

## ЛЕГИРОВАНИЕ ZnSe С ПОМОЩЬЮ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО ИСТОЧНИКА АКТИВНОГО АЗОТА В ПРОЦЕССЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВОЙ ЭПИТАКСИИ

© В.Н.Жмерик, С.В.Иванов, М.В.Максимов, В.М.Кузнецов,  
Н.Н.Леденцов, С.В.Сорокин, С.Н.Домрачев,  
Н.М.Шмидт, И.Л.Крестников, П.С.Копьев

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 26 сентября 1995 г. Принята к печати 3 октября 1995 г.)

Сообщается об использовании оригинального источника активного азота с разрядом на постоянном токе для *p*-легирования ZnSe при молекулярно-пучковой эпитаксии. Впервые с помощью источника данного типа достигнут уровень легирования  $|N_A - N_D| = 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при эффективности легирования 80%. Используемые при этом сверхнизкие уровни постоянной мощности (0.5 Вт) и расхода газа ( $10^{-3}$  л · Тор/с) свидетельствуют о чрезвычайно высокой эффективности источника. Определены оптимальные условия роста и легирования при молекулярно-пучковой эпитаксии. Продемонстрирована высокая эффективность спектроскопии низкотемпературной фотолюминесценции для исследования природы и условий образования примесных условий.

### 1. Введение

Одной из наиболее важных проблем, связанных с созданием полупроводниковых лазеров на основе ZnSe и его твердых растворов, работающих в сине-зеленом оптическом диапазоне при комнатной температуре, является достижение необходимого уровня *p*-легирования эмиттеров и контактных слоев. Успешное использование для этой цели потока активного азота из источника, входящего в состав установок молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ), было впервые продемонстрировано в 1990–1991 гг. в работах R.M.Park [1] и K.Ohkawa [2].

В большинстве публикаций для активации азота используются плазменные источники двух типов: источники с индуктивным высокочастотным (13.56 МГц) возбуждением разряда (наиболее часто в работах используется модель MPD-21 фирмы изготовителя «Oxford Appl. Res.», Великобритания) и источники с электронным циклотронным резонансом (ЭЦР источники). Также сообщалось об использовании источника с емкостным ВЧ возбуждением разряда [3].

С использованием этих источников удается получить контролируемый уровень легирования в ZnSe  $p$ -типа с максимальной концентрацией электрически активной примеси  $|N_A - N_D| = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  ( $N_A$  — концентрация акцепторов,  $N_D$  — концентрация доноров). Эффективность легирования при этом, определяемая как отношение концентраций электрически активной примеси и встроенного азота  $[N]$ , близка к 100% до  $|N_A - N_D| = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и спадает до 20% при  $|N_A - N_D| = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  в случае MPD-21 источника [4], и составляет в среднем  $\sim 60\%$  для ЭЦР источника [5].

Однако для возбуждения разряда во всех вышеперечисленных источниках необходимо обеспечить относительно высокое давление азота ( $> 1 \text{ мТор}$ ) в разрядной камере, что требует использования апертуры ( $< 0.2 \text{ мм}$ ) на выходе источника для получения приемлемого базового давления в ростовой камере установки МПЭ ( $\leq 10^{-6} \text{ Тор}$ ). Характерные величины мощности, вводимой в разряд, составляют сотни Ватт в случае индуктивного ВЧ возбуждения и десятки Ватт для источников с емкостным ВЧ возбуждением и ЭЦР источников. Как правило, источник размещается в непосредственной близости от подложки, на расстоянии примерно 10 см.

В известной нам литературе только одна группа авторов S.O.Ferreira, W.Faschinger et al. [6,7] сообщала об использовании источника активного азота с разрядом на постоянном токе (Riber OPS-200), с помощью которого были получены удовлетворительные результаты по легированию ZnTe. Однако попытка легирования ZnSe с помощью этого источника оказалась безрезультатной, что авторы объяснили недостаточно высокой мощностью, вводимой в разряд. Характерная величина последней составляла 15 Вт.

Из теоретической работы [8] и из работ, где наблюдались оптические эмиссионные спектры (ОЭС) ВЧ и ЭЦР разрядов [9,10], следует, что активными частицами, в той или иной степени ответственными за появление акцепторной проводимости, являются возбужденные молекулы азота в метастабильном состоянии и атомарный азот. Мнения различных авторов об относительной роли каждой из этих частиц разделяются. Общеизвестно, что невозбужденные молекулы и ионы участия в процессе легирования не принимают и, более того, их присутствие, особенно последних, ухудшает эффективность легирования.

Верхний предел концентрации  $|N_A - N_D|$ , примерно одинаковый для различного типа источников, может быть объяснен как появлением в процессе легирования компенсирующих глубоких донорных комплексов, связанных с азотом:  $N_{Se} - Zn - V_{Se}$  [11], так и предельной растворимостью азота в ZnSe [12,13]. Однако даже при небольших отклонениях от стехиометрии преобладающим является первый механизм. Из этого следует, что для повышения качества приборов, изготовленных на основе ZnSe, необходимо исследовать характеристики и условия образования таких комплексов.

