

©1995 г.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ n -ZnSe, ЛЕГИРОВАННЫХ ИТТЕРБИЕМ

Г.Н.Иванова, В.А.Касьян, Д.Д.Недеогло

Молдавский государственный университет,

277009, Кишинев, Молдова

(Получена 8 августа 1994 г. Принята к печати 21 сентября 1994 г.)

На основании комплексного исследования электрических и люминесцентных свойств кристаллов n -ZnSe, легированных редкоземельным элементом (Yb), впервые в полупроводниках $A^{II}B^{VI}$ обнаружен «эффект очистки» кристаллов от фоновых примесей. Показано, что в начальный момент легирования темпы снижения концентрации доноров и акцепторов сравнимы. Увеличение содержания Yb приводит к более эффективной очистке от донорной примеси, и степень компенсации донорной примеси увеличивается. Установлено, что легирование n -ZnSe иттербием увеличивает интенсивность экситонного излучения, что хорошо согласуется с результатами электрических измерений.

Известно, что легирование кристаллов соединений $A^{III}B^V$ редкоземельными элементами (РЗЭ) снижает содержание остаточных примесей и существенно изменяет их электрические параметры [1,2]. Имеет место «эффект очистки» кристаллов от неконтролируемой примеси. В то же время в литературе отсутствуют какие-либо сведения о влиянии РЗЭ на свойства полупроводников $A^{II}B^{VI}$ и, в частности, ZnSe.

В данной работе впервые приводятся результаты исследования электрических и люминесцентных свойств монокристаллов n -ZnSe, легированных иттербием (Yb). Легирование производилось в процессе отжига кристаллов при 950°C в течение 100 ч в расплаве Zn с добавкой Yb. Содержание Yb в расплаве варьировалось в пределах от 0.03 до 2 ат%.

Температурные зависимости коэффициента Холла R и электропроводности σ в интервале температур от 77 до 300 К приведены на рис. 1. Видно, что увеличение содержания Yb в расплаве Zn приводит к строго параллельному смещению кривых $R = f(10^3/T)$ в сторону больших значений R , т. е. к уменьшению концентрации электронов в исследуемых образцах.

Влияние Yb на величину и характер температурной зависимости электропроводности и подвижности электронов несколько иное. Вве-

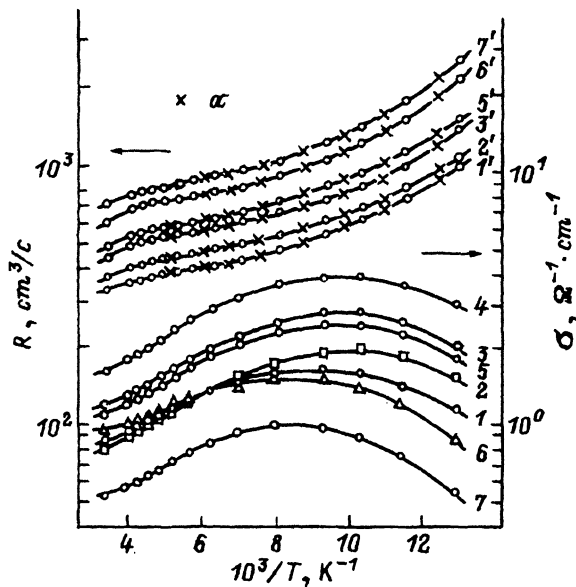


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента Холла и электропроводности кристаллов $n\text{-ZnSe:Zn:Yb}$. Содержание Yb в расплаве Zn, ат%: 1, 1' — 0; 2, 2' — 0.03; 3, 3' — 0.06; 4, 4' — 0.1; 5, 5' — 0.3; 6, 6' — 1.0; 7, 7' — 2.0. α — расчет коэффициента Холла по формуле (1).

