

УДК 621.315.592

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

\*Одесский национальный университет им.И.И.Мечникова

\*\*Физический институт им.П.Н.Лебедева, РАН

## **МЕХАНИЗМЫ РАССЕЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В КРИСТАЛЛАХ СЕЛЕНИДА ЦИНКА, ЛЕГИРОВАННЫХ ИНДИЕМ**

Рекомендовано до друку науковим семінаром  
кафедри експериментальної фізики ОНУ 30.08.2000

Досліджено температурну залежність с.р.с. Холла в кристалах ZnSe:In+Zn. Розраховано концентрацію електронів та їх рухомість в інтервалі температур 120÷400 К. Виявлено зменшення енергії активації донорів  $\text{In}_{\text{Zn}}^+$  від 26 меВ ( в кристалах ZnSe:In ) до 11 меВ ( в кристалах ZnSe:In+Zn), обумовлене екрануванням іонів донорних домішок вільними електронами. Встановлено, що розсіяння електронів в досліджуваних кристалах спричиняється повздовжніми LO-фононами та макродефектами індію.

Исследована температурная зависимость э.д.с. Холла в кристаллах ZnSe:In+Zn. Рассчитаны концентрация электронов и их подвижность в интервале температур 120÷400 К. Обнаружено уменьшение энергии активации доноров  $\text{In}_{\text{Zn}}^+$  от 26 мэВ ( в кристаллах ZnSe:In ) до 11 мэВ ( в кристаллах ZnSe:In+Zn), обусловленное экранированием ионов донорных примесей свободными электронами. Показано, что рассеяние электронов в исследуемых кристаллах обусловлено продольными LO-фононами и макродефектами индия.

The temperature dependence of the Hall electromotive force in ZnSe:In+Zn crystals is investigated. Are calculated an electron concentration and their mobility in temperature range 120÷400 K. The decrease of an activation energy of the donors  $\text{In}_{\text{Zn}}^+$  from 26 meV ( in ZnSe:In crystals ) to 11meV (in ZnSe:In+Zn crystals) stipulated by screening of ions of donor impurities by free electrons is revealed. Is exhibited that longitudinal LO-phonons and macrodefects of indium stipulate the scattering of electrons in investigated crystals.

**Введение.** Селенид цинка является широкозонным полупроводником группы  $\text{A}_2\text{B}_6$ , обладающим высокой эффективностью излучения в видимой области спектра. В последние годы наиболее перспективным становится применение этого материала в качестве основы для формирования светодиодов и лазеров, излучающих в синеголубой области спектра. В этой связи актуальным является совершенствование методики получения, а также исследование электрофизических и оптических свойств монокристаллов селенида цинка, обладающих низким удельным сопротивлением. Разработанные ранее методы выращивания кристаллов группы  $\text{A}_2\text{B}_6$  [1] и, в частности, селенида цинка [2] из паровой фазы, исключаяющие их контакт со стенками ростовой камеры, позволяют получать кристаллы со средней плотностью дислокаций на поверхности (100) меньшей  $10^4 \text{ см}^{-2}$ . Легирование кристаллов индием в процессе выращивания позволило снизить их удельное сопротивление от  $10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{см}$  (для нелегированных кристаллов) до  $10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  (при концентрации индия, равной  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ ). Дальнейшее снижение удельного сопротивления до  $1\div 0.2 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  возможно в результате отжига кристаллов ZnSe:In в расплаве высокочистого цинка. Люминесцентные и электрофизические свойства кристаллов ZnSe:In и ZnSe:In+Zn ранее описаны нами в [3]. В настоящей работе представлены результаты исследования эффекта Холла в низкоомных кристаллах ZnSe:In+Zn (удельное сопротивление  $0.3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) в интервале температур 120÷400 К. Эти исследования направлены на выяснение механизмов рассеивания электронов, определяющих величину и характер температурной зависимости подвижности основных носителей тока в низкоомных кристаллах ZnSe:In+Zn.

**1. Методика эксперимента.** Монокристаллы ZnSe:In выращивались в Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН методом свободного роста [2]. В процессе выращивания осуществлялось легирование кристаллов индием [4]. В качестве легирующего материала использовался  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Рост кристаллов осуществлялся в печи с вертикальным градиентом в двух кристаллографических направлениях: (111) и (100). Температура около подложки составляла  $1500 \div 1550$  К, а полное давление паров — около 100 кПа. Концентрация индия определялась посредством масс спектрометрии и в исследуемых кристаллах составляла  $3 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Отжиг кристаллов в расплаве цинка осуществлялся в предварительно откаченных и эвакуированных кварцевых ампулах при температуре  $1200 \div 1250$  К в течение  $50 \div 100$  часов. При этом для исключения экстракции индия из кристаллов, в расплав цинка добавлялось некоторое количество индия.