Наиболее полную информацию о качестве легированного азотом ZnSe  $p$ -типа можно получить из совместного анализа результатов измерений концентрации электрически активной примеси емкостным методом ( $C - V$ -измерения), концентрации встроенного азота методом вторичной ионной масс-спектрографии (ВИМС) и спектров низкотемпера-

турной фотOLUMИнесценции (ФЛ) легированных образцов, в коротковолновой части которых обычно наблюдают следующие линии, близкие к краю фундаментального поглощения: излучение свободного экситона ( $E_x$ , 2.800–2.803 эВ), излучение экситона, связанного на нейтральном акцепторе ( $I_1$ , 2.789–2.791 эВ), с  $LO$ -фононным повторением на  $\sim 2.760$  эВ и излучение экситона, связанного на глубоком доноре ( $I_2^d$ , 2.783–2.785 эВ) [11,14]. Длинноволновая часть спектра определяется рекомбинацией через донорно-акцепторные пары с участием мелкого донора и N-акцептора ( $D^s AP$ , 2.685–2.702 эВ) [11,14]. При определенных технологических условиях и уровнях легирования, обсуждаемых далее, в спектре проявляется еще одна линия, обусловленная рекомбинацией через глубокий азотный донорный комплекс и N-акцептор ( $D^d AP$ , 2.683–2.685 эВ) [11,14]. Обе донорно-акцепторные линии обычно сопровождаются  $LO$ -фононными повторениями, отстоящими друг от друга на 31 мэВ.

Особенностью настоящей работы является использование в ней для получения активного азота разряда низкого давления на постоянном токе в скрещенных электрическом и магнитном полях, известного как «разряд с анодным слоем» [15,16]. Разряд был реализован в приборе с геометрией обращенного магнетрона (производство «ИМПЛАС», Россия).

Нами показана возможность получения с помощью такого источника слоев ZnSe:N с  $|N_A - N_D| = 10^{15} \div 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при эффективности легирования 80%. Определены оптимальные параметры МПЭ роста и подробно исследованы люминесцентные свойства получаемых слоев.

## 2. Экспериментальная часть

Эпитаксиальные слои ZnSe были выращены на установке молекулярно-пучковой эпитаксии (ЭП-1203) на подложках GaAs с ориентацией (100) и разориентированных на  $2^\circ$  в направлении (110) без использования буферного слоя GaAs. Поверхность подложки была подготовлена по методике, описанной в [17]. Предварительно выращивался буферный слой нелегированного ZnSe толщиной 150–300 Å. Слои были выращены при температурах подложки  $T_S = 250 \div 320^\circ \text{C}$  и скорости роста  $v = 90 \text{ Å/мин}$ , соответствующей эквивалентному давлению потока (ЭДП) цинка у поверхности подложки —  $P_{Zn} = 6 \cdot 10^{-7} \text{ Тор}$  (измеряемому ионизационным датчиком Байярда–Альперта).

Слои были выращены при отношении потоков  $J_{Se}/J_{Zn} = 0.5 - 2.9$ , причем единичному соотношению потоков ( $J_{Se}/J_{Zn} = 1$ ) при каждой  $T_S$  соответствовало отношение ЭДП Se/Zn, при котором наблюдали переход картины дифракции быстрых электронов от  $(2 \times 1)Se$ -стабилизированного к  $c(2 \times 2)Zn$ -стабилизированному режиму роста [18]. В качестве источников использовались элементарные Zn(6N), Se(6N) и газообразный азот (6N).

Для  $p$ -легирования эпитаксиальных слоев ZnSe был использован источник активного азота с геометрией обращенного магнетрона, схема которого приведена на рис. 1, в котором была реализована коаксиальная конфигурация электродов (центральный электрод–анод). Про-

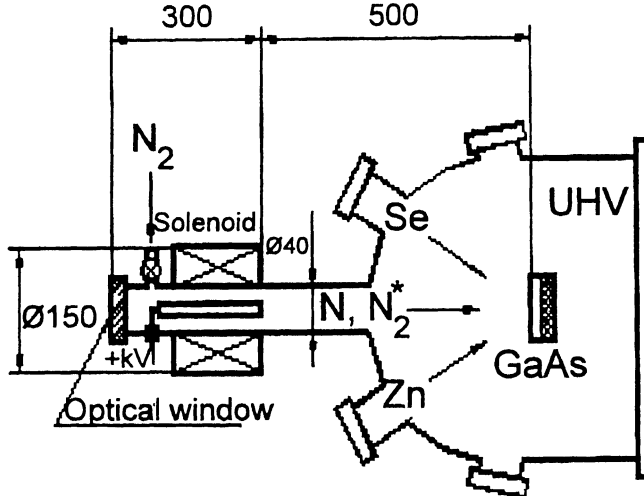


Рис. 1. Схема установки МПЭ с источником возбужденного азота.

дольное магнитное поле 0.05–0.1 Тл обеспечивало устойчивое поддержание разряда на уровне сотен микроампер при напряжении 1–3 кВ и давлении в ростовой камере на уровне  $10^{-6} \div 10^{-5}$  Тор. Скорость откачки магниторазрядного насоса составляла 500 л/с. По нашим оценкам, расход азота не превышал  $10^{-3}$  л · Тор/с, а давление в разрядной камере составляло  $10^{-5} \div 10^{-4}$  Тор, что позволило исключить выходную диафрагму в конструкции источника и турбомолекулярную откачку ростовой камеры. Компактные размеры и большое расстояние между разрядной камерой источника и подложкой позволили легко вписать источник в состав установки МПЭ. Отметим также простоту изготовления источника и легкость управления им.

Первая серия экспериментов, в которой исследовалось влияние параметров роста на характеристики легированных слоев, проводилась с модифицированным вариантом источника, разработанным первоначально для реактивного ионно-лучевого травления, который описан в [19]. Заключительные эксперименты были проведены с более компактным источником. Разрядные процессы в обоих источниках качественно были идентичны.

