

**АССОЦИАТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
В КРИСТАЛЛАХ ZnSe, СОВМЕСТНО
ЛЕГИРОВАННЫХ ЭЛЕМЕНТАМИ V И VII ГРУПП**

*Константин СУШКЕВИЧ¹, Никита СИМИНЕЛ²,
Наталья НЕДЕОГЛО¹, Анатолий СИМИНЕЛ²,
Дмитрий НЕДЕОГЛО¹*

¹ Молдавский государственный университет

² Институт прикладной физики

CZU: 535.37:621.315.592

nedeoglo_d@yahoo.com

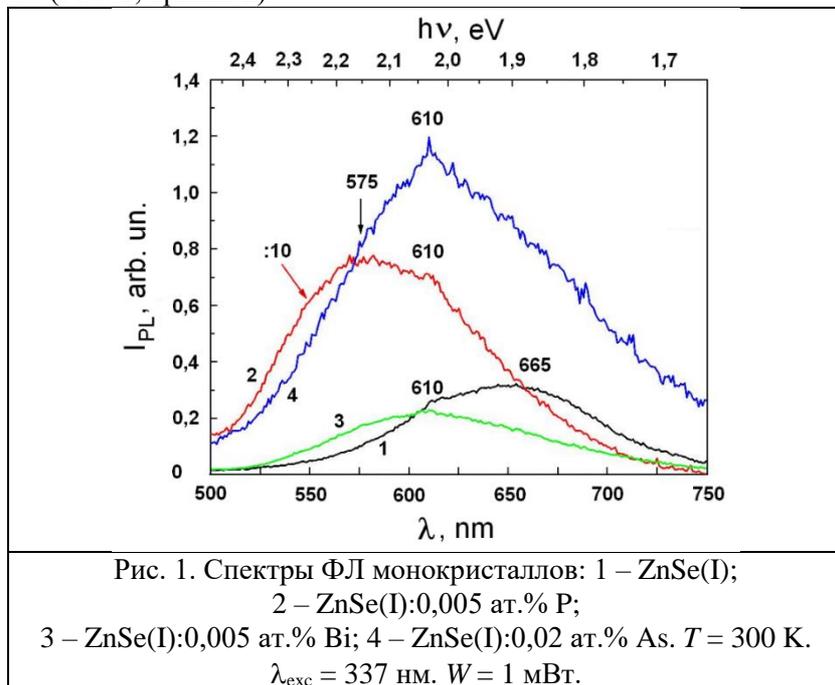
Создание оптоэлектронных устройств на основе широкозонного полупроводникового материала селенида цинка в значительной степени затруднено отсутствием хорошо отработанной технологии получения качественного *p-n* перехода в кристаллах этого соединения. Решение этой проблемы напрямую связано с получением низкоомных кристаллов *p-ZnSe* с дырочной проводимостью посредством легирования их мелкими акцепторными примесями. Известно, что такими примесями могут быть литий или натрий, расположенные в узлах цинковой подрешетки кристаллов ZnSe и формирующие акцепторные центры Li_{Zn} или Na_{Zn} с энергией активации 114 мэВ и 128 мэВ соответственно [1]. Однако атомы данных примесей, внедряясь в междуузлия (Li_i , Na_i), являются мелкими донорами с энергией ионизации 26,1 мэВ [2] и 24 мэВ [3] соответственно и компенсируют мелкую акцепторную примесь, ответственную за дырочную проводимость. Это создает определенные трудности в получении низкоомных кристаллов *p-ZnSe* данным способом. Высокая дырочная проводимость была обнаружена авторами [4] в кристаллах ZnSe, легированных элементами V группы As, Sb и Bi. При этом дырочная проводимость исследуемых кристаллов *p-ZnSe* была обеспечена, по мнению авторов [4], примесными атомами элементов V группы с энергией ионизации ~ (110-130) мэВ, сравнимой с глубиной залегания уровней Li_{Zn} и Na_{Zn} в ZnSe.

