

## СОСТОЯНИЕ ПРИМЕСИ НИКЕЛЯ В ТЕЛЛУРИДЕ КАДМИЯ

В. В. Слынько, П. И. Бабий, Р. В. Гамерник, Ю. П. Гнатенко

Институт проблем материаловедения, 274001, Черновцы, Украина  
(Получена 19 июля 1993 г. Принята к печати 7 октября 1993 г.)

Исследованы спектры примесного поглощения и фотогальванического тока кристаллов CdTe, легированных никелем в концентрации  $10^{18} \div 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Установлено, что никель находится в двух зарядовых состояниях —  $\text{Ni}^{2+} (3d^8)$  и  $\text{Ni}^+ (3d^9)$ .

Энергии донорных и акцепторных состояний, полученные по спектрам фотогальванического тока и эффекту Холла, находятся в приемлемом согласии. Однако обнаруженные глубокие уровни нельзя приписать чисто примесным состояниям.

Учитывая отсутствие парамагнитной составляющей восприимчивости в кристаллах CdTe : Ni, а также сильную компенсацию свободных носителей ( $n \approx p \approx 10^7 \div 10^8 \text{ см}^{-3}$  при  $T = 300 \text{ K}$ ), сделан вывод об образовании нейтральных комплексов, глубина залегания которых и определена в настоящей работе.

При исследовании магнитной восприимчивости и магнитной анизотропии было обнаружено, что примеси группы железа — Sc, Ti и Ni — не сохраняют собственный магнитный момент в решетке CdTe [1].

Отсутствие локализованных магнитных моментов в CdTe : Sc [2] связано с тем, что  $3d^1$ -электроны становятся свободными и образуют примесную донорную зону. В отличие от CdTe : Sc кристаллы CdTe : Ti являются высокоомными и концентрация электронов при  $T = 300 \text{ K}$  составляет  $10^7 \div 10^8 \text{ см}^{-3}$ . Такие низкие концентрации обусловлены образованием нейтральных комплексов  $(\text{Ti}_{\text{Cd}}^+ \text{V}_{\text{Cd}}^-)^*$ , для которых глубина залегания уровней составляет  $E_i = E_c - (0.73 \pm 0.03) \text{ эВ}$ .

Настоящая работа является продолжением предыдущих исследований и посвящена изучению состояния примеси никеля в теллуриде кадмия. С этой целью исследованы спектры примесного поглощения и фотогальванического тока, а также привлечены экспериментальные результаты по магнитным [1] и кинетическим свойствам [3].

## Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение

Монокристаллы CdTe : Ni получены методом Бриджмена, при этом легирующая примесь вводилась в ростовую шихту.

Спектры примесного поглощения измерены на монокристаллах с естественной огранкой при  $T = 4.5 \text{ K}$  на спектрометре КСВУ-23. Спектры фотогальванического тока получены при  $T = 77 \text{ K}$  с помощью спектрометра В7-30 методом сканирования по спектру от меньших энергий падающих квантов к большиим. В соответствии с применяемой методикой [4] на графиках знак фотогальванического тока (ФГТ) соответствует знаку заряда на передней грани кристалла, т. е. возбужденные носители имеют противоположный знак.

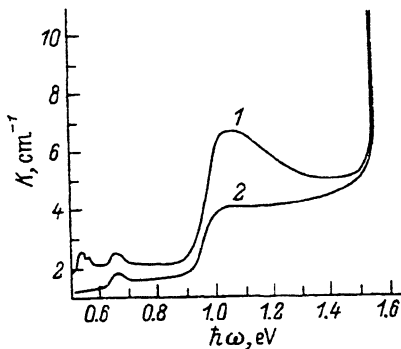


Рис. 1. Спектры примесного поглощения  $K$  в образцах  $\text{CdTe}:\text{Ni}$ .  $N_{\text{Ni}}$ ,  $\text{см}^{-3}$ : 1 —  $5 \cdot 10^{19}$ , 2 —  $5 \cdot 10^{18}$ .

По сравнению с нелегированным материалом в спектрах примесного поглощения, полученных на монокристаллах  $\text{CdTe}:\text{Ni}$  при концентрациях атомов никеля  $N_{\text{Ni}} = 5 \cdot 10^8$  и  $5 \cdot 10^{19}$   $\text{см}^{-3}$ , обнаружены полосы дополнительного поглощения с максимумами при 0.63 и 1.03 эВ (рис. 1, кривые 1, 2). Кроме того, при  $N_{\text{Ni}} = 5 \cdot 10^{19}$   $\text{см}^{-3}$  обнаружена полоса 0.54 эВ (рис. 1, кривая 1).