Измерения оптических спектров излучения азотного разряда в диапазоне 380–760 нм проводились при помощи малогабаритного спектрометра ПМР-11В (производство ЛОМО) на ПЗС линейке со спектральным разрешением 2 нм.

Концентрации электрически активных акцепторов  $|N_A - N_D|$  оценивалась из  $C-V$ -измерений на барьерах Шоттки, для создания которых использовался ртутный электрод с диаметром 600 мкм. Измерения проводились на частотах 10 кГц и 1 МГц. Следует отметить, что обычно в работах по легированию ZnSe приводятся результаты  $C-V$ -измерений на рабочей частоте 10 кГц, что приводит к оценке концентрации  $|N_A - N_D|$ , приблизительно в 2 раза большей, чем в случае использования частоты 1 МГц [20]. Поэтому, для удобства сравнения, измеряемые в настоящей работе значения  $|N_A - N_D|$  при рабочей частоте 1 МГц удваивались.

Концентрация встроеного азота  $[N]$  измерялась с помощью ВИМС с детектированием вторичных ионов  $^{94}\text{SeN}$ . Предел обнаружения  $[N]$  составлял  $1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Спектры ФЛ снимались в криостате в потоке газообразного гелия в температурном диапазоне 5–300 К. В качестве источников возбуждения использовались непрерывный He–Cd-лазер с длиной волны излучения 325 нм. В качестве регистрирующей системы использовался монохроматор МДР-23 и охлаждаемый фотоумножитель, работающий в режиме счета фотонов.

### 3. Результаты и их обсуждение

Оптический эмиссионный спектр в диапазоне 380–760 нм азотно-го разряда при типичных условиях возбуждения приведен на рис. 2. Измерения показали наличие в разрядном промежутке молекулярных ионов (переходы первой отрицательной системы  $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ : 391, 428, 471 нм), метастабильного возбужденного состояния молекулы азота (первая положительная серия  $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$ : 590–750 нм) и атомарного азота (переход  $3s^4P \rightarrow 3p^4S^0$ : 746 нм). Отметим, что наряду с этими линиями в спектре наблюдались узкие линии с длинной волны излучения 501, 568 нм, которые не наблюдались в ОЭС других источников. Пользуясь данными [21], можно предположить, что частицами, ответственными за их излучение, являются атомарные ионы азота.

Относительно высокая интенсивность излучения молекулярных ионов и присутствие атомарных ионов азота позволяют сделать качественный вывод о большем «разогреве» электронов в разряде по сравнению с ВЧ и ЭЦР источниками. Излучение молекулярных ионов заметно только в ЭЦР-источниках [9,10] и никогда не бывает преобладающим, как наблюдалось нами.

Однако необходимо учитывать, что магнитное поле в несколько сотен Гаусс, имеющееся в источнике, обеспечивает эффективную сепарацию ионизованной компоненты, а именно — вынос ионов на стенки разрядной камеры, где они нейтрализуются. В противном случае присутствие ионов в потоке, достигающем подложки, неизбежно бы повлекло снижение характеристик легирования, как было показано в [5].

При использовавшихся нами значениях напряженности магнитного поля и давления в разрядной камере для электронов выполняется условие замагниченности, что приводит к их замкнутому дрейфу по циклоидальным траекториям и образованию объемного отрицательного заряда в межэлектродном промежутке (анодного слоя). Наряду с ионизирующими столкновениями электроны будут испытывать другие типы неупругого взаимодействия с молекулами азота, приводящие к появлению возбужденных молекулярных состояний и атомов азота, что подтверждается данными ОЭС. Кроме того, возможны процессы генерации активных частиц азота в результате гетерогенных процессов на электродах. Эти частицы, учитывая отсутствие выходной апертуры и низкие рабочие давления, могут достигать подложки и, встраиваясь в растущий слой, обеспечивать акцепторный тип проводимости.

В процессе работы были определены параметры разряда, обеспечивающие оптимальную концентрацию и «температуру» электронов для возбуждения и диссоциации молекулярного азота с целью получения

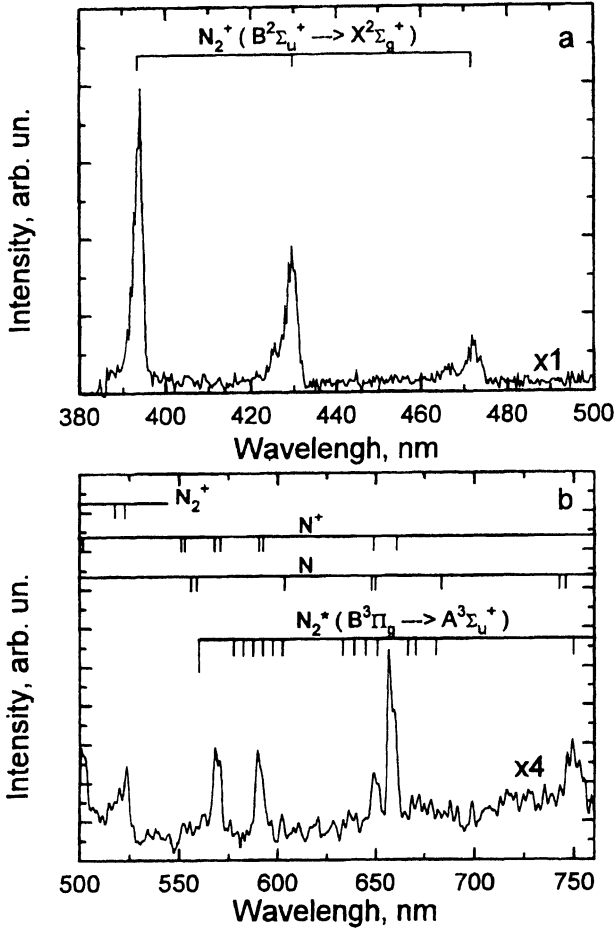


Рис. 2. Оптический эмиссионный спектр разряда в источнике возбужденного азота при типичных условиях возбуждения. В верхней части спектров приведены наиболее сильные линии излучения молекулярного и атомарного азота по данным [21].

