

06.2;06.3;07

Дырочная проводимость в кристаллах селенида цинка, легированных элементами V группы из паровой фазы

© В.П. Махний, М.М. Слетов, Ю.Я. Чабан

Черновицкий государственный университет

Поступило в Редакцию 15 июня 1999 г.

Описаны оптические и электрические свойства кристаллов селенидов цинка, которые были легированы элементами V группы из паровой фазы. Показана возможность получения слоев *p*-типа с интенсивной синей полосой люминесценции.

Селенид цинка является одним из наиболее перспективных материалов для создания синих инжекционных светодиодов [1]. Вместе с тем получение кристаллов и слоев *p*-типа проводимости с преимущественной краевой люминесценцией продолжает оставаться актуальной задачей. Для ее решения в настоящее время используют достаточно сложные технологические методы: ионную [2], молекулярно-лучевую [3] или MOCVD [4] эпитаксию, отжиг в активированных парах селена [2] либо комбинацию нескольких из них. В отличие от рассмотренных выше способов есть ряд сообщений о получении слоев *p*-ZnSe путем высокотемпературной диффузии акцепторной примеси Li из жидкой [5] или паровой [6] фаз. В настоящей работе описаны электрические и оптические свойства кристаллов селенида цинка, легированных элементами V группы из паровой фазы.

Исходными подложками служили специально нелегированные монокристаллы ZnSe, выращенные из расплава под давлением инертного газа. В области комнатных температур они обладали слабой $\sim 10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ электронной проводимостью. Легирование осуществлялось в вакуумированных до 10^{-4} Torr кварцевых ампулах при температурах 1000–1200 К. Базовая подложка и навеска (элементарные As, Sb или Bi) располагались в противоположных концах ампулы. Поверхностные слои отожженных образцов демонстрируют дырочную проводимость, о чем свидетельствует знак термо-э.д.с. Энергия акти-

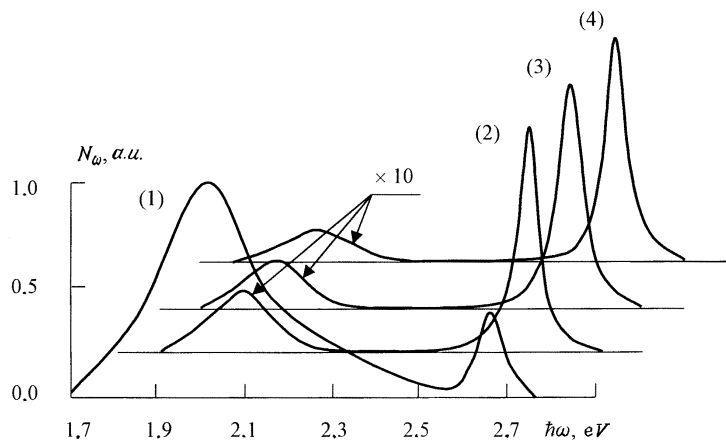
Примесь	As	Sb	Bi	Исходный
$r_a, \text{Å}$	1.22	1.41	1.49	—
E_a, meV	30, 100, 200	30, 110, 180	30, 130, 190	600
Термо-эд.с., $\mu\text{V/K}$	45	20	50	—
$I_b/I_o, \text{a.u.}$	0.3	20	45	50

вазии E_a электрически активных акцепторных центров находилась из температурных зависимостей сопротивления между двумя омическими контактами, полученными химическим осаждением меди. Следует отметить, что эти контакты на исходных подложках обладают существенно нелинейными вольт-амперными характеристиками. Фотолюминесценция (ФЛ) возбуждалась N_2 -лазером, а измерение спектров излучения проводилось с использованием дифракционного монохроматора МДР-23 и стандартной системы синхродетектирования в режиме автоматической записи. Эта же установка с колеблющимся зеркалом и ксеноновой лампой вместо лазера использовалась для измерения λ -модулированных спектров оптического пропускания и отражения.

Глубины залегания электрически активных центров в исследуемых образцах приведены в таблице.