дение в расплав цинка 0.03 ат% Yb приводит к смещению максимума зависимости $\sigma = f(10^3/T)$ в область более низких температур (рис. 1). При этом заметное увеличение σ в образце, легированном Yb, наблюдается лишь при $T < 110$ К. Увеличение содержания Yb до 0.1 ат% приводит к дальнейшему росту электропроводности с той разницей, что имеет место только лишь смещение зависимости $\sigma = f(10^3/T)$ в сторону больших значений σ . Положение максимума зависимости $\sigma = f(10^3/T)$ при этом не изменяется (температура максимума — 100 К). Дальнейшее увеличение содержания Yb в расплаве Zn до 0.3 ат%, а затем до 2 ат% заметно уменьшает σ во всем интервале температур. Максимум зависимости $\sigma = f(10^3/T)$ смещается при этом к высоким температурам. В образце с максимальным содержанием Yb значения σ во всей области температур оказываются ниже, чем в исходном образце, отожженном в чистом цинке.

Температурная зависимость холловской подвижности электронов $R\sigma$ приведена на рис. 2. Видно, что введение в расплав Zn незначительного количества Yb (0.03 ат%) приводит к заметному увеличению подвижности в основном при низких температурах. Увеличение содержания Yb до 0.06 ат% параллельно смещает зависимость $R\sigma = f(T)$ в сторону больших значений подвижности. Дальнейший рост количества Yb в расплаве Zn до 0.3 ат% и выше приводит к заметному, особенно в области низких температур, уменьшению подвижности электронов. В образце $n\text{-ZnSe}$, отожженном в расплаве Zn с добавкой 2 ат% Yb, вблизи температуры жидкого азота рост $R\sigma = f(T)$ с уменьшением температуры существенно замедляется.

Уменьшение концентрации электронов в исследуемых образцах $n = N_D - N_A$ при введении Yb в расплав Zn (рис. 1) происходит не за счет роста концентрации компенсирующих примесей N_A , а за счет уменьшения общей концентрации ионов примеси $N_i = N_D + N_A$. Концентрация доноров N_D , акцепторов N_A и энергия ионизации доноров

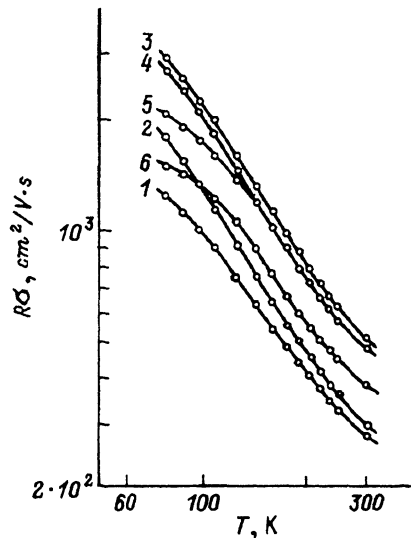


Рис. 2. Зависимость подвижности электронов от температуры в n -ZnSe:Zn:Yb. Содержание Yb в расплаве Zn, ат%: 1 — 0, 2 — 0.03, 3 — 0.06, 4 — 0.3, 5 — 1.0, 6 — 2.0.

E_D были определены из анализа температурной зависимости коэффициента Холла с помощью уравнения электронейтральности

$$\frac{n(N_A + n)}{N_D - N_A - n} = \frac{N_c}{g_0} \exp(E_D/kT) \quad (1)$$

где g_0 — фактор вырождения донорного состояния (в расчетах принималось $g_0 = 2$ для ZnSe), N_c — плотность состояний в зоне проводимости. Значения рассчитанных параметров для исследованных образцов приведены в таблице. Температурные зависимости коэффициента Холла, рассчитанные с использованием найденных значений N_D , N_A и E_D находятся в хорошем согласии с экспериментальными зависимостями $R(T)$ (рис. 1).