максимальной  $|N_A - N_D|$  при высокой эффективности легирования. Более подробное рассмотрение разрядных процессов выходит за рамки настоящей статьи.

Как уже отмечалось в п. 2, для первой серии экспериментов был использован модифицированный источник с расходящимся магнитным полем. Это обусловило значительные потери электронов из анодного слоя и, как следствие, потребовало для поддержания разряда относительно высокого расхода азота с давлением в ростовой камере  $10^{-6} \div 10^{-5}$  Тор. В течение этой серии было определено, что разряд с межэлектродным напряжением 1.5 кВ и разрядным током от 40 до 200 мкА, регулируемым расходом азота, обеспечивает получение контролируемого уровня легирования в пределах  $10^{15} \div 4 \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$ . Основное внимание в этих экспериментах было уделено исследованию влияния параметров роста ( $T_S, J_{Se}/J_{Zn}$ ) на характеристики эпитаксиальных слоев ZnSe:N. Полученные результаты были использованы при работе

| Номер образца | $t$<br>ZnSe:N,<br>мкм | $J_{Se}/J_{Zn}$ | $T_S, ^\circ\text{C}$ | Параметры источника |                      | $C-V,$<br>$N_A - N_D,$<br>см $^{-3}$ | ВИМС,<br>$N_N,$<br>см $^{-3}$ |
|---------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|---------------------|----------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
|               |                       |                 |                       | активного азота     |                      |                                      |                               |
|               |                       |                 |                       | $P_N, 10^{-6}$ Тор  | $I_{dc}, \text{мкА}$ |                                      |                               |
| A             | 1.3                   | 0.9             | 300                   | 1.4                 | 40                   | $3 \cdot 10^{15}$                    | $\leq 1.5 \cdot 10^{17}$      |
| B             | 1.1                   | 0.6             | 280                   | 3.7                 | 170                  | $3 \cdot 10^{16}$                    | —                             |
| B*†           | —                     | —               | —                     | —                   | —                    | $8 \cdot 10^{16}$                    | —                             |
| C             | 1.55                  | 1.4             | 265                   | 4.9                 | 170                  | $7 \cdot 10^{16}$                    | $8 \cdot 10^{17}$             |
| D             | 1.50                  | 2.9             | 240                   | 4.9                 | 200                  | $2 \cdot 10^{17}$                    | $5.5 \cdot 10^{17}$           |
| E             | 1.15                  | 1.25            | 275                   | 4.9                 | 200                  | $2 \cdot 10^{17}$                    | —                             |
| F             | 1.2                   | 0.75            | 305                   | 4.9                 | 200                  | $2.5 \cdot 10^{17}$                  | $(3.5-4) \cdot 10^{17}$       |
| G††           | 1.2                   | $\sim 1.0$      | 255                   | 1.4                 | 200                  | $8 \cdot 10^{17}$                    | $1 \cdot 10^{18}$             |

Примечание. † Подложка разориентирована на  $2^\circ$  в направлении (100).

†† Компактный источник с однородным магнитным полем.

с компактным источником с однородным магнитным полем, обеспечивающим лучшее удержание электронов в слое. С его помощью было получено максимальное значение  $|N_A - N_D| = 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при существенно меньшем расходе азота (см. таблицу).

На рис. 3 приведены результаты экспериментов по исследованию зависимости концентрации  $|N_A - N_D|$  от соотношения  $J_{Se}/J_{Zn}$ . Экспериментальные точки с одинаковыми температурами подложки и амплитудами разрядного тока для наглядности соединены линиями. Анализ этих данных показывает, что оптимальными для легирования ZnSe:N следует считать условия роста, когда отношение потоков элементов второй и шестой групп близко к единице ( $J_{Se}/J_{Zn} \sim 1$ ) при как можно более низкой температуре подложки ( $T_S = 250^\circ\text{C}$ ). Использование более низких  $T_S$  приводит к ухудшению морфологии поверхности растущей пленки и, как следствие, к снижению эффективности легирования. Однако определяющее влияние на уровень легирования оказывает величина разрядного тока, задаваемая расходом азота. Следует также отметить, что незначительная разориентировка подложки от ориентации (100) приводит к увеличению  $|N_A - N_D|$ .

Эти выводы были подтверждены детальными исследованиями люминесцентных свойств выращенных слоев. На рис. 4 представлена температурная зависимость спектров ФЛ для образца A (см. таблицу) с низкой концентрацией атомов азота  $[N]$  и, соответственно, с низкой концентрацией заряженных центров  $|N_A - N_D| = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  ( $I_{dc} = 40 \text{ мкА}$ ). Наиболее интенсивной в спектре при 5 К является линия  $I_1$ , линия  $I_2^d$  практически отсутствует. На длинноволновой части спектра присутствует линия  $D^s AP$  и также линия, обусловленная рекомбинацией свободного электрона с дыркой на акцепторе ( $FA$ ), проявляющаяся при столь низких температурах вследствие малого уровня легирования. Обе линии сопровождаются LO-фононными повторениями. При температурах 40–60 К линия  $FA$  становится доминирующей в спектре, что подтверждает правильность интерпретации ее природы. При дальнейшем увеличении температуры в спектре начинает доминировать линия





