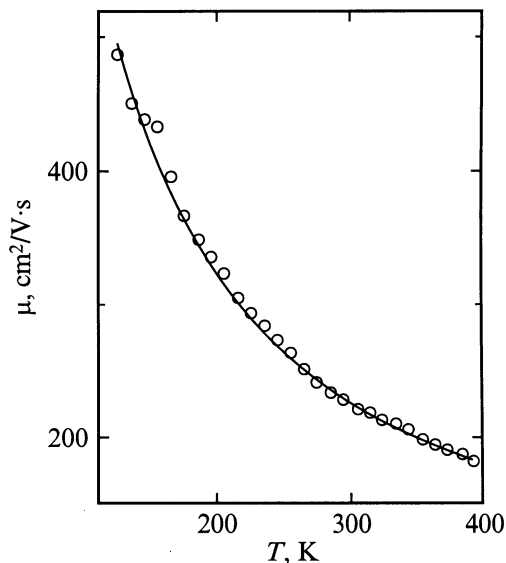
Температурная зависимость уровня Ферми, рассчитанная согласно (6) для кристаллов с  $[In] = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , показана на рис. 5. Уровень Ферми пересекает донорные уровни при 90 К. При температурах ниже 70 К  $|F - E_c| < kT$  (рис. 5, точка пересечения кривых 1 и 2),

что означает вырожденное состояние полупроводника. Близкое расположение уровня Ферми (6 мэВ) и уровня доноров (8 мэВ) при 77 К подтверждает возможность осуществления оптических переходов электронов из валентной зоны на уровни ионизированных доноров  $\text{In}_{\text{Zn}}^+$ .

## 6. Подвижность электронов в низкоомных кристаллах

Для выяснения механизмов рассеяния электронов, определяющих их подвижность в кристаллах  $\text{ZnSe:In} + \text{Zn}$ , использовались данные измерений эдс Холла в области температур 120–400 К. Температурная зависимость холловской подвижности  $\mu_H(T)$  в исследуемом интервале температур не имеет экстремумов (рис. 6). Для анализа  $\mu_H(T)$  рассмотрены механизмы рассеяния на оптических фононах, ионизированных и нейтральных примесях. Однако расчетная величина подвижности электронов оказывалась в несколько раз выше значений  $\mu_H$ . Вместе с тем было обращено внимание на то, что после отжига в расплаве цинка кристаллы с  $[\text{In}] > 10^{17} \text{ см}^{-3}$  приобретали серый оттенок. По результатам наблюдения этих кристаллов под оптическим микроскопом установлено образование макродефектов размером  $\sim 1\text{--}10 \text{ мкм}$ . Очевидно, в процессе отжига кристаллов в расплаве цинка при 1170 К происходит уменьшение растворимости индия в кристаллах. Вследствие этого часть точечных дефектов индия образует макродефекты (кластеры). Уменьшение концентрации оптически активных центров индия  $\text{In}_{\text{Zn}}^+$  отмечалось ранее при рассмотрении спектров поглощения кристаллов  $\text{ZnSe:In} + \text{Zn}$  (рис. 1).

Следует учесть, что относительная погрешность определения величины  $\mu_H$  составляет  $\sim 30\%$ . С учетом этого



**Рис. 6.** Температурная зависимость подвижности электронов в  $\text{ZnSe:In} + \text{Zn}$ , рассчитанная из уравнений (7), (9), (10), (сплошная линия) и экспериментальные данные  $\mu_H$  (точки).

можно говорить о тенденции снижения величины  $\mu_H$  в кристаллах  $\text{ZnSe:In} + \text{Zn}$  по мере увеличения концентрации индия (см. таблицу). Этот результат также может быть объяснен с учетом образования макродефектов индия.

В результате проведенных расчетов установлено, что экспериментально полученная зависимость  $\mu_H(T)$  удовлетворительно описывается с учетом двух механизмов рассеяния электронов: рассеяния на продольных оптических фононах ( $LO$ -фононах) и макродефектах, образованных примесью индия. В этом случае величина подвижности рассчитывалась по аддитивному закону

$$\mu^{-1} = \mu_{LO}^{-1} + \mu_s^{-1}, \quad (7)$$

где  $\mu_{LO}, \mu_s$  — подвижность электронов, ограниченная рассеянием на  $LO$ -фононах и макродефектах соответственно. Отсутствие заметного влияния на подвижность электронов процессов рассеяния на ионах примесей в исследуемом интервале температур позволяет принять фактор Холла равным 1 и, следовательно, сравнивать величины холловской ( $\mu_H$ ) и дрейфовой ( $\mu$ ) подвижности электронов.

Подвижность электронов, ограниченная процессами рассеяния на оптических фононах, согласно [9], описывается соотношением

$$\mu_{LO} = \frac{4e}{3\sqrt{\pi}\alpha\omega_0 m_n^* \sqrt{\chi_0}} \left(\frac{m_n^*}{m_p}\right)^{3/2} G(\chi_0)(e^{\chi_0} - 1), \quad (8)$$

где  $\alpha$  — постоянная электрон-фононного взаимодействия;  $\omega_0$  — частота  $LO$ -фонона;  $m_n^*$  — эффективная масса электрона;  $m_p$  — масса полярона;  $\chi_0 = \hbar\omega_0/kT$ ;  $(m_n^*/m_p)^{3/2}G(\chi_0)$  — функция, рассчитанная в [9] для  $\text{ZnSe}$ , изменяющаяся от 1.1 до 1.3 в исследуемом интервале температур. С учетом численных значений этих величин для кристаллов  $\text{ZnSe}$  соотношение (8) примет вид

$$\mu_{LO} = 12.9\sqrt{T}[\exp(364/T) - 1]. \quad (9)$$

Величина подвижности  $\mu_{LO}$  в уравнении (9) имеет размерность  $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ .

