

Инверсия типа проводимости в монокристаллах ZnSe, 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 25 апреля 2002 г. Принята к печати 17 июня 2002 г.)

Исследованы монокристаллы ZnSe:In и (ZnSe:In):Zn, полученные методом свободного роста. Инверсия типа проводимости достигнута путем отжига кристаллов в атмосфере насыщенных паров селена. Впервые достигнута дырочная проводимость в кристаллах (ZnSe:In):Zn, исходно имевших высокую электронную проводимость ($3\text{--}5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Установлена природа донорных и акцепторных центров, ответственных за проводимость кристаллов.

1. Введение

Селенид цинка является одним из наиболее перспективных материалов для создания на его основе инжекционных электролюминесцентных структур и лазеров, излучающих в сине-голубой области спектра. В связи с этим особое значение приобретает проблема получения объемных кристаллов с высокой электронной проводимостью и осуществления инверсии типа проводимости в ограниченном слое *n*-ZnSe.

Нелегированные кристаллы ZnSe имеют высокое удельное сопротивление ($\rho \sim 10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Понижение сопротивления кристаллов обычно достигается путем их отжига в расплаве высокочистого цинка или цинка и алюминия. Удельное сопротивление исследуемых нами образцов ZnSe:Zn обычно не превышало $\rho = 40 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Легирование алюминием приводит к понижению удельного сопротивления до $\rho = 0.1 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$. Вместе с тем в кристаллах ZnSe:Al наблюдается разгорание самоактивированной длинноволновой люминесценции, что снижает квантовый выход сине-голубого свечения. Ранее нами показано [1], что кристаллы ZnSe:In, полученные методом свободного роста, после отжига в расплаве цинка обладают низким удельным сопротивлением ($\rho = 0.2\text{--}0.3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$), а эффективность в них краевого излучения выше по сравнению с длинноволновым самоактивированным излучением. Именно такие кристаллы представляются нам перспективными для формирования на их основе светоизлучающих структур.

В связи с этим в настоящей работе представлены результаты исследований электропроводности монокристаллов ZnSe, ZnSe:In и (ZnSe:In):Zn, отожженных в насыщенных парах селена. Впервые показана возможность инверсии типа проводимости в кристаллах селенида цинка, обладающих высокой электронной проводимостью. Цель работы — выяснение состава собственных и примесных дефектов, обуславливающих инверсию типа проводимости в исследуемых кристаллах.

2. Методика эксперимента

Исследуемые монокристаллы были получены методом свободного роста на ориентированной подложке монокристаллического ZnSe. Парофазное легирование кристаллов индием осуществлялось в процессе их выращивания. Подробное описание методики выращивания кристаллов приведено в [2]. Концентрация индия в исследуемых кристаллах определялась атомно-эмиссионным методом и варьировалась от 10^{16} до 10^{19} см^{-3} .

Отжиг кристаллов в парах селена осуществлялся в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре 1120 К в течение 0.5–20 ч. В качестве контрольных использовались образцы, отожженные в вакууме или парах цинка при аналогичных условиях.

Электрические контакты к кристаллам *n*-ZnSe наносились путем сплавления индия. Контакты к образцам *p*-ZnSe формировались катодным напылением платины. Омичность контактов контролировалась измерениями вольт-амперных характеристик. Тип проводимости определялся по знаку термоэдс. Удельное сопротивление измерялось методом Ван-дер-Пау.

3. Электропроводность кристаллов *n*-ZnSe

Исследованы температурные зависимости темновой проводимости кристаллов ZnSe и ZnSe:In. Установлено, что электропроводность нелегированных кристаллов *n*-ZnSe контролируется донорами с энергией активации $E_a = 0.66 \text{ эВ}$. Донорам с такой энергией активации соответствуют межзельные атомы цинка [3]. Кристаллы *n*-ZnSe:In характеризовались двумя значениями энергии активации доноров: $E_a = 0.03$ и 0.39 эВ . Первое из них соответствует известным ранее донорным центрам In_{Zn}^+ . Доноры с энергией активации 0.39 эВ не обнаружены в нелегированных кристаллах. Считаем, что они обусловлены межзельными атомами индия In_i^{3+} . Центры In_i^{3+} в кристаллах ZnSe, легированных индием, обнаружены впервые. Очевидно, их образование становится возмож-

[¶] E-mail: vaksman_yu@farlep.net

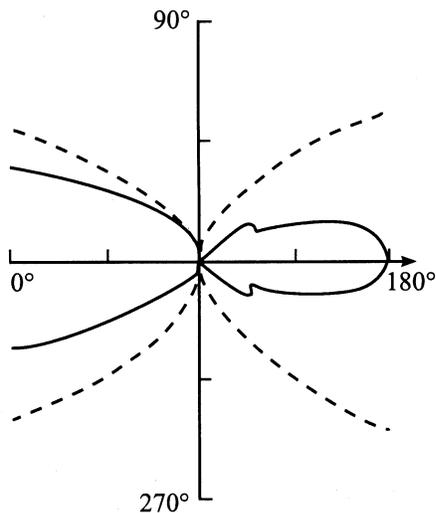


Рис. 1. Индикатрисы рассеяния нелегированного (штриховая линия) и сильно легированного индием (сплошная линия) кристаллов селенида цинка.