Зависимости концентрации примесей N_D , N_A и степени компенсации $K = N_A/N_D$ от содержания иттербия в расплаве Zn показаны на рис. 3. При изменении содержания Yb в расплаве Zn от 0.03 до 0.1 ат% уменьшение концентрации электронов в образцах сопровождается почти параллельным сдвигом кривых $\sigma = f(T)$ и $R\sigma = f(T)$ в сторону

№ образца	Концентрация Yb в расплаве Zn, ат%	n , 10^{15} см^{-3} ($T = 200 \text{ K}$)	N_D , 10^{16} см^{-3}	N_A , 10^{15} см^{-3}	E_D , мэВ	$K = N_A/N_D$
1	0	16.5	3.10	12.0	17.2	38.7
2	0.03	14.4	2.80	11.0	17.4	39.3
3	0.06	11.7	2.35	9.50	18.8	40.4
4	0.3	10.8	2.05	8.60	19.5	42.0
5	1.0	8.45	1.73	7.70	22.0	44.5
6	2.0	7.44	1.60	7.65	22.6	47.8

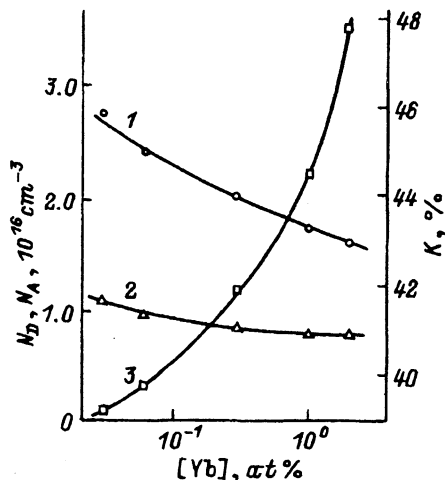


Рис. 3. Зависимости концентрации доноров N_D (1), акцепторов N_A (2) и степени компенсации $K = N_A/N_D$ (3) от содержания Yb в расплаве цинка.

бóльших значений σ и $R\sigma$. При этом положение максимума $\sigma = f(T)$ и наклон зависимости $R\sigma = f(T)$ не изменяются. Это имеет место, очевидно, при одновременном уменьшении N_D и N_A таким образом, что компенсация основной примеси изменяется слабо. Из рис. 3 видно, что существенный рост компенсации начинается при содержании Yb более 0.1 ат%.

Увеличение содержания Yb в расплаве Zn до 2 ат% приводит к более эффективной очистке кристалла от основной примеси, чем от компенсирующей, т. е. темп уменьшения N_D превышает темп уменьшения N_A (рис. 3). Степень компенсации при этом увеличивается. Это ведет к дальнейшему уменьшению концентрации электронов проводимости (см. рис. 1), но уже преимущественно за счет роста степени компенсации основной примеси, о чем свидетельствует наблюдаемое в этих образцах уменьшение электропроводности и подвижности носителей тока в исследованном интервале температур. Смещение максимума зависимости $\sigma = f(10^3/T)$ к более высоким температурам (рис. 1) и замедление температурного роста подвижности вблизи азотных температур (рис. 2) указывают на возрастающую роль рассеяния на ионизированной примеси. При общей тенденции к уменьшению концентрации основной и компенсирующей примесей с ростом содержания Yb в расплаве Zn наблюдаемые особенности кинетических свойств исследуемых кристаллов могут быть обусловлены лишь увеличением степени компенсации основной примеси в процессе такого легирования, что подтверждается результатами, приведенными на рис. 3.

На рис. 4 показаны спектры фотолюминесценции кристаллов ZnSe, легированных Yb. Люминесценция возбуждалась излучением галогенной лампы с $\lambda = 430$ нм. Спектр фотолюминесценции исходного нелегированного образца состоит из слабой А-полосы, локализованной при $\lambda = 445$ нм, и более интенсивной В-полосы, на длинноволновом спаде которой наблюдается серия эквидистантных пиков. Энергетическое положение А-полосы соответствует энергии излучения свободного экситона. Основной пик В-полосы расположен при 458.4 нм, а менее интенсивные пики этой полосы отстоят от основного на энергии, кратные энергии LO-фона. Структурная В-полоса обусловлена излуча-