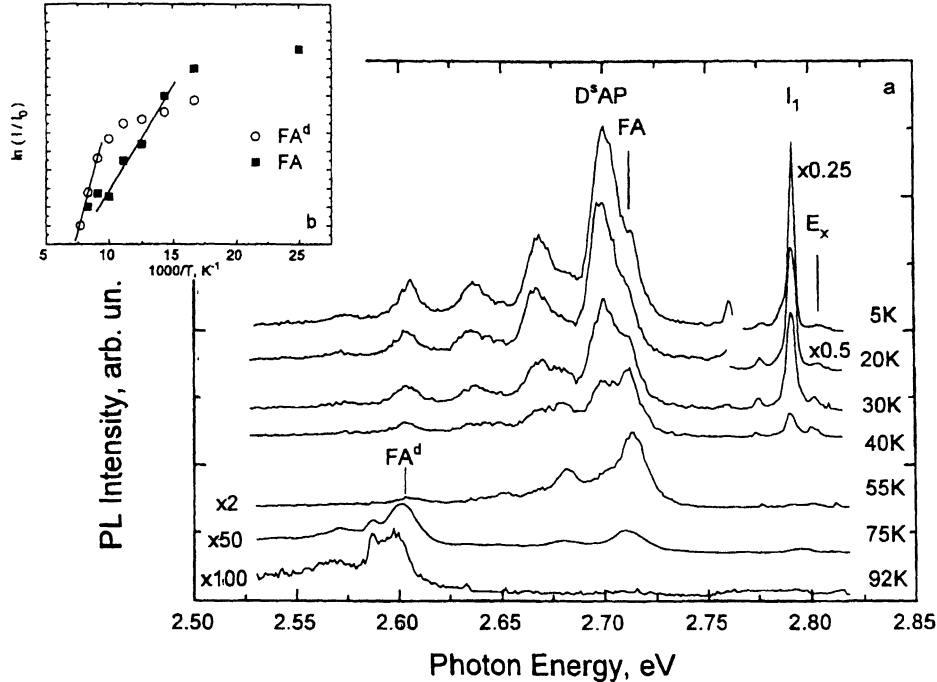


Рис. 4. Температурная зависимость спектров ФЛ образца *A* с низкой степенью легирования  $|N_A - N_D| = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  (а) и зависимость логарифма интегральной интенсивности линий *FA* и *FA<sup>d</sup>* от обратной температуры (б).

Se ( $V_{Se}$ ). На рис. 5 также приведен спектр ФЛ слоя *B\**, выращенного в одном процессе со слоем *B*, но на подложке, разориентированной на  $2^\circ$  в направлении (110). Из их сравнении видно, что при росте на разориентированной подложке образование глубоких донорных комплексов в значительной степени подавлено, что хорошо согласуется с результатами [22] и с нашими выводами на основе *C-V*-измерений (см. рис. 3). Данная закономерность обусловлена тем, что в случае роста на разориентированной подложке на поверхности присутствует большая дополнительная концентрация атомов Zn с одиночной оборванной связью, способствующая внедрению атомов N в узел подрешетки Se, т.е. образованию акцепторной примеси, что приводит к значительному уменьшению интенсивности линии *D<sup>d</sup>AP*. Температурные зависимости спектров ФЛ образцов *B* и *C* весьма сходны: в обоих случаях с ростом температуры выше 50 К в спектрах начинает доминировать линия *FA*. Более быстрое уменьшение интенсивности линии *I<sub>2</sub><sup>d</sup>* по сравнению с линией *I<sub>1</sub>* подтверждает, что линия *I<sub>2</sub><sup>d</sup>* соответствует рекомбинации экситона, связанного на доноре (а не акцепторе) (рис. 5, б).

На рис. 6 приведены спектры ФЛ трех образцов с очень близкими концентрациями заряженных центров  $|N_A - N_D| = 2 \div 2.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , которые были выращены при существенно разных параметрах роста ( $T_S$  и соотношения  $J_{Se}/J_{Zn}$ , см. таблицу). Как видно из рисунка, увеличение температуры подложки от 240 до 305 °С и уменьшение эффективного отношения потоков  $J_{Se}/J_{Zn}$  от 2.9 до 0.6 привело при постоянных пара-