В промежуточном кристаллическом поле теллурида кадмия  $T_d$ -симметрии основное состояние  ${}^3F$  иона  $\text{Ni}^{2+}$  ( $3d^8$ ) расщепляется на три термина  ${}^3T_1(F)$ ,  ${}^3T_2(F)$  и  ${}^3A_2(F)$  [5]. При этом основной терм  ${}^3T_1(F)$  с учетом спин-орбитального взаимодействия распадается на четыре уровня  $\Gamma_1, \Gamma_4, \Gamma_3, \Gamma_5$ , нижним из которых является синглет  $\Gamma_1$  с нулевым магнитным моментом. Основное состояние  ${}^2D$  иона  $\text{Ni}^+$  ( $3d^9$ ) расщепляется на два термина  ${}^2T_2(D)$  и  ${}^2E(D)$  [6].

Наблюдаемые полосы 0.63 и 1.03 эВ характерны для ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в соединениях  $A^{II}B^VI$  и обусловлены внутрицентровыми переходами с основного уровня  ${}^3T_1(F)$  на уровни  ${}^3T_2(F)$  и  ${}^3A_2(F)$  соответственно. Обнаруженная полоса поглощения при 0.54 эВ соответствует электронному переходу с уровня  ${}^2T_2(D)$  на  ${}^2E(D)$  в ионе  $\text{Ni}^+$ .

Таким образом, при концентрации вводимых атомов никеля  $N_{\text{Ni}} = 5 \cdot 10^{19}$   $\text{см}^{-3}$  в  $\text{CdTe}$  обнаружено два зарядовых состояния примеси,  $\text{Ni}^+$  и  $\text{Ni}^{2+}$  при  $N_{\text{Ni}} = 5 \cdot 10^{18}$   $\text{см}^{-3}$  — только состояния  $\text{Ni}^{2+}$ .

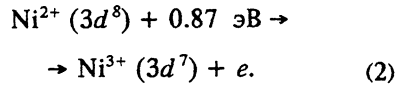
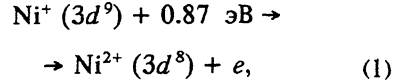
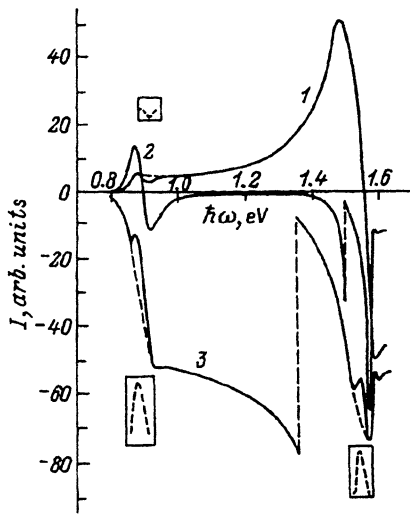
Все полосы, связанные с внутрицентровыми переходами, заметно уширены. Такое уширение существенно больше уширения, обусловленного электрон-фононным взаимодействием. Можно предположить, что оно вызвано взаимодействием дискретного примесного состояния с зонными состояниями  $\text{CdTe}$ , т. е. основное состояние никеля находится ниже потолка валентной зоны. Поглощение в спектральном диапазоне от 0.9 эВ до края обусловлено наложением фотоионизационного и внутрицентрового переходов.

В спектрах ФГТ (рис. 2) при  $N_{\text{Ni}} = 10^{18}$  и  $10^{19}$   $\text{см}^{-3}$  в области 0.87 эВ наблюдаются полосы положительной полярности (кривые 1, 2). При энергии возбуждающих квантов 0.92 эВ наблюдается полоса отрицательной полярности на фоне тока положительной полярности в кристаллах с  $N_{\text{Ni}} = 10^{18}$   $\text{см}^{-3}$  (кривая 1) и такая же полоса на фоне тока отрицательной полярности при  $N_{\text{Ni}} = 10^{19}$   $\text{см}^{-3}$  (кривая 2). В образцах с  $N_{\text{Ni}} = 5 \cdot 10^{19}$   $\text{см}^{-3}$  проявляются аналогичные полосы на фоне тока отрицательной полярности (кривая 3).

Согласно применяемой методике, появление в спектрах полосы положительной полярности свидетельствует о фотоионизации электронов с примесного уровня в зону проводимости, а полосы отрицательной полярности — о возбуждении электронов валентной зоны на примесный уровень.

Полоса 0.87 эВ положительной полярности может соответствовать одному из фотоионизационных процессов:

Рис. 2. Спектры фотогальванического тока  $I$  в образцах CdTe: Ni.  $N_{Ni}$ ,  $см^{-3}$ : 1 —  $10^{18}$ , 2 —  $10^{19}$ , 3 —  $5 \cdot 10^{19}$ .

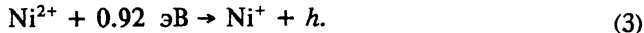


Отсюда следует, что донорный уровень  $E_c - 0.87$  эВ создается либо состоянием  $Ni^{2+}$ , либо состоянием  $Ni^{3+}$ .

В [7, 8] показано, что донорный уровень  $Ni^{3+}$  не может реализоваться в CdTe, поскольку находится несколько ниже вершины валентной зоны. Следовательно, донорный уровень  $E_c - 0.87$

эВ обязан состоянию  $Ni^{2+}$ , возникающему в результате фотоионизационного процесса (1).