Исследование эффекта Холла в области температур  $120 \div 400$  К осуществлялось при помощи специальной камеры, позволяющей поддерживать необходимый температурный режим. Кристаллы, используемые для измерений э.д.с. Холла, вырезались в форме параллелепипеда, у которого отношение длины к ширине было не меньше 5. Величина индукции магнитного поля составляла 0.8 Тл, что соответствует условию слабого магнитного поля. Формирование электрических контактов осуществлялось путем кратковременного травления кристаллов в кипящей соляной кислоте, нанесения индия и термообработки при температуре около 600 К. Омичность контактов проверялась измерениями вольт-амперной характеристики.

**2. Результаты и их обсуждение.** Измерения э.д.с. Холла при различных температурах позволили определить температурную зависимость концентрации ( $n$ ) и холловской подвижности ( $\mu_H$ ) носителей тока в низкоомных кристаллах ZnSe:In+Zn. Знак э.д.с. Холла указывал на электронную проводимость исследуемых кристаллов. Как видно из рис. 1, зависимость  $\ln(n)$  спрямляется в координатах  $\ln(n)$ ,  $1/T$ .

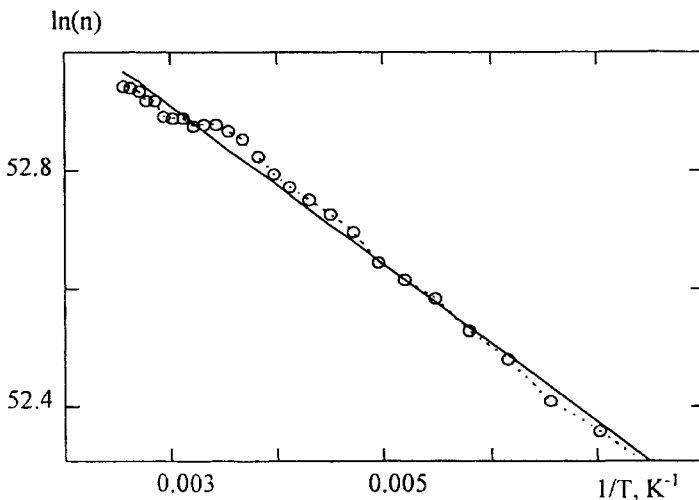


Рис. 1. Температурная зависимость концентрации электронов (см<sup>-3</sup>), полученная экспериментально (точки) и её линейная интерполяция (сплошная линия).

Это позволило рассчитать энергию активации доноров индия равную 11 мэВ. Следует отметить, что исследования температурных зависимостей электропроводности кристаллов ZnSe:In позволяют определить величину энергии активации доноров, равную 26 мэВ. Как показано в [3], концентрация электронов в кристаллах

ZnSe:In+Zn на три порядка выше по сравнению с не отожженными в цинке кристаллами ZnSe:In. Например, при 300 К она составляет  $1 \cdot 10^{17}$  и  $4 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup> в кристаллах ZnSe:In+Zn и ZnSe:In, соответственно. Повышение концентрации свободных электронов в кристаллах ZnSe:In+Zn обусловлено уменьшением концентрации вакансий цинка, компенсирующих электронную проводимость кристаллов. Увеличение концентрации электронов в ZnSe:In+Zn приводит к экранированию ионов донорной примеси  $\text{In}_{\text{Zn}}^+$  свободными зарядами, что обуславливает наблюдаемое уменьшение энергии активации доноров до 11 мэВ.

Расчет холловской подвижности ( $\mu_x = R_x \sigma$ ) в ZnSe:In+Zn при различных температурах указывает на то, что произведение  $R_x \sigma$  ( $R_x$ -постоянная Холла;  $\sigma$ -удельная проводимость) монотонно уменьшается от 500 до 180 см<sup>2</sup>/(В·с) при повышении температуры от 120 до 400 К (рис.2, кривая 1).