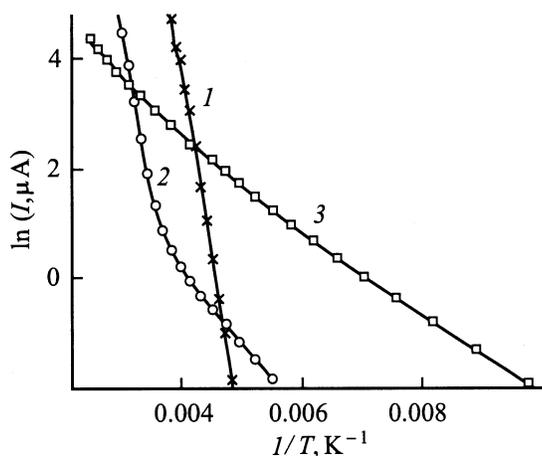


Рис. 2. Температурная зависимость темнового тока кристаллов ZnSe:Se (1), (ZnSe:In):Se (2) и [(ZnSe:In):Zn]:Se (3).

ным благодаря легированию кристаллов в процессе выращивания.

При последующем отжиге кристаллов ZnSe:In в расплаве цинка, когда растворимость индия в кристаллах снижается, происходит выход части атомов индия из узлов цинка в междоузлия. Об этом свидетельствует анализ спектров поглощения кристаллов ZnSe:In до и после их отжига в цинке [1]. Процесс выхода атомов индия из междоузлия кристаллической решетки сопровождается образованием ассоциативных макродефектов. Для оценки размера макродефектов проводилось измерение индикатрисы рассеяния света, не поглощающегося в кристаллах. В качестве источника света использовался полупроводниковый лазер, излучающий на длине волны 660 нм. На рис. 1 приведены индикатрисы рассеяния для нелегированного и сильно легированного индием кристаллов селенида цинка. Видно, что индикатриса

рассеяния сильно легированного кристалла характеризуется выраженной асимметрией вперед (в направлении распространения луча) и имеет два слабо выраженных максимума у основания правой части диаграммы. Это позволяет заключить, что в данном случае имеет место рассеяние Ми на частицах, размер которых больше λ . Следует также отметить, что рассеивающие дефекты находятся в хорошо проводящей среде с большой диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 8.1$. Это приводит к повышению удельного веса отраженной составляющей светового излучения (левая часть диаграммы).

Как отмечалось ранее [1], образование макродефектов индия приводит к снижению подвижности электронов в кристаллах (ZnSe:In):Zn. В дополнение к этому, кристаллы (ZnSe:In):Zn имеют серый оттенок, что снижает их оптическое пропускание. Проводимость кристаллов ZnSe:In после отжига в расплаве цинка характеризуется единственной энергией активации $E_a = 0.02$ эВ, соответствующей мелким донорам In_{Zn}^+ .

4. Характеристики кристаллов с дырочной проводимостью

Установлено, что в результате отжига кристаллов ZnSe, ZnSe:In и (ZnSe:In):Zn в парах селена происходит инверсия типа проводимости. Наиболее оптимальным оказался отжиг кристаллов в течение 5 ч. В таблице представлены характеристики исследуемых кристаллов, отожженных в селене. Следует отметить, что контрольные отжижки кристаллов в вакууме или парах цинка не приводят к инверсии типа проводимости. В частности, отжиг кристаллов (ZnSe:In):Zn в вакууме (5ч, 900°C) приводит к увеличению удельного сопротивления кристаллов от 0.2 до 8 Ом·см. Аналогичный отжиг в парах цинка приводит к снижению удельного сопротивления от 0.3 до 0.2 Ом·см.

С целью определения природы центров, ответственных за дырочную проводимость в исследуемых кристаллах, проводились исследования температурной зависимости темнового тока $I(T)$ (рис. 2). Дырочная проводимость ZnSe:Se характеризуется энергией активации 0.43 эВ (рис. 2, кривая 1). Это значение, по данным [4], соответствует энергии активации центра $(V_{\text{Zn}}V_{\text{Se}})^-$, в состав которого входит двухзарядная вакансия цинка. Эти же дефекты обнаруживаются в кристаллах (ZnSe:In):Se. Однако в низкотем-

Электрофизические характеристики кристаллов ZnSe с дырочной проводимостью

Тип кристалла	ρ , Ом·см	μ , $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ [3]	p , см^{-3}	E_a , эВ
ZnSe:Se	$3 \cdot 10^6$	25	$5 \cdot 10^{10}$	0.43
(ZnSe:In):Se	$1 \cdot 10^{10}$	25	$1 \cdot 10^{10}$	0.12, 0.43
[(ZnSe:In):Zn]:Se	$4 \cdot 10^5$	25	$3 \cdot 11^{11}$	0.08, 0.12

Примечание. p — концентрация дырок, μ — подвижность дырок.

