

©1994 г.

ТИП ПРОВОДИМОСТИ И ГЛУБОКИЕ ЦЕНТРЫ ЗАХВАТА В КРИСТАЛЛАХ ZnS_xSe_{1-x}

А.В.Коваленко, Н.Д.Борисенко

Днепропетровский государственный университет, 320625, Днепропетровск,
Украина

(Получена 30 сентября 1993 г. Принята к печати 1 ноября 1993 г.)

Статистический анализ кривых ТСЛ, ТСП и ТСЭ в монокристаллах ZnS_xSe_{1-x} позволил выявить 5 донорных и 5 акцепторных глубоких уровней захвата носителей заряда. Хотя для данного соединения характерен n -тип проводимости, с изменением параметра x происходит изменение набора донорных и акцепторных уровней (что в конечном итоге приводит к появлению p -типа проводимости) в диапазоне $0 \leq x \leq 0.4$. Этот факт подтверждается также изменением знаков фотоэдс и эдс Холла. Показано, что тип проводимости кристаллов $ZnSe$ определяется отклонением от стехиометрии. Так, отжиг образцов $ZnSe$ в расплаве Se при $T = (500-900)^\circ C$ в течение 5 ч стабилизирует в них p -тип проводимости, а отжиг в расплаве Zn при тех же условиях обуславливает n -тип проводимости.

Широкозонные монокристаллы ZnS_xSe_{1-x} привлекают внимание большими возможностями практического применения в различных оптоэлектронных приборах. Температурная и радиационная стойкость этих монокристаллов хорошо известна, а варьирование состава (параметр x) предполагает перестройку спектральных характеристик приборов в широком диапазоне рабочих частот. Перспективы создания гомо- и гетеропереходов на базе соединений ZnS_xSe_{1-x} , являющихся основной для получения светодиодов, инжекционных лазеров, фотоприемников, просматриваются в том, что хотя для данного соединения в большей степени характерен n -тип проводимости, тем не менее p -тип проводимости в кристаллах $ZnSe$ исследовался во многих работах, например в [1,2], а о получении кристаллов ZnS с p -типом проводимости сообщалось в работах [3,4]. В связи с этим особую актуальность приобретает разработка эффективных методов контроля за энергетическим положением и природой глубоких центров захвата носителей заряда в таких биполярных полупроводниках. В высокоомных материалах для этих целей обычно используются методы ТСЛ и термостимулированной проводимости (ТСП), а также метод термостимулированной эдс (ТСЭ). Так как последний обладает повышенной разрешающей способностью, остановимся на нем более подробно.

При облучении сильно поглощаемым монохроматическим ($\lambda_{\max} = 313 \text{ нм}$) светом одной из широких боковых граней монокристалла $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$, представляющего собой пластину с размерами $7 \times 5 \times 1 \text{ мм}$, через полупрозрачный индиевый электрод при $T = 77 \text{ К}$, между его боковыми гранями возникает фотоэдс ($\Phi Э$). При прекращении облучения $\Phi Э$ быстро падает до нуля. Если, спустя определенное время изотермической паузы (20 мин), начать равномерный нагрев образца, то на его боковых электродах возникает ТСЭ, совпадающая со знаком $\Phi Э$ и последующей ТСЭ. Это свидетельствует о том, что наблюдаемый эффект не связан с процессами деполяризации неоднородностями образца, а обусловлен неравномерным поглощением света и, следовательно, наличием градиента заполнения ловушек, замороженного при низкой температуре. Освобождение носителей заряда с ловушек при нагреве и является причиной возникновения ТСЭ. При наличии в образце ловушек одного типа знак ТСЭ сохраняется, последовательное опустошение ловушек разного типа с существенно разными глубинами залегания обуславливает изменение знака ТСЭ, а величина ТСЭ в экстремумах определяется количеством освобождаемых носителей. Так как метод связан лишь с градиентом неравновесных носителей заряда, температурная зависимость концентрации равновесных носителей не снижает степени разрешения экстремумов по энергии.

Расшифровка кривых ТСЭ усложняется, если локальные центры разных типов имеют близкие глубины залегания и пики ТСЭ от разных центров начинают накладываться друг на друга. В этом случае информационное значение экстремумов на кривой ТСЭ нужно уточнять на основе статистического анализа, в котором могут учитываться и другие данные, в том числе и измерения ТСЛ и ТСП.