Подвижность носителей тока, ограниченная рассеянием на макродефектах индия, рассчитывалась из соотношения [14]

$$\mu_s = e[NS(2\pi m_n^* kT)^{3/2}]^{-1}, \quad (10)$$

где  $N, S$  — концентрация и эффективная площадь сечения рассеяния макродефектов. Величина произведения  $NS$ , при которой рассчитанная с учетом уравнений (7), (9), (10) функция  $\mu(T)$  и полученная экспериментально зависимость  $\mu_H(T)$  совпадают (рис. 6), составляла  $1.1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ .

Анализ влияния различных механизмов рассеяния электронов указывает на то, что характер температурной зависимости  $\mu_H(T)$  определяется взаимодействием электронов с  $LO$ -фононами. В то же время учет рассеяния электронов на макродефектах индия позволяет

объяснить относительно низкую величину их подвижности в исследуемых кристаллах. Для сравнения отметим, что при 300 К подвижность электронов в кристаллах ZnSe:In и ZnSe:In + Zn составляет соответственно 500 и  $210 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ .

## 7. Заключение

Представленные в работе результаты исследования оптических, люминесцентных и электрофизических характеристик монокристаллов ZnSe:In, полученных методом свободного роста, позволяют сделать следующие выводы.

1) Присутствие экситонных линий поглощения и люминесценции в чистых и слабо легированных ( $[\text{In}] < 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) кристаллах свидетельствует об их структурном совершенстве и низком содержании собственных и примесных дефектов. Краевое излучение на DAP, а также длинноволновая люминесценция в области  $\lambda = 490 \text{ нм}$  указывают на присутствие в кристаллах неконтролируемых примесей лития (натрия) и кислорода.

2) Легирование кристаллов индием приводит к образованию донорных центров  $\text{In}_{\text{Zn}}^+$ . Эти центры проявляются в примесном поглощении ZnSe:In ( $d$ -область), выполняют функции электрически активных доноров и входят в состав ассоциативных дефектов, ответственных за длинноволновую фотолюминесценцию.

3) В процессе выращивания кристаллов ZnSe:In происходит формирование собственных дефектов — вакансий катионов. Существование нейтральных вакансий цинка обнаружено по спектру экситонной люминесценции (линия излучения при 2.771 эВ). Заряженные вакансии цинка присутствуют в составе ассоциативных центров  $(V_{\text{Zn}}\text{In}_{\text{Zn}})^{\times}$ ,  $(V_{\text{Zn}}\text{In}_{\text{Zn}})^{-}$ , ответственных за компенсацию проводимости и длинноволновую фотолюминесценцию.

4) Присутствие примеси индия в концентрации выше  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  приводит к заметному уменьшению ширины запрещенной зоны полупроводника и соответствующему уменьшению энергии активации доноров. При концентрации индия  $2.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  величина  $\Delta E_g$  составляет 22 мэВ, а энергия активации донорных центров индия уменьшается от 22 до 8 мэВ.

5) Отжиг кристаллов ZnSe:In в расплаве цинка приводит к уменьшению концентрации катионных вакансий, что обуславливает раскомпенсацию проводимости кристаллов ZnSe:In + Zn и повышение их электропроводности. При температурах ниже 70 К кристаллы ZnSe:In + Zn с концентрацией индия выше  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  становятся вырожденными.

6) Подвижность электронов в высокопроводящих кристаллах ZnSe:In:Zn ограничена процессами их рассеяния на LO-фононах и макродефектах индия. Макродефекты образуются в результате уменьшения растворимости индия в кристаллах ZnSe:In в процессе их отжига в расплаве цинка.

## Список литературы

- [1] А.Н. Георгобиани, М.Б. Котляревский. Изв. АН СССР. Сер. физ., **49**, 1916 (1985).
- [2] Е.В. Марков, А.А. Давыдов, Изв. АН СССР. Неорг. матер., **7** (4), 575 (1971).
- [3] Е.В. Марков, А.А. Давыдов. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **2** (10), 1755 (1975).
- [4] Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin. J. Cryst. Growth, **159**, 181 (1996).
- [5] Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin. J. Cryst. Growth, **161**, 51 (1996).
- [6] Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin. J. Cryst. Growth, **197**, 449 (1999).
- [7] J.C. Bouley, P. Blanconnier, A. Herman. J. Appl. Phys., **46** (8), 3549 (1975).
- [8] Р. Балтрамсеюнас, Ю. Вайткус, В. Нюнка. Литовский физический сборник (Вильнюс, Изд-во Лит. ун-та), **21**, (8), 809 (1979).
- [9] Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич. *Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка* (Кишинев, Штиинца, 1980).
- [10] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [11] Г.Н. Иванова, Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич, К.Д. Сушкевич. ФТП, **14** (1), 31 (1980).
- [12] Ю.Ф. Ваксман. ФТП, **29** (2), 346 (1995).
- [13] V.V. Serdyuk, N.N. Korneva, Yu.F. Vaksman. Phys. St. Sol. (a), **91**, 173 (1985).
- [14] Ю.Ф. Ваксман, А.Н. Краснов. Фотоэлектроника (Одесса, Изд-во Одес. ун-та), № 6, 8 (1997).
- [15] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников* (М., Наука, 1977).

Редактор Л.В. Шаронова

## Native and impurity defects in ZnSe: In single crystals obtained by a free growth method

Yu.F. Vaksman, Yu.A. Nitsuk, Yu.N. Purto, P.V. Shapkin\*

Odessa National University,  
65026 Odessa, Ukraine

\*P.N. Lebedev Physical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
117924 Moscow, Russia