Недавно нами было высказано предположение, что совместное легирование кристаллов ZnSe сурьмой и йодом существенно увеличивает растворимость сурьмы в ZnSe [5] и, очевидно, может способствовать более эффективному легированию исследуемых кристаллов сурьмой. При этом было установлено [6], что такое совместное легирование существенно влияет на излучательные свойства кристаллов ZnSe(I):Sb. В частности, в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) появляется доминирующая по интенсивности полоса с максимумом, локализованным в окрестности (575-580) нм.

С целью расширения возможностей контролируемого управления излучательными свойствами селенида цинка, нами исследовано влияния совместного легирования образцов ZnSe йодом и элементами V группы (P, As, Sb и Bi) на формирование в них центров свечения и структуру спектров ФЛ. Исследование спектров ФЛ в интервале длин волн от 500 до 800 нм проводилось при 11 и 300 К и возбуждении лазерным излучением с длиной волны 337 и 447 нм. Излучение образцов анализировалось при помощи монохроматора МДР-23 и регистрировалось ФЭУ-79. Все исследованные образцы ZnSe, как легированные только йодом ZnSe(I), так и легированные йодом и элементами V группы ZnSe(I):(P, As, Bi), были получены методом химических транспортных реакций при (1185-1200) К с использованием йода в качестве транспортного агента и, следовательно, изначально содержали неконтролируемое количество йода. Совместное легирование образцов ZnSe йодом и элементами V группы осуществлялось в процессе их роста добавлением в реактор, помимо йода, легирующих примесей в количестве: 0,005 ат.% P, или 0,005 ат.% Bi, или 0,02 ат.% As.

Спектр излучения исходного образца ZnSe(I) характеризуется широкой ($\Delta w=0,335$ эВ) интенсивной полосой с максимумом вблизи 665 нм (Рис. 1, кривая 1). Совместное легирование кристалла ZnSe йодом и фосфором приводит к сильному увеличению интенсивности излучения во всей исследованной области длин волн, смещению основного максимума полосы видимого

излучения в коротковолновую область и локализации его при 575 нм (Рис. 1, кривая 2).



Незначительный перегиб при 610 нм в спектре ФЛ исходного образца ZnSe(I) трансформируется в отчетливо проявляющийся максимум в спектре излучения образца, легированного фосфором (Рис. 1, кривая 2). В спектрах ФЛ образцов ZnSe(I):Bi и ZnSe(I):As этот максимум становится доминирующим по интенсивности (Рис. 1, кривые 3 и 4). Одновременно с этим, внедрение примесей висмута и мышьяка в кристаллы ZnSe(I) усиливает интенсивность излучения в окрестности длин волн (570-580) нм.

Таким образом, проведенные исследования спектров ФЛ, включая опубликованные нами ранее результаты исследования кристаллов ZnSe(I):0,1 ат.% Sb [6], позволяют предположить, что примеси элементов V группы (P, As, Sb и Bi) формируют в

кристаллах $ZnSe(I)$ соответствующие ассоциаты акцепторного типа ($P_{Se}I_{Se}$), ($As_{Se}I_{Se}$), ($Sb_{Se}I_{Se}$), ($Bi_{Se}I_{Se}$), ответственные за полосы излучения с максимумами, локализованными вблизи (570-580) нм. Более детально структура ассоциативного центра ($Sb_{Se}I_{Se}$) и механизм формирования новой полосы ФЛ с максимумом, локализованным при 575 нм при прямом и косвенном возбуждении данного центра, был рассмотрен нами в [5, 6] на примере спектров ФЛ кристаллов $ZnSe(I):Sb$.