Как видно из данных, представленных на рис. 1, метод ТСЭ действительно обладает повышенной разрешающей способностью по

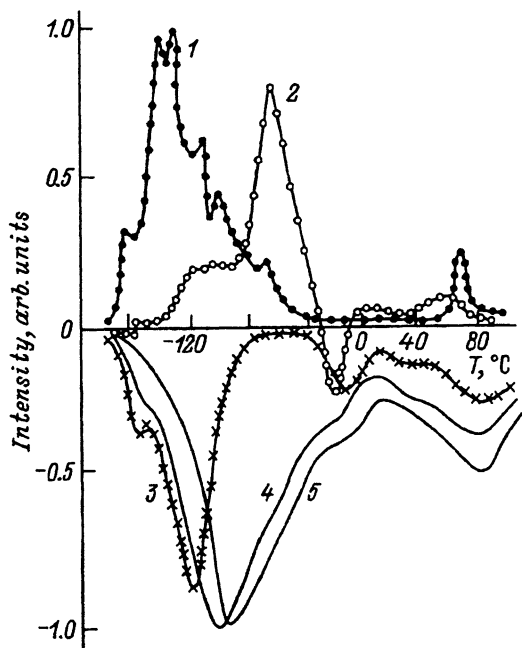


Рис. 1. Температурные зависимости ТСЭ (1-3), ТСП (4) и ТСЛ (5) в кристаллах ZnSe (1), $\text{ZnS}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$ (2) и ZnS (3-5).

сравнению с методами ТСЛ и ТСП. Уменьшение скорости нагрева приводит к смещению экстремумов ТСЭ в низкотемпературную область. Глубину залегания локальных центров по методу ТСЭ, как показал проведенный анализ, можно считать по положению экстремумов в соответствии с соотношением

$$\Delta E = k[T_1 T_2 / (T_1 - T_2)] \ln(b_1 T_2 / b_2 T_1), \quad (1)$$

где T_1, T_2 — значения температуры для экстремума ТСЭ при разных скоростях нагрева b_1 и b_2 , которые в нашем случае составляли 0.28 и 0.096 град/с соответственно. Вывод соотношения (1) сделан в квазиравновесном приближении (скорость опустошения центра захвата при нагреве образца мала по сравнению со скоростью растекания носителей заряда в его объеме) при определенных условиях. Основные среди них — слабая зависимость подвижности носителей заряда от температуры, линейная скорость нагрева, наличие одного центра захвата.

При слабом различии в положении экстремумов ($T_1 \approx T_2$) расчет глубины залегания центра захвата можно провести по одному измерению, используя полуэмпирическое соотношение [5]

$$\Delta E = kT \ln(aT/L^2), \quad (2)$$

где T — температура экстремума ТСЭ, L — глубина проникновения возбуждающего света в образец, a — константа, связанная с частотным фактором и диэлектрическими характеристиками. Для ZnS соотношение (2) при $L \approx 10$ мкм можно привести к виду

$$\Delta E = 27.5kT. \quad (3)$$

Проведенный обобщенный анализ кривых ТСП, ТСЛ и ТСЕ позволил выделить ряд центров захвата носителей заряда в монокристаллах ZnS_xSe_{1-x} , глубины залегания которых приведены в таблице. По нашим данным, уровень $\Delta E = 0.28$ эВ связан с ионами Mn (при концентрации Mn $< 10^{-3}$ г/г этот экстремум исчезает), уровень с энергией активации $\Delta E = 0.63$ эВ связан с примесью кислорода (обработка в среде, содержащей O_2 , увеличивает этот экстремум). Из таблицы видно, что с изменением величины параметра x изменяется набор донорных и акцепторных уровней и происходит смена типа проводимости кристаллов ZnS_xSe_{1-x} с n - на p -тип в диапазоне состава $0 \leq x \leq 0.4$. На это указывает смена знака ТСЭ (рис. 1), а также разные знаки сигналов ФЭ в кристаллах ZnS и ZnSe (рис. 2). Однако, проведя статистические исследования различных самоактивированных кристаллов,

Сведения о глубинах залегания центров захвата носителей заряда в монокристаллах ZnS_xSe_{1-x}

Кристалл, тип проводимости	Глубина залегания донорных уровней, эВ				Глубина залегания акцепторных уровней, эВ			
ZnS, n -тип	0.26,	0.36,	0.63,	0.72, 0.83				
ZnS _{0.4} Se _{0.6} , p -тип	0.26,	0.36,	0.63,		0.41,	0.51,	0.8,	0.72
ZnSe, p -тип	0.26,	0.36			0.31,	0.33,	0.41,	0.51, 0.8

