

О ВОЗМОЖНОСТИ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ $ZnSe$
С ДЫРОЧНОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

Ю. В. Бочков, А. Д. Левит, Б. Н. Легонович,
Е. И. Панасик, Н. В. Сердюк

УДК 548.57

Методом пересублимации в потоке инертного газа были выращены кристаллы селенида цинка с дырочной проводимостью. По данным холловских измерений подвижность дырок при комнатной температуре составляла $15 - 20 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, а концентрация $-(0,5 - 8) \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$.

Широкозонные соединения A_{II}^{IV} ($E_g \gg 2,4 \text{ эВ}$) являются перспективными материалами для создания фотоэлектрических и светолукающих структур, применения в акустоэлектронике и лазерной технике /1/. Одной из основных проблем является управление величиной и типом проводимости, в особенности, получение материала с дырочной проводимостью. Известно, что при выращивании кристаллов широкозонных соединений A_{II}^{IV} основными традиционными методами получается высокоомный материал с электронным типом проводимости /2/.

Для реализации собственно-дефектной дырочной проводимости (СДП) в кристалле, в принципе, необходимо сверхстехиометрическое содержание металлоида. Одним из способов получения СДП в широкозонных кристаллах A_{II}^{IV} в настоящее время является обработка в паре металлоида /3/. Особый интерес представляет селенид цинка. Если для сульфидов минимально необходимое для перехода в область СДП давление пара металлоида при температурах обработки значительно превышает давление насыщенного пара серы /3/, то в случае селенида цинка это величины, по-видимому, одного порядка.

Авторы работы /4/ получали селенид цинка с СДП обработкой в парах селена в температурном интервале 1010 – 1255 К. Высоко-температурными холловскими измерениями была зафиксирована дырочная проводимость в образцах, полученных в широком интервале давлений селена. Аналогичные результаты получены в работе /5/. Исходные кристаллы n-типа проводимости нагревали в течение 24 часов при температуре 973 – 1173 К в атмосфере насыщенных паров селена и затем закачивали. Результаты /4,5/ соответствуют выводам /6/ о том, что существует широкая температурная область, в которой давление насыщенного пара селена превышает минимально необходимое давление металлоида для перехода селенида цинка к СДП. При этом с увеличением температуры минимально необходимая величина отношения P_{Se_2}/P_{Zn} уменьшается.

Целью настоящей работы явилось выяснение возможности получения СДП при выращивании кристаллов селенида цинка. Для ZnSe существует, по-видимому, определенный интервал температур (выше 1000 К), в котором получение материала с СДП возможно и при кристаллизации из паровой фазы со сверхстехиометрическим содержанием селена. Очевидно, величина отношения P_{Se_2}/P_{Zn} должна в этом случае с одной стороны превышать минимально необходимую для перехода в область СДП, и с другой – существенно не уменьшать скорости роста кристаллов.

Для выращивания кристаллов ZnSe нами был использован метод роста из паровой фазы посредством пересублимации в потоке инертного газа (аргона) /7/. Избыток селена в паровой фазе реализуется, по-видимому, следующим образом. Первоначально близкий к стехиометрии источник (поликристаллический ZnSe) в процессе пересублимации существенно меняет свой состав. Поскольку при температурах выше 1250 К парциальное давление цинка превышает давление селена в несколько раз /8/, источник в начале процесса обедняется цинком. На следующей стадии, создавая необходимое пересыщение понижением температуры зоны конденсации, можно выращивать кристаллы с достаточной скоростью в атмосфере с избыточным содержанием селена.

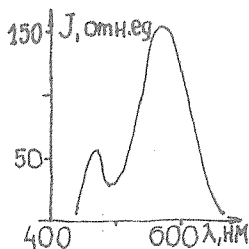
Аппарат для выращивания кристаллов был изготовлен из прозрачного кварцевого стекла. Рабочая зона представляла собой горизонтально расположенный цилиндр диаметром 40 мм и длиной 550 мм. Исходным материалом служил порошкообразный цинк селе-

нистый особой чистоты, соответствующий ЕЮ.035.011 ТУ. Загруженный аппарат несколько раз откачивался и промывался аргоном, а затем помещался в горизонтальную трехзонную печь. Точность регулирования температуры составляла $\pm 0,5$ К. Температура зоны источника составляла 1525 – 1535 К, зоны конденсации – 1410 – 1480 К. Расход аргона составлял 0,5 – 1 л/мин. Начальная скорость охлаждения аппарата вместе с печью составляла примерно 100 К/час, время охлаждения до комнатной температуры – 18 – 20 час.

В зоне конденсации в течение 5 часов вырастали светозеленые кристаллы селенида цинка длиной до 15 мм. Отношение длины к наибольшему поперечному размеру составляло примерно 8 – 10. Скорость роста кристаллов составляла таким образом не менее 2 – 3 мм/час.

На этих кристаллах были исследованы фотолуминесценция (ФЛ) при температуре жидкого азота, термоэдс (ТЭДС) и эффект Холла. По данным ТЭДС все кристаллы обладали дырочной проводимостью. Такие же результаты были получены при холловских измерениях, причем подвижность дырок составила 15 – 20 см²/В·с, а их концентрация $(0,5 - 8) \cdot 10^9$ см⁻³. Следует отметить, что аналогичные результаты были получены в [5] при обработке монокристаллов ZnSe в паре металлоида и последующей закалке до комнатной температуры.

Для возбуждения луминесценции использовалась ксеноновая лампа типа ДКСШ-1000, из спектра которой вырезалась область длин волн в районе 400 нм. При температуре жидкого азота кристаллы имели крайне слабую ФЛ, в спектре которой наблюдались две



Р и с. 1. Спектр ФЛ кристалла селенида цинка при температуре жидкого азота

полосы, 460 и 570 нм (рис. 1). Полоса 570 нм, так называемая самоактивированная люминесценция, обусловлена комплексным центром, в который входит донор и вакансия цинка /9/, а коротковолновая (460 нм) – рекомбинацией свободного электрона и локализованной дырки /10/.

Авторы выражают благодарность А. Н. Георгобяни за плодотворные обсуждения полученных результатов и В. П. Прохоровой за помощь в выращивании кристаллов.

Поступила в редакцию
18 февраля 1983 г.

Л и т е р а т у р а

1. А. Н. Георгобяни, УФН, 113, 129 (1974).
2. М. П. Кулаков, в сб. "Проблемы физики и технологии широкозонных полупроводников", изд. ЛИЯФ, Л., 1979 г., с. 48-70.
3. А. Н. Георгобяни, М. Б. Котляревский, там же, с. 71-88.
4. T. Nirk, M. Noges, J. Varvas, Phys. Stat. Sol. (a), 10, K27 (1972).
5. P. W. Yu, Y. S. Park, Appl. Phys. Lett., 22, 345 (1973).
6. A. Sakalas, Phys. Stat. Sol. (a), 27, 175 (1975).
7. Э. Калдис, в сб. "Рост кристаллов", "Мир", М., 1977 г., с. 122-127.
8. С. А. Медведев и др., Электр. техника, материалы, 11, 87 (1980).
9. M. Yamaguchi, A. Yamamoto, M. Kondo, J. Appl. Phys., 48, 196 (1977).
10. P. J. Dean, J. L. Merz, Phys. Rev., 178, 1310 (1969).