

## СПЕКТРЫ ФОТОПРОВОДИМОСТИ СОБСТВЕННО-ДЕФЕКТНОГО СЕЛЕНИДА ЦИНКА Р-ТИПА

А.Н. Георгобиани, М.Б. Котляревский, А.А. Пегов, Б.Г. Урусов

*В спектрах фотопроводимости монокристаллических слоев ZnSe р-типа идентифицированы пики, обусловленные изолированными точечными дефектами  $V_{Zn}^{\bullet}$  и  $V_{Se}^{\bullet}$ , а также обнаружен пик, связанный с мелким акцепторным уровнем  $E_V + 0,12$  эВ.*

Фотолюминесцентные (ФЛ) и электрические свойства слоев ZnSe, обладающих собственно-дефектной дырочной проводимостью в интервале  $10^{-1} \div 10^{-9}$  Ом $^{-1}$  см $^{-1}$ , исследованы в работах /1,2/, где обнаружены в электрически активном состоянии мелкие акцепторные уровни  $E_V + 0,12$  эВ и  $E_V + 0,21$  эВ, причем последний идентифицирован как нейтральная вакансия цинка.

В данной работе приводятся результаты спектральных измерений фотопроводимости (ФП) этих кристаллов, проведенных с целью уточнения энергетического положения указанных уровней.

Методика приготовления специально нелегированных кристаллических слоев ZnSe р-типа путем отжига исходных кристаллов ZnSe п-типа в активированном паре селена (АПС) описана в /2/. В исходных кристаллах п-типа при 77 К в спектре ФЛ наблюдались либо обе известные "краевые" полосы Q и P, либо одна из них.

Как видно из рис. 1, при 77 К в спектрах ФП кристаллов, проявляющих в ФЛ одну из двух указанных краевых полос, наблюдается один и тот же пик ФП при 450 нм (2,755 эВ) полушириной  $\sim 30$  мэВ, тогда как в кристаллах с Q- и P-полосами этот пик несколько смещен в длинноволновую сторону (452 нм — 2,743 эВ) и по интенсивности приблизительно на порядок меньше, чем в кристаллах первых двух типов. Темновое сопротивление исходных кристаллов при 293 К составляло  $(1 \div 2) \cdot 10^{13}$  Ом. При увеличении температуры до комнатной происходит уменьшение фототока почти на два порядка и смещение пиков в длинноволновую сторону (рис. 1).

Существующая в литературе /3/ точка зрения, согласно которой пик ФП 450 нм обусловлен поглощением света в собственной полосе, по-видимому, является ошибочной. Во-первых, оценка ширины запрещенной зоны  $E_g$  по положению этого пика дает существенно заниженное значение по сравнению с ее известным значением ( $E_g \approx 2,81$  эВ /4/). Во-вторых, как показали исследования спектров ФП кристаллов, отожженных в различных технологических условиях, а также их температурной эволюции, наблюдаемый пик 450 нм является элементарным. На рис. 2 приведен фрагмент спектра ФП одного из кристаллов, отожженных при  $P_{min}$  в отпаянной кварцевой ампуле при 650°C, из которого видно присутствие трех полос:  $\sim 446$ ,  $\sim 450$  и  $\sim 454$  нм. Эти данные позволяют связать пики 450 и 454 нм с центрами, обуславливающими люминесценцию в Q- и P-полосах. И, в-третьих, результаты спектральных измерений ФП ZnSe р-типа также указывают, что существуют более коротковолновые пики ФП, чем пик 450 нм.

Спектр ФП кристаллов р-типа при 77 и 293 К существенно отличается от спектров ФП исходных кристаллов (рис. 3), причем в зависимости от режима отжига в АПС преобладают разные полосы. При 77 К можно выделить пять пиков ФП:  $\sim 442$ ,  $\sim 446$ ,  $\sim 454$ ,  $\sim 462$  и  $\sim 510$  нм. Характерным для кристаллов р-типа является неизменность, либо даже рост фототока с повышением температуры от азотной до комнатной. При 293 К во всех кристаллах р-типа наблюдается резко выраженный, зачастую доминирующий, пик  $\sim 477$  нм (2,6 эВ).

В самых низкоомных кристаллах ( $10^{-1} \div 10^{-3}$  Ом $^{-1}$  см $^{-1}$ ) удается наблюдать тонкую структуру в спектрах ФП вблизи края собственной полосы поглощения при 77 К. Поглощению в собственной полосе ZnSe р-типа соответствует точка перегиба кривой фототока в области  $\sim 440$  нм (рис. 2), а максимумы 442 и 446 нм по своему энергетическому положению соответствуют наблюдаемым в ZnSe свободному и связанному на акцепторе экситонам /5/ и обусловлены их диссоциацией, как это было ранее обнаружено для CdS /6/.