На рис. 2 представлены спектры ФЛ исходного $ZnSe(I)$ и легированного фосфором $ZnSe(I):P$ образцов при 11 и 300 К. При повышении температуры максимум полосы ФЛ исходного образца, легированного только примесью йода, смещается в длинноволновую область спектра (Рис. 2 а), а максимум полосы излучения образца, легированного совместно йодом и фосфором, – в коротковолновую область (Рис. 2 б). Смещение полосы ФЛ в коротковолновую область в случае $ZnSe(I):P$ указывает на то, что она является полосой активаторной люминесценции. Центром активаторного свечения является ассоциат ($P_{Se}I_{Se}$), состоящий из двухзарядного активатора, в общем случае элемента V группы (P_{Se} , As_{Se} , Sb_{Se} , Bi_{Se}), и однозарядного соактиватора – элемента VII группы (I_{Se}). Энергетический уровень донора I_{Se} в $ZnSe$ находится на глубине 35 мэВ от дна зоны проводимости, и при комнатной температуре атомы соактиватора I_{Se} практически полностью ионизированы. При этом активаторная люминесценция осуществляется не по схеме Пренера-Эшпла-Вильямса, а в результате излучательной рекомбинации свободного электрона с дыркой, локализованной на акцепторном центре ассоциативного дефекта, т.е. имеет место излучение по схеме Шена-Клазенса, и максимум полосы смещается в коротковолновую область спектра с ростом температуры (Рис. 2 б, кривая 2).

Таким образом, установлено, что совместное легирование кристаллов $ZnSe$ элементами V и VII групп приводит к формированию ассоциативных центров активаторной люминесценции, ответственных за новые широкие полосы длинноволнового излучения с максимумами, локализованными в окрестности длин волн от 570 до 580 нм.

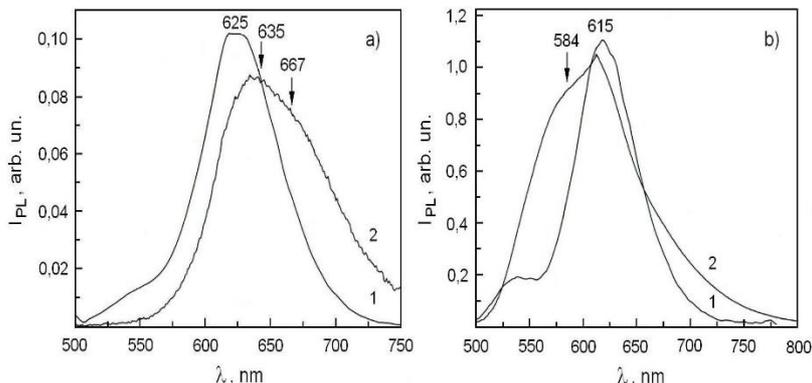


Рис. 2. Спектры ФЛ монокристаллов ZnSe(I) (а) и ZnSe(I):0,005 ат.% Р (b). T , К: 1 – 11; 2 – 300.
 $\lambda_{\text{exc}} = 447$ нм. W , мВт: 0,5 (а) и 1,0 (b).

Литература:

1. TEWS, H., VENGHAUS, H., DEAN, P.J. Excited states of shallow acceptors in ZnSe. In: *Phys. Rev. B*, 1979, vol.19, pp.5178-5184.
2. BHARGAVA, R.N., SEIMOUR, R.J., FITZPATRICK, B.J., HERKO, S.P. Donor-acceptor pair bands in ZnSe. In: *Phys. Rev. B*, 1979, vol.20, pp.2407-2419.
3. SWAMINATHAN, V., GREENE, L.C. Low-temperature photoluminescence in Ag-doped ZnSe. In: *J. Luminescence*, 1976, vol.14, pp.357-363.
4. МАХНИЙ, В.П., СЛЕТОВ, М.М., ЧАБАН, Ю.Я. Дырочная проводимость в кристаллах селенида цинка, легированных элементами V группы из паровой фазы. В: *Письма в ЖТФ*, 2001, т.26, сс.13-16.
5. SUSHKEVICH, K., GONCEARENCO, E., NEDEOGLO, N., NEDEOGLO, D. Photoluminescence of ZnSe samples doped with antimony and iodine. In: *Physica B: Cond. Matter*, 2020 (accepted for publication).
6. SUSHKEVICH, K., GONCEARENCO, E., NEDEOGLO, N., NEDEOGLO, D. Luminescent properties of ZnSe:Sb single crystals. In: *Mold. J. Phys. Sci*, 2019, vol.18, nr.(1-2), pp.1-5.

Cercetările au fost realizate în cadrul proiectului de Stat 20.80009.5007.12