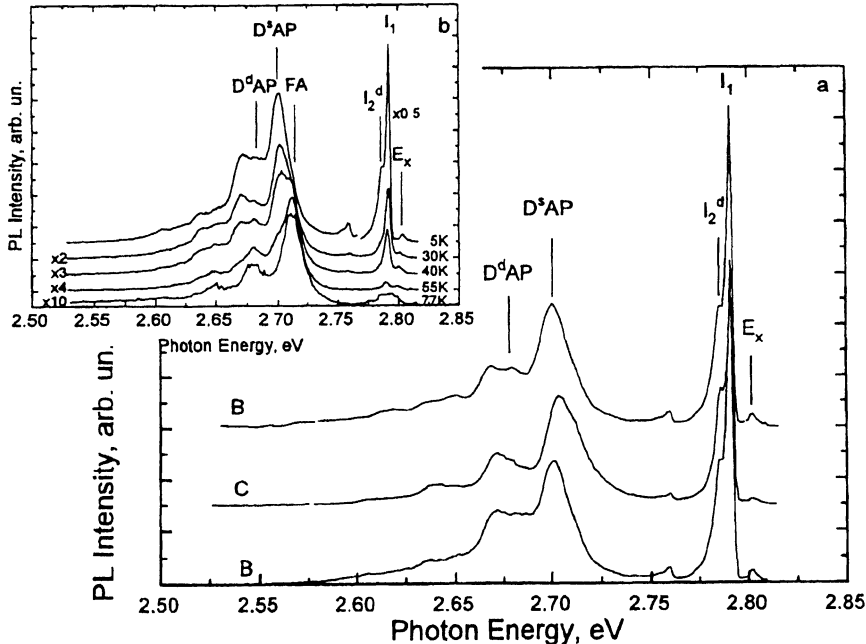


Рис. 5. Спектры ФЛ при 5K образцов *B* ( $|N_A - N_D| = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) и *C* ( $|N_A - N_D| = 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ), а также образца *B\**, выращенного в одном технологическом процессе с *B*, но на разориентированной подложке ( $|N_A - N_D| = 8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) (а) и температурная зависимость спектров ФЛ образца *B* (b).

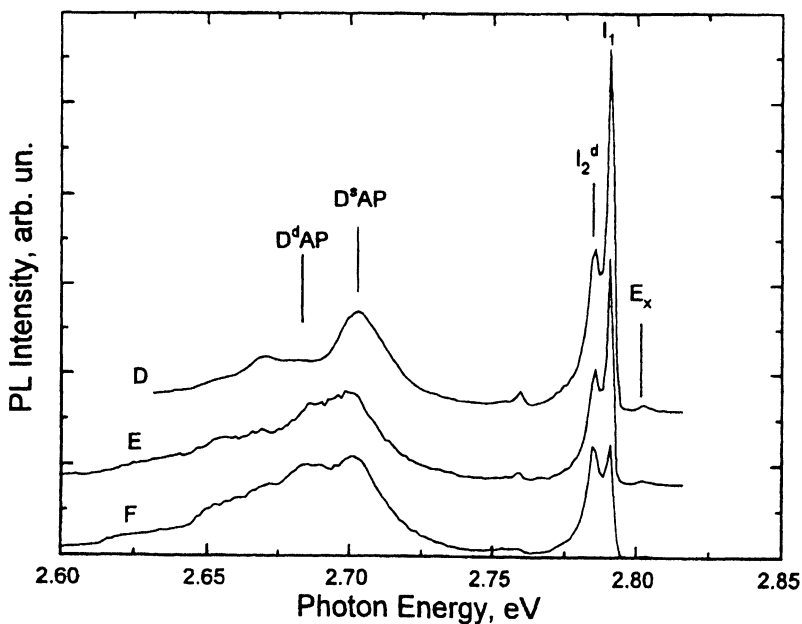


Рис. 6. Спектры ФЛ при 5K образцов *D*, *E* и *F* со средней степенью легирования ( $|N_A - N_D| = 2 \pm 2.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ), выращенных в существенно разных технологических условиях (см. таблицу).

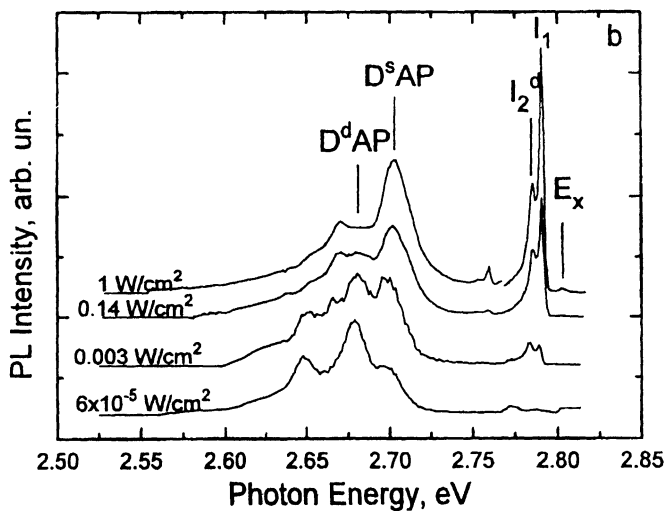
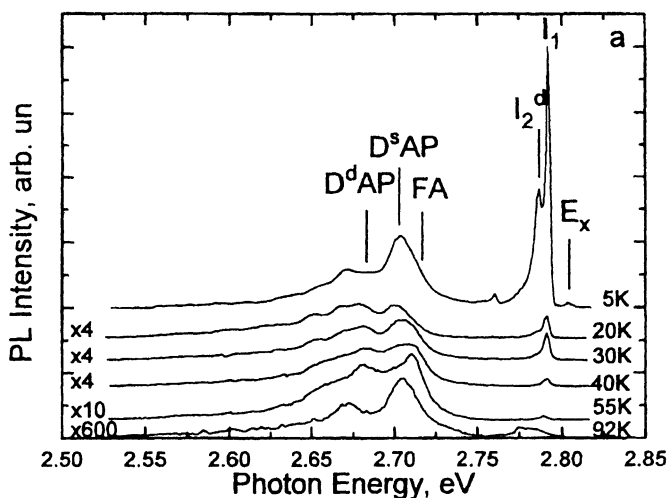


Рис. 7. Зависимости спектров ФЛ образца  $D$  ( $|N_A - N_D| = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) от температуры (а) и плотности накачки (б).

метрах источника азотной плазмы к 1) уменьшению отношения интенсивностей  $I_1/D^dAP$  до  $\sim 1$ ; 2) увеличению отношения интенсивностей  $D^dAP/D^sAP$  до  $\sim 1$ ; 3) росту отношения интенсивностей  $I_2^d/I_1$  в соответствии с ростом  $D^dAP/D^sAP$  до  $\sim 1$ .