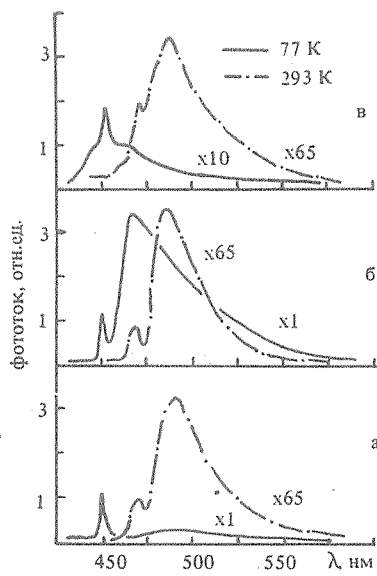


Рис. 1

Рис. 1. Спектральные зависимости ФП кристаллов ZnSe n-типа. в ФЛ которых присутствуют Q-полоса (а), P-полоса (б) и обе крайние полосы (в).

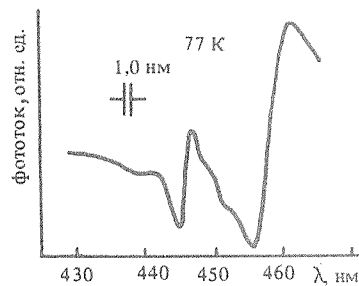


Рис. 2

Рис. 2. Тонкая структура спектра ФП кристалла ZnSe n-типа.

Рис. 3. Спектральные зависимости ФП кристаллов ZnSe p-типа.

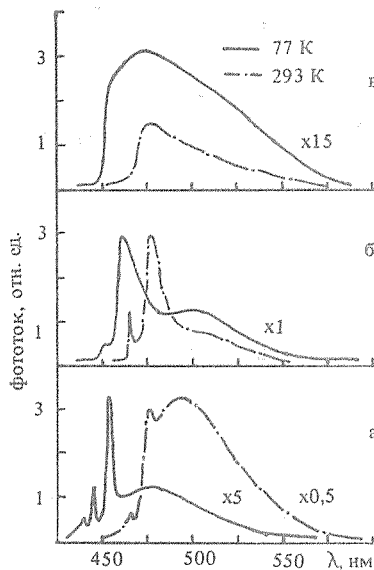


Рис. 3

Доминирующий пик ФП  $\sim 454$  нм связан с переходом мелкий акцепторный уровень — зона проводимости. Оценка значения энергии оптической ионизации  $E_i$  этого уровня может быть проведена по формуле Луковского [7], справедливой для длинноволнового края полосы ФП:

$$I_{\Phi} \sim (h\nu - E_i)^{3/2} / (h\nu)^3, \quad (1)$$

где  $I_{\Phi}$  — фототок. Экстраполяция прямой  $I_{\Phi}^{2/3} (h\nu)^2 = f(h\nu)$  к значению  $I_{\Phi} = 0$  дает значение  $E_i = 2,69$  эВ. Учитывая, что электрон-фононное взаимодействие для мелких акцепторных центров в ZnSe, как следует из исследований спектров возбуждения ФЛ полос Q и P, невелико и не дает сдвига Франка-Кондона, можно считать, что за пик ФП 454 нм ответственен мелкий акцептор  $E_v + 0,12$  эВ, обнаруженный в [2].

Как и следовало ожидать, в этих кристаллах нет центров, сенсбилизирующих электронную ФП. В противном случае наблюдать тонкую структуру спектров ФП было бы, очевидно, нельзя. В этих образцах есть

глубокий центр, ответственный за слабый длинноволновой пик  $\sim 480$  нм с энергией  $E_i = 2,1$  эВ, оцененной по выражению (1). За этот пик с учетом энергетического сдвига, связанного с более сильным, чем для мелких акцепторов электрон-фононным взаимодействием, отвечает центр  $E_v + 0,6$  эВ, идентифицированный в [2] как вакансия селена с одним электроном. Условия отжига при получении слоев ZnSe р-типа таковы, что объем исходного кристалла остается сильно компенсированным и даже глубокие акцепторы заполнены электронами. Отметим, что для всех кристаллов р-типа, и даже высокоомных исходных кристаллов п-типа, несмотря на то, что положение длинноволнового максимума может значительно меняться, энергия  $E_i$ , определенная с помощью выражения (1) до длинноволнового края, имеет одно и то же значение  $2,0 \div 2,1$  эВ. В более высокоомных кристаллах ZnSe р-типа превалирующим становится пик ФП  $\sim 462$  нм. Значение  $E_i$  для этого центра можно оценить только приближенно, так как длинноволновый край соответствующего пика искажен наложением сильного пика ФП  $\sim 510$  нм. Эта оценка дает  $E_i = 2,63$  эВ, что с учетом электрон-фононного взаимодействия близко к положению мелкого акцептора  $E_v + 0,21$  эВ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пегов А.А. и др. Тезисы докладов XXX совещания по люминесценции (неорганические кристаллы), Ровно, с. 57, 1984.
2. Георгобиани А.Н. и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 6, 21 (1986).
3. Terada T. J. Phys. Soc. Jap., 40, 1048 (1977).
4. Yamaguchi M. et al. J. Appl. Phys., 48, 5237 (1977).
5. Недеогло Л.Л., Симашкевич А.В. Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка. Кишинев, Штиинца, 1984.
6. Авен М. Физика и химия соединений  $AB^{\text{VI}}$ . (Пер. под ред. С.А. Медведева) М., Мир, 1970.
7. Lucovsky G. Sol. St. Commun., 3, 299 (1966).

Поступила в редакцию 5 апреля 1986 г.