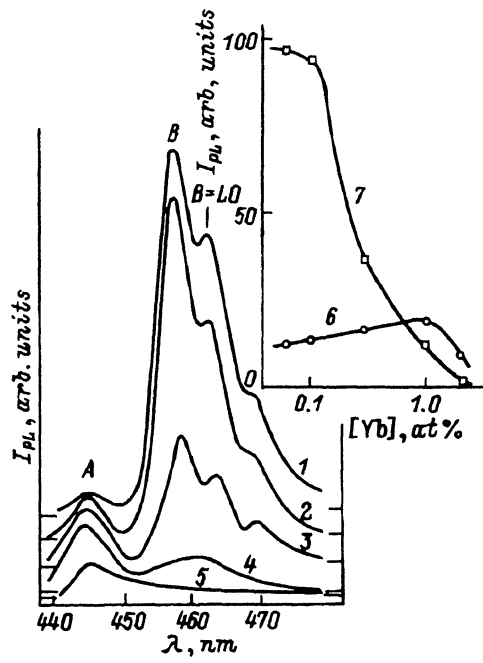


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции (I_{PL}) кристаллов $n\text{-ZnSe:Zn:Yb}$. $T = 82\text{ K}$. Содержание Yb в расплаве Zn, ат%: 1 — 0, 2 — 0.1, 3 — 0.3, 4 — 1.0, 5 — 2.0. На вставке — зависимости интенсивностей экситонной (6) и структурной (7) полос от содержания Yb в расплаве Zn + Yb.

тельными переходами свободного электрона на акцепторный уровень вблизи валентной зоны. Глубина залегания этого уровня, определенная из температурного гашения интенсивности B -полосы, составляет $120 \div 127\text{ мэВ}$.

Из рис. 4 видно, что с ростом содержания Yb в расплаве Zn интенсивность структурной B -полосы уменьшается (вставка, кривая 7) до полного ее гашения. Поскольку центром свечения, ответственным за эту полосу, является акцепторная примесь, результат хорошо коррелирует с выводом об уменьшении концентрации акцепторов в процессе отжига кристаллов в расплаве Zn + Yb (рис. 3). Рост интенсивности экситонного излучения по мере увеличения содержания Yb до 1 ат% в расплаве Zn + Yb (см. вставку на рис. 4, кривая 6) также является следствием очистки кристаллов от неконтролируемых донорной и акцепторной примесей в процессе легирования кристаллов $n\text{-ZnSe}$ иттербием. При содержании Yb в расплаве выше 1 ат% резко увеличивается степень компенсации (рис. 3) из-за снижения темпа очистки кристаллов от акцепторной примеси. Возрастающий при этом случайный примесный потенциал приводит к уменьшению интенсивности полосы экситонного излучения.

Список литературы

[1] Т.И. Воронина, Т.С. Лагунова, Б.Е. Саморуков, Н.А. Струков. ФТП, 22, 147 (1988).
 [2] А.Г. Гореленок, В.Г. Груздов, Ракеш Кумар, В.В. Мамутин, Т.А. Полянская, И.Г. Савельев, Ю.В. Шмарцев. ФТП, 22, 35 (1988).

Редактор Л.В. Шаронова

Electrical and luminescent properties of Yb-doped n -ZnSe single crystals

G.N. Ivanova, V.A. Kasiyan, D.D. Nedeoglo

Kishinev State University, 277003 Kishinev, Moldova

It is for the first time that in A^2B^6 semiconductors the background impurity «cleaning effect» has been observed due to a complex study of electrical and luminescent properties of rare-earth Yb-doped n -ZnSe crystals. At early stages of doping the decrease rates of the donor and acceptors densities are comparable. The growth of Yb content results in more effective donor impurity cleaning thus increasing the degree of the donor impurity compensation. It was also found that the Yb-doping of n -ZnSe stimulates the exciton radiation intensity, which agrees well with electrical measurements.