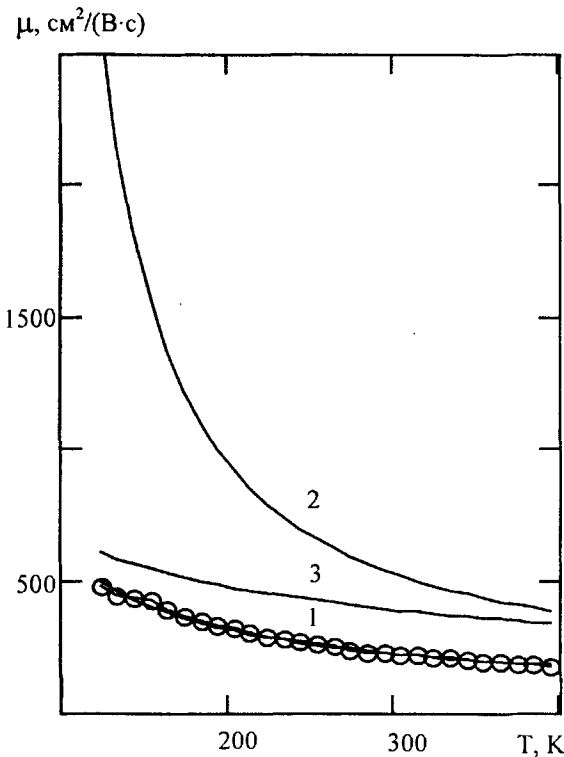


Рис.2. Температурная зависимость подвижности электронов:  $\mu$  (кривая 1),  $\mu_{LO}$  (кривая 2),  $\mu_s$  (кривая 3) в монокристаллах ZnSe:In+Zn. Точками обозначена зависимость  $\mu_x(T)$

Для описания температурных зависимостей холловской подвижности нами были рассмотрены следующие механизмы рассеяния электронов: рассеяние на продольных оптических фононах; на ионах примесей; на нейтральных примесях; макродефектах. С этой целью использовались соотношения для подвижности электронов, ограниченной определенными механизмами рассеяния, рассмотренные ранее [5] для кристаллов селенида цинка, легированных примесями олова и свинца. В результате проведенных расчетов установлено, что экспериментально установленная зависимость  $\mu_x(T)$  удовлетворительно описывается с учетом двух механизмов рассеяния

электронов: рассеяния на продольных оптических фононах (LO-фононах) и макродефектах, образованных примесями индия. В этом случае величина подвижности рассчитывалась по аддитивному закону сложения:

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

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 ( $\mu_x$ ) и дрейфовой подвижности ( $\mu$ ) электронов.

Подвижность электронов, ограниченная процессами рассеяния на оптических фононах, согласно [6], описывается соотношением

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

где:  $\alpha$ -постоянная электрон-фононного взаимодействия;  $\omega_0$ -частота LO-фонона;  $m_n^*$ -

эффективная масса электрона;  $m_p$ -масса полярона;  $\chi_0 = \frac{\hbar\omega_0}{kT}$ ;  $\left( \frac{m_n^*}{m_p} \right)^{3/2} G(\chi_0)$  -

функция, рассчитанная [6] для ZnSe, изменяющаяся от 1.1 до 1.3 в исследуемом интервале температур. С учетом численных значений этих величин для кристаллов ZnSe, соотношение (2) примет вид:

$$\mu_{LO} = 12.9\sqrt{T} \left[ \exp\left(\frac{364}{T}\right) - 1 \right]. \quad (3)$$

Величина подвижности  $\mu_{LO}$  в уравнении (3) имеет размерность  $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ .

Подвижность носителей тока, ограниченная рассеянием на макродефектах индия рассчитывалась из соотношения:

$$\mu_s = e \left[ NS(2\pi m_n^* kT)^{3/2} \right]^{-1}, \quad (4)$$

где: N,S-концентрация и эффективная площадь сечения рассеяния макродефектов. Величина произведения N·S, при которой рассчитанная с учетом уравнений (1), (3), (4) функция  $\mu(T)$  и полученная экспериментально зависимость  $\mu_x(T)$  совпадают (рис.2), составляла  $1.1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ .

Анализ влияния различных механизмов рассеяния электронов указывает на то, что характер температурной зависимости  $\mu_x(T)$  определяется взаимодействием электронов с LO-фононами (рис.2, кривая 2). В то же время, учет рассеяния электронов на макродефектах индия позволяет объяснить относительно низкую величину их подвижности в исследуемых кристаллах (рис.2, кривая 3). Для сравнения отметим, что при 300 К подвижность электронов в кристаллах ZnSe:Zn и ZnSe:In+Zn составляет соответственно 500 [5] и 210  $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ .

Исследуемые кристаллы при 300 К обладали достаточно яркой фотолюминесценцией в оранжево-красной области спектра. Эта люминесценция связывается с присутствием в кристаллах ассоциативных дефектов  $(V_{Zn}In_{Zn})^-$ , в состав которых входят двухзарядная вакансия катиона  $(V_{Zn})^{-2}$  и однозарядный ион донора  $In_{Zn}^+$  [3]. Наличие люминесцентного свечения в видимой области спектра при возбуждении кристаллов из области собственного поглощения полупроводника (на длине волны 440÷460 нм) позволило наблюдать исследуемые кристаллы при помощи люминесцентного микроскопа типа ЛЮАМ. Эти наблюдения подтверждают присутствие макродефектов индия в кристаллах ZnSe:In+Zn. При увеличении в 1500 раз в объеме люминесцирующих кристаллов наблюдались темные точки, размер которых составлял  $d \approx 1 \div 10$  мкм. До отжига в цинке свечение кристаллов ZnSe:In было однородным. При наблюдении в проходящем свете становится заметным уменьшение прозрачности кристаллов ZnSe:In+Zn по сравнению с не отожженными образцами ZnSe:In. В кристаллах ZnSe:In+Zn, содержащих  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  индия, образование макродефектов проявлялось еще сильнее. Наблюдение таких кристаллов в проходящем свете указывало на существенное снижение их оптической прозрачности. В то же время, кристаллы ZnSe:In, содержащие  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  индия, сохраняли свою прозрачность после их отжига в расплаве цинка.

Приведенные результаты позволяют заключить, что образование макродефек-

тов в ZnSe:In+Zn связано с уменьшением растворимости индия в кристаллах, происходящем в процессе их отжига в расплаве цинка при температуре меньшей температуры роста на 250÷300 К. Принимая сечение рассеяния макродефектов круговым с диаметром  $d$  и учитывая полученное значение величины  $N \cdot S$ , оценим их концентрацию равной  $10^{13} \text{ см}^{-3}$ .

**Заключение.** Проведенные исследования эффекта Холла в низкоомных монокристаллах ZnSe:In+Zn в области температур 120÷400 К позволяют сделать следующие выводы.

1. Отжиг кристаллов в расплаве цинка приводит к росту концентрации свободных электронов, что обуславливает уменьшение энергии активации доноров индия от 26 мэВ (в кристаллах ZnSe:In) до 11 мэВ (в кристаллах ZnSe:In+Zn).

2. Подвижность электронов в кристаллах ZnSe:In+Zn определяется двумя механизмами рассеяния: рассеянием на ЛО-фононах и макродефектах индия.

3. Рассеяние электронов на макродефектах индия, образующихся в результате отжига кристаллов ZnSe:In в расплаве цинка, снижает величину холловской подвижности и не оказывает существенного влияния на характер её температурной зависимости.

1. Korostelin Yu.V., Kozlovsky V.I., Shapkin P.V. Vapour growth of II-VI solid solution single crystals // J.Cryst.Growth.- 1996.- V.159.- P.181-185.

2. Korostelin Yu.V., Kozlovsky V.I., Nasibov A.S., Shapkin P.V. Vapour growth and characterisation of bulk ZnSe single crystals // J.Cryst.Growth.- 1996.- V.161.- P.51-59.

3. Ваксман Ю.Ф., Игнатенко С.А., Пуртов Ю.Н., Шапкин П.В. Люминесценция и электропроводность монокристаллов ZnSe:In // Фотоэлектроника.- 1999.- №8.- С.77-79.

4. Korostelin Yu.V., Kozlovsky V.I., Nasibov A.S., Shapkin P.V. Vapour growth and doping of ZnSe single crystals // J.Cryst.Growth.- 1999.- V.197.- P.449-454.

5. Недеогло Д.Д., Симашкевич А.В. Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка.- Кишинёв: Штиинца, 1984.- 150с.

6. Зубрицкий С.В., Ваксман Ю.Ф., Сердюк В.В. Электропроводность монокристаллов ZnSe, легированных оловом и свинцом // Фотоэлектроника.- 1991.- №4.- С.63-68.