Эти изменения в спектре можно объяснить резким увеличением концентрации компенсирующих глубоких доноров, которые ответственны за линии  $D^dAP$  и  $I_2^d$ . Поскольку образование донорного комплекса связано с вакансией атома Se [11], как высокая температура подложки, так и низкое отношение потоков  $J_{Se}/J_{Zn}$  должны приводить к увеличению их концентрации. Так как в случае слабо компенсированных слоев (образец  $D$ ) достижение максимальных величин  $|N_A - N_D|$  ограничивается недостаточно эффективным встраиванием атомов азота в ани-

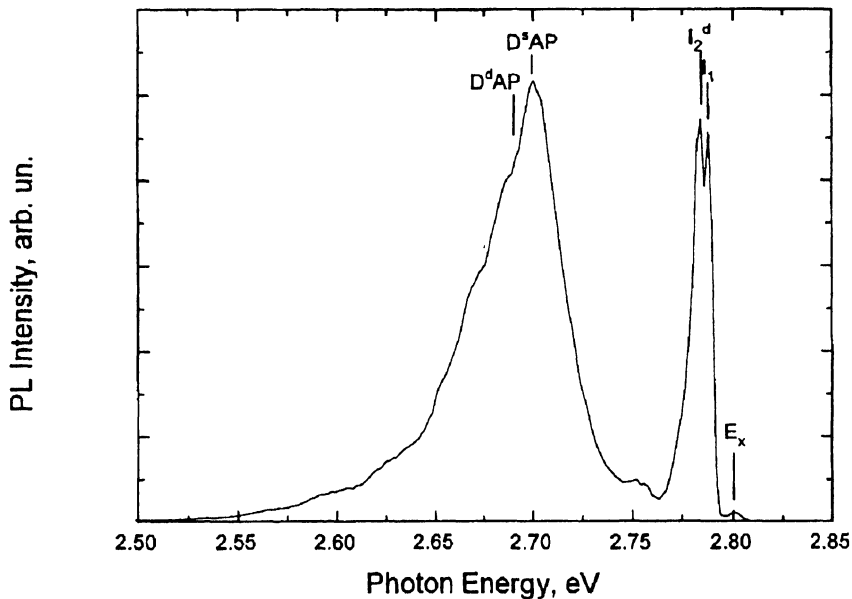


Рис. 8. Спектр ФЛ при 5 К образца *G* с высокими степенью ( $|N_A - N_D| = 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) и эффективностью (80%) легирования. В длинноволновой части спектра доминирующей является линия  $D^s AP$ , что подтверждает высокую степень легирования.

онную подрешетку вследствие Se-обогащенной поверхности роста, а в случае сильно компенсированных слоев (обрезец *F*, рис. 6) — ростом концентрации компенсирующих доноров, оптимальными параметрами роста являются, как уже было отмечено, близкое к единице отношение потоков  $J_{Se}/J_{Zn}$  и как можно более низкая температура подложки.

Температурная зависимость спектров ФЛ для образца *D* показана на рис. 7, *a*. При увеличении температуры от 5 до 50 К интенсивность линии  $D^d AP$  падает медленнее, чем линии  $D^s AP$ , что согласуется с присутствием двух типов доноров. При температурах выше 55 К в спектре начинает доминировать линия *FA*. Длинноволновый сдвиг линий  $D^s AP$  и  $D^d AP$  при уменьшении плотности накачки (рис. 7, *b*) служит еще одним доказательством, что обе линии обусловлены рекомбинацией через донорно-акцепторные пары. С уменьшением плотности накачки интенсивность линии  $D^s AP$  падает быстрее, чем  $D^d AP$ , вследствие чего последняя начинает преобладать в спектре. Эту сильную зависимость формы спектра от плотности накачки необходимо учитывать при анализе и сопоставлении литературных данных.

Определенные на основании проведенных исследований оптимальные параметры роста и легирования ( $T_S = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $J_{Se}/J_{Zn} \sim 1$  и т.д.) были использованы при работе с компактной версией источника активного азота. При этом была достигнута  $|N_A - N_D| = 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при эффективности легирования 80%. Это подтверждается и спектром ФЛ данного образца (рис. 8), в котором наблюдается сравнительно высокая для подобного уровня легирования интенсивность краевого излучения, а в длинноволновой части спектра доминирует излучательная рекомбинация через мелкий акцептр.

В данной работе впервые сообщается об использовании для легирования ZnSe при МПЭ оригинального источника активного азота с разрядом низкого давления на постоянном токе в скрещенных электрическом и магнитном полях. Широкий диапазон рабочих давлений устойчивого разряда обеспечивает низкие значения расхода азота ( $< 10^{-3}$  л · Тор/с) и давления в камере роста ( $10^{-7}$ – $10^{-6}$  Тор), что вместе с предельно низкой мощностью постоянного тока, вводимой в разряд ( $< 0.5$  Вт), и достигнутым уровнем  $|N_A - N_D| = 8 \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$  свидетельствует о чрезвычайно высокой эффективности данного источника.

Исследования влияния параметров роста на уровень легирования ZnSe:N показали, что оптимальными для получения максимального значения  $|N_A - N_D|$  при высокой эффективности легирования являются  $T_S = 250$  °С и  $J_{Se}/J_{Zn} \sim 1$ . Использование низкотемпературной спектроскопии ФЛ позволило исследовать природу и условия образования примесных уровней в слоях ZnSe:N и подтвердить значительную роль глубокого донорного комплекса, связанного с  $V_{Se}$ , в процессе компенсации азотного акцептора. Обнаружено, что незначительная разориентация ( $2^\circ$  к (110)) подложки GaAs (100) приводит к снижению степени компенсации и увеличению  $|N_A - N_D|$ .