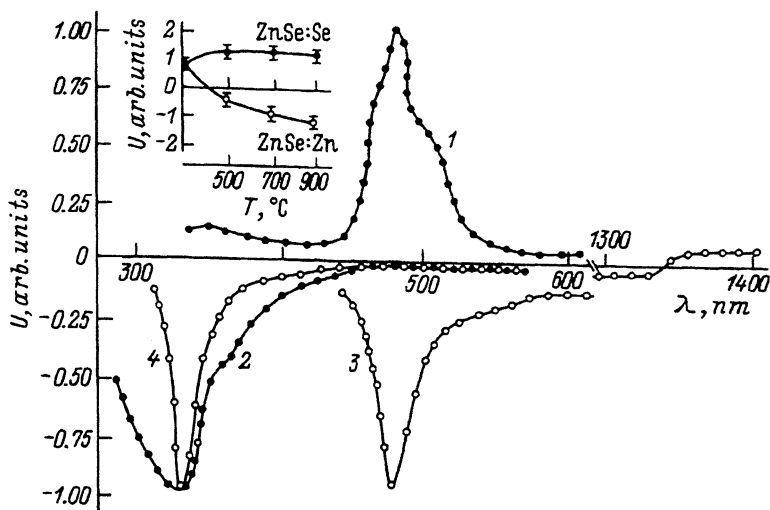


Рис. 2. Спектральные зависимости ФЭ (1,2) и эдс Холла (3,4) в кристаллах ZnSe (1,3) и ZnS (2,4). На вставке — зависимость темновой эдс Холла в кристаллах ZnSe от температуры отжига в расплавах компонент, $T = 300^\circ\text{C}$.

мы обнаружили, что кристаллы $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ с параметром $0 \leq x \leq 0.4$ могут обладать как n - так и p -типом проводимости, знак ФЭ при этом изменяется, а для некоторых образцов он зависит от спектрального состава возбуждающего света, что отмечалось в [6]. Сказанное подтверждается и исследованием спектральной зависимости эдс Холла в кристаллах ZnS и ZnSe (рис. 2).

Для стабилизации p -типа проводимости кристаллов ZnSe они могут быть легированы такими признанными для ZnSe акцепторными примесями как Li, P, Cu, Na, N [7,8]. В этом случае особое внимание следует уделить чистоте источников. Кроме того, необходимо учитывать и другие факторы, мешающие проявлению электрической активности примесей. Среди них — низкая растворимость некоторых активаторов (N), вероятность их перераспределения между донорными и акцепторными состояниями, а также уменьшение электрического проявления активаторов за счет образования комплексов со случайными примесями и дефектами (Li). Сложности изменения типа проводимости кристаллов путем легирования соответствующими примесями объясняются и явлением электрической самокомпенсации, характерным для соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Поэтому весьма перспективным способом влияния на тип проводимости ZnSe может быть изменение его стехиометрии. Для проверки этого способа методом регистрации эдс Холла была исследована темновая проводимость кристаллов ZnSe, отожженных в расплаве Zn или Se (см. вставку на рис. 2). Отжиг осуществляется в запаянных кварцевых ампулах, вакуумированных до начального давления $1.3 \cdot 10^{-3}$ Па при различных температурах в течение 5 ч. Монокристаллы ZnSe, обработанные в расплаве Zn, обладали n -типом проводимости, при этом их удельное сопротивление резко уменьшалось до $1 \div 10$ Ом·см, в то время как образцы, обработанные в расплаве Se, сохраняли проводимость p -типа, оставаясь при этом высокоомными с удельным сопротивлением $10^{11} \div 10^{12}$ Ом·см. Очевидно, что для дости-

жения устойчивости p -типа проводимости кристаллов ZnSe можно использовать оба способа параллельно, т.е. осуществлять легирование кристаллов акцепторными примесями при одновременном контроле за стехиометрией состава.

Список литературы

- [1] G.F. Neumark. J. Appl. Phys., **65**, 4859 (1989).
- [2] J. Nishizawa. R. Suzuki, Y. Okuno. J. Appl. Phys., **59**, 2256 (1986).
- [3] А.Н.. Георгобиани, В.И. Стеблин. Тр. Физ. Ин-та им. Лебедева П.Н. АН СССР, **50**, 27 (1970).
- [4] А.Н. Георгобиани, М.Б. Котляревский. В кн.: Проблемы физики соединений $A^{II}B^{VI}$, **1**, 321. Вильнюс (1972).
- [5] Н.Д. Борисенко, Ф.Ф. Коджеспиров, С.Н. Писанко, Е.И. Ярошенко. ФТП, **7**, 397 (1973).
- [6] Н.Д. Борисенко, А.В. Коваленко, А.С. Кушнир, А.Я. Якунин. ФТП, **15**, 194 (1981).
- [7] M. Umar-Syed, P. Lilley. J. Cryst. Growth, **88** (1988).
- [8] J. Gutowski, N. Presser, G. Kudlek. Phys. St. Sol. (a), **120**, 11 (1990).

Редактор Т.А. Полянская