пературной области дырочная проводимость кристаллов $(\text{ZnSe}:\text{In}):\text{Se}$ характеризуется энергией активации 0.12 эВ (рис. 2, кривая 2). Согласно [5], энергия активации $E_a = 0.12 \text{ эВ}$ соответствует нейтральным ассоциативным дефектам $(V_{\text{Zn}}V_{\text{Se}})^*$. Установлено, что указанные дефекты присутствуют и в кристаллах $[(\text{ZnSe}:\text{In}):\text{Zn}]:\text{Se}$. Вместе с тем дырочная проводимость этих кристаллов в низкотемпературной области контролируется акцепторами с энергией активации $E_a = 0.08 \text{ эВ}$ (рис. 2, кривая 3). Столь мелкие акцепторные уровни в кристаллах $p\text{-ZnSe}$ мы наблюдаем впервые. Учитывая амфотерные свойства индия, можно предположить, что такими акцепторами являются атомы примеси, локализованные в подрешетке селена. В пользу этого предположения свидетельствуют следующие факты.

1) При отжиге в атмосфере селена повышается концентрация вакансий цинка и снижается концентрация вакансий селена. В этих условиях процесс замещения вакансий селена может происходить по схеме $V_{\text{Se}} + \text{In} \rightarrow \text{In}_{\text{Se}}$. Этот процесс происходит одновременно по всему объему кристалла, так как примесь индия вводилась в кристаллы в процессе их выращивания.

2) В условиях отжига образцов в парах селена повышается растворимость индия в кристаллах. Это подтверждается увеличением прозрачности кристаллов $(\text{ZnSe}:\text{In}):\text{Zn}$ после их отжига в селене.

Для изучения однородности физических свойств кристаллов $[(\text{ZnSe}:\text{In}):\text{Zn}]:\text{Se}$ производилась шлифовка одной из граней на малый угол (5°). Это позволило измерить спектры фотолюминесценции на различных расстояниях от поверхности образца. Полученные спектры оказались идентичными. Определялось также удельное сопротивление кристаллов при последовательной шлифовке одной из граней на определенную толщину. Эти результаты также подтверждают электрическую однородность кристаллов. Таким образом, можно утверждать, что наличие избыточного индия в межузельном пространстве кристаллов $(\text{ZnSe}:\text{In}):\text{Zn}$ является основной причиной образования мелких акцепторных центров In_{Se} в процессе отжига кристаллов в селене. Эти центры наряду с вакансиями цинка обуславливают дырочную проводимость кристаллов $[(\text{ZnSe}:\text{In}):\text{Zn}]:\text{Se}$.

Отсутствие мелких акцепторных уровней 0.08 эВ в кристаллах $(\text{ZnSe}:\text{In}):\text{Se}$ свидетельствует о том, что источником эффективной диффузии индия в подрешетку селена являются макродефекты индия, а не точечные межузельные центры In_i^{3+} .

5. Заключение

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы.

1) Установлено, что при отжиге в парах селена происходит инверсия типа проводимости исследуемых кристаллов.

2) Дырочная проводимость кристаллов ZnSe , $\text{ZnSe}:\text{In}$ контролируется вакансиями цинка, входящими в состав ассоциативных дефектов типа $(V_{\text{Zn}}V_{\text{Se}})^*$ и $(V_{\text{Zn}}V_{\text{Se}})^-$.

3) Низкотемпературная проводимость кристаллов $[(\text{ZnSe}:\text{In}):\text{Zn}]:\text{Se}$ обусловлена мелкими акцепторными центрами In_{Se} , равномерно распределенными в объеме кристаллов. Образование таких центров связывается с присутствием в кристаллах $(\text{ZnSe}:\text{In}):\text{Zn}$ макродефектов индия, расположенных в междоузлиях кристаллической решетки.

Список литературы

- [1] Ю.В. Ваксман, Ю.А. Ницук, Ю.Н. Пуртов, П.В. Шапкин. ФТП, **35** (8), 920 (2001).
- [2] Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin. J. Cryst. Growth, **197**, 449 (1999).
- [3] Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич. *Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка* (Кишинев, Штиинца, 1980).
- [4] V.V. Serdyuk, N.N. Korneva, Yu.F. Vaksman. Phys. St. Sol. (a), **91**, 173 (1985).
- [5] А.Н. Краснов, Ю.Ф. Ваксман, Ю.Н. Пуртов. Письма ЖТФ, **18**(12), 1 (1992).

Редактор Л.В. Шаронова

The inverse of conductivity type in ZnSe single crystals prepared by the free growth

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

Mechnikov National University,
65026 Odessa, Ukraine
* Lebedev Physical Institute,
Russian Academy of Sciences,
117924 Moscow, Russia

Abstract The $\text{ZnSe}:\text{In}$ and $(\text{ZnSe}:\text{In}):\text{Zn}$ single crystals obtained by the free growth have been investigated. The inverse of conductivity type is reached by annealing the crystals in an atmosphere of selenium saturated vapours. A hole conductivity in $(\text{ZnSe}:\text{In}):\text{Zn}$ crystals that earlier possessed a high n -type conductivity ($3\text{--}5 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) is first achieved. The nature of donor and acceptor centers responsible for the conductance of investigated crystals is identified.