Предварительные эксперименты по азотному легированию тройных ( $ZnS_ySe_{1-y}$ ,  $y = 0.06$ – $0.12$ ) и четвертых ( $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ ,  $x = 0.08$ – $0.10$ ,  $y = 0.13$ – $0.16$ ) твердых растворов показали на данный момент значения  $|N_A - N_D| = 2 \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$  и  $1 \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$  соответственно при достаточно высокой эффективности легирования. Это позволяет надеяться на достижение более высоких уровней азотного легирования этих соединений с помощью данного источника.

В заключение авторы выражают свою благодарность А. Меркулову и Б. Беру за проведение ВИМС измерений. Авторы также признательны фирме Samsung Electronics Ltd. и Международному научному фонду (грант № J8L100) за финансовую поддержку этих исследований.

#### Список литературы

- [1] R.M. Park, M.B. Troffer, C.M. Rouleau, J.M. DePuydt, M.A. Haase. Appl. Phys. Lett., **57**, 2127 (1990).
- [2] K. Ohkawa, T. Karasawa, T. Mitsuyu. Jpn. J. Appl. Phys., **30**, L152 (1991).
- [3] T. Matsumoto, T. Inaba, Y. Yoda, K. Egashira, T. Kato, T. Akitsu. J. Cryst. Growth, **138**, 403 (1994).
- [4] J. Qiu, J.M. DePuydt, H. Cheng, M.A. Haase. Appl. Phys. Lett., **59**, 2992 (1991).
- [5] T. Ohtsuka, K. Horie. Jpn. J. Appl. Phys., **32**, L233 (1993).
- [6] S.O. Ferreira, H. Sitter, W. Faschinger, G. Brunthaler. J. Cryst. Growth, **140**, 282 (1994).
- [7] W. Faschinger, S. Ferreira, H. Sitter. Appl. Phys. Lett., **64**, 2682 (1994).
- [8] T. Nakao, T. Uenoyama. Jpn. J. Appl. Phys., **32**, 660 (1993).
- [9] R.P. Vaudo, J.W. Cook, Jr., J.F. Schetzina. J. Cryst. Growth, **138**, 430 (1994).
- [10] R.P. Vaudo, J.W. Cook, Jr., J.F. Schetzina. J. Vac. Sci. Technol. B, **12**, 1232 (1994).
- [11] I.S. Hauksson, J. Simpson, S.Y. Wang, B.C. Cavenett. Appl. Phys. Lett., **61**, 2208 (1992).
- [12] D.B. Laks, C.G. Van de Walle, G.F. Neumark, P.E. Blochl, S.T. Pantelides. Phys. Rev. B, **45**, 10965 (1992).

- [13] G.G. Van de Walle, D.B. Laks, G.F. Neumark, S.T. Pantelides. *Phys. Rev. B*, **47**, 9425 (1993).
- [14] Z. Zhu, K. Takebayashi, K. Tanaka, T. Ebisutani, J. Kawamata, T. Yao. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 91 (1994).
- [15] Н.А. Кервалишивли, А.В. Жаринов. *ЖТФ*, **25**, 2194 (1965).
- [16] С.Д. Гришин, Л.В. Лесков, Н.П. Козлов. *Плазменные ускорители* (М., Машиностроение, 1983).
- [17] P.S. Kop'ev, S.V. Ivanov, A.Yu. Egorov, D.Yu. Uglov. *J. Cryst. Growth*, **96**, 533 (1989).
- [18] S.V. Ivanov, S.V. Sorokin, H.S. Park, T.I. Kim, P.S. Kop'ev. *Workbook EUROMBE-VIII Workshop* (Sierra-Nevada, Spain, March 21-24, 1995) p. 192.
- [19] V.M. Kuznetsov, V.N. Jmeric, S.N. Domrachev. *Abstracts Int. Symp. Nanostructures: Physics and Technology* (St. Petersburg, Russia, June 13-18, 1993) p. 114.
- [20] L.K. Li, W.I. Wang, J.M. Gaines, J. Petruzzello. T. Marshall. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **12**, 1197 (1994).
- [21] А.Р. Строганов, Н.С. Свентицкий. *Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизованных атомов* (М., Атомиздат, 1966).
- [22] Z. Zhu, T. Ebisuani, K. Takebayashi, K. Tanaka, T. Yao. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 1833 (1994).

Редактор В.В. Чалдышев

## Doping of molecular beam epitaxial ZnSe with high Effectiveness active nitrogen DC source

*V.N.Jmeric, S.V.Ivanov, M.V.Mazimov, V.M.Kuznetsov, N.N.Ledentsov, S.V.Sorokin, S.N.Domrachev, N.M.Smidt, L.L.Krestnikov, P.S.Kop'ev*

A.F.Ioffe Physico-technical Institute, Russian Academy of Sciences,  
194021 St.Petersburg, Russia

We report on using an original active nitrogen source with a direct current (DC) discharge for *p*-type doping of MBE ZnSe. The doping level  $|N_A - N_D| = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  at a doping efficiency of 80% has been reached for the first time with a DC source. The ultralow discharge electrical power (0.5 W) and nitrogen flow rate ( $< 0.05 \text{ sccm}$ ) indicate an extremely high effectiveness of the source. The optimal conditions of the ZnSe:N MBE growth and doping have been determined. A low temperature PL spectroscopy turned out to be very useful in studying the nature of impurity levels and their formation conditions.