Значения усреднены по измерениям электропроводности, а также λ -модулированных спектров пропускания. Наиболее мелкий акцепторный уровень ($E_a \approx 30 \text{ meV}$) соответствует междоузельным атомам селена Se_i [2], концентрация которых увеличивается в результате замещения Se в узлах элементами V группы. Центры с $E_a \approx 180\text{--}200 \text{ meV}$ коррелируют с глубиной залегания отрицательных однозарядных вакансий цинка V'_{Zn} [2]. Уровни с глубиной залегания $110\text{--}130 \text{ meV}$ отвечают примесным атомам V группы [7]. Наиболее высокая дырочная проводимость наблюдается в кристаллах, легированных Sb, о чем свидетельствует наименьшая величина термо-эд.с. Электрически активные донорные уровни в исходных подложках являются достаточно глубокими и их можно связать с междоузельными атомами цинка [2].

Спектр ФЛ исходных кристаллов при 300 К представлен синей и оранжевой полосами с максимумами $\hbar\omega$ при 2.68 и 1.98 eV соответственно (см. рисунок). Для краевой полосы характерны следующие особенности. Во-первых, положение ее максимума не зависит от уровня



ФЛ кристаллов ZnSe: исходного (1) и легированных As (2), Sb (3) и Bi (4) при 300 К.

возбуждения L . Во-вторых, зависимость интенсивности I_b от L близка к линейной при изменении уровня возбуждения в пределах трех порядков. И наконец, разность $E_g - \hbar\omega + kT/2 = 2.7 - 2.68 + 0.013 = 0.033$ eV близка к энергии активации наиболее мелкого акцепторного уровня Se. Оранжевая полоса связана с рекомбинацией на донорно-акцепторных парах (ДАП), в состав которых входят отрицательные двухзарядные вакансии цинка V_{Zn}'' (акцепторы) и положительные однозарядные вакансии селена V_{Se}^{\bullet} (доноры). Для подавления интенсивности I_o оранжевой полосы необходимо уменьшить концентрацию V_{Se}^{\bullet} , компенсирующих, кроме того, дырочную проводимость ZnSe. Этого, в частности, можно достичь путем легирования кристаллов селенида цинка элементами V группы. Последние входят в узлы анионной подрешетки, занимая V_{Se} и (или) вытесняя Se в междоузлия. В этом случае примесные атомы группы проявляют акцепторные свойства и приводят к появлению дырочной проводимости. Увеличению последней способствует также междоузельный селен, который является мелким акцептором. Элементы V группы, занимая свободные узлы анионной подрешетки, приводят к уменьшению V_{Se} , входящих в состав ДАП. Это, в свою очередь, приводит к подавлению оранжевой полосы, что и наблюдается на

опыте (см. таблицу и рисунок). Возрастание интенсивности синей полосы в легированных кристаллах обусловлено увеличением числа Se_i . Логично допустить, что их концентрация в первом приближении будет определяться атомным радиусом r_a легирующей примеси, который увеличивается при переходе от As к Bi. Это иллюстрируется данными таблицы.

Таким образом, приведенные результаты убедительно свидетельствуют о возможности получения слоев p -типа с преимущественной синей люминесценцией путем легирования кристаллов ZnSe элементами V группы из паровой фазы.

Список литературы

- [1] Георгобиани А.Н., Котляревский М.Б. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т. 49. № 10. С. 1916.
- [2] Физика соединений A^2B^6 / Под ред. А.Н. Георгобиани, М.К. Шейнкмана. М.: Наука, 1986. 320 с.
- [3] Akimoto K., Miyajima T., Mozi Y. // Jap. J. Appl. Phys. 1989. V. 28. N 4. P. L531.
- [4] Yasuda T., Mitsuishi I., Kukimoto H. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. P. 57.
- [5] Краснов А.Н., Вакман Ю.Ф., Пуртов Ю.Н., Сердюк В.В. // ФТП. 1992. Т. 26. № 6. С. 1151.
- [6] Махний В.П. // Оптика и спектроскопия. 1996. В. 5. С. 827.
- [7] Bhargava R.N. // J. Cryst. Growth. 1982. V. 59. P. 15.