Полоса 0.92 эВ отрицательной полярности связана с возбуждением электронов валентной зоны на примесный уровень  $E_v + 0.92$  эВ (или с фотоионизацией дырки с примесного уровня в валентную зону). По данным фото-ЭПР такой акцепторный уровень создается состоянием  $Ni^+$  [9]. Таким образом, реакцию фотоионизации, которая соответствует полосе 0.92 эВ, можно записать как



Если определить положение акцепторного уровня  $E_v + 0.92$  эВ относительно дна зоны проводимости и сравнить его с положением донорного уровня  $E_c - 0.87$  эВ, то получим, что состояние  $Ni^{2+}$  находится ниже состояния  $Ni^+$ . Последнее согласуется с порядком расположения ионов никеля в CdTe в зависимости от зарядового состояния, приведенным в работе [8].

Необходимо отметить, что в противоположность спектрам оптического поглощения спектры ФГТ указывают на существование двух зарядовых состояний,  $Ni^+$  и  $Ni^{2+}$ , во всех исследованных образцах с  $N_{Ni} = 10^{18}$ ,  $10^{19}$  и  $5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Рассмотрим особенности в спектрах ФГТ при энергиях фотонов выше 1.4 эВ. При  $N_{Ni} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$  наблюдается интенсивная полоса положительной полярности в области 1.49 эВ, которая соответствует ионизации электронов с акцепторных уровней  $E_v + 0.09$  эВ в зону проводимости. Сильное нарастание ФГТ в области переходов зона—зона соответствует  $p$ -типу проводимости.

Полоса ФГТ отрицательной полярности с максимумом при 1.56 эВ, которая обнаруживается в образцах с  $N_{Ni} = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , связана с возбуждением электронов из валентной зоны на донорный уровень  $E_c - 0.03$  эВ. Аналогичная полоса имеется и при  $N_{Ni} = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  с той лишь разницей, что на левом ее крыле появляется провал, который можно интерпретировать как наложение на полосу отрицательной полярности полосы положительной полярности с максимумом при 1.54 эВ. Последняя связана с ионизацией электронов с акцепторного уровня  $E_v + 0.05$  эВ в зону проводимости.

Обратимся к результатам исследования кинетических эффектов [3]. Концентрация свободных носителей в CdTe: Ni составляет  $10^7 \div 10^8 \text{ см}^{-3}$  при

$T = 300$  К, т. е., как и в случае  $\text{CdTe}:\text{Ti}$ , близка к собственной. Энергии примесных уровней в образцах с  $N_{\text{Ni}} = 5 \cdot 10^{18}$  и  $10^{19}$   $\text{см}^{-3}$  определены по зависимости  $\lg(RT^{3/2}) = f(10^3/T)$  и соответственно равны  $E_i = E_c - (0.07 \pm \pm 0.03)$  эВ и  $E_i = E_v + (0.81 \pm 0.03)$  эВ.

Можно считать, что энергии донорных и акцепторных уровней, полученные по спектрам ФГТ и эффекту Холла, находятся в приемлемом согласии. Однако указанные глубокие уровни нельзя приписать чисто примесным состояниям. При измерении магнитной восприимчивости кристаллов  $\text{CdTe}:\text{Ni}$  нами не обнаружено парамагнитной составляющей  $\chi_p$  в интервале температур 77—300 К. Последняя, как известно, определяется нескомпенсированными спиновыми моментами электронов незаполненной  $3d$ -оболочки. Поскольку основное состояние атома никеля немагнитно, составляющая  $\chi_p$  должна определяться возбужденными состояниями, пока величина  $kT$  не станет сравнимой с энергетическим расстоянием между основным и первым возбужденным состояниями [10].

Отсутствие  $\chi_p$  дает основание считать, что в матрице  $\text{CdTe}$  происходит полное заполнение  $3d$ -оболочки атома никеля, обладающей нулевым спиновым магнитным моментом. Недостающие электроны в почти полностью заполненной  $3d^8$ - или  $3d^9$ -оболочке иона никеля можно рассматривать как дырки с положительным эффективным зарядом [11]. Естественно предположить, что ионы никеля взаимодействуют с отрицательно заряженными вакансиями кадмия и образуют нейтральные комплексы, глубина залегания которых определена в настоящей работе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] П. И. Бабий, Н. П. Гавалешко, Ю. П. Гнатенко, Р. Д. Иванчук, А. В. Савицкий, В. В. Слынько, Е. И. Слынько. Препринт ИФ АН УССР, 43. № 3. Киев (1983).
- [2] П. И. Бабий, В. В. Слынько, Ю. П. Гнатенко, П. Н. Букиевский, М. И. Илащук, О. А. Парфенюк. ФТП, 24, 1444 (1990).
- [3] В. В. Слынько, П. И. Бабий, Р. В. Гамерник, Ю. П. Гнатенко, О. А. Парфенюк, М. И. Илащук. Тез. докл. III Всес. н.-техн. конф. «Материаловедение халькогенидных полупроводников», 1, 51. Черновцы (1991).
- [4] Р. В. Гамерник, Ю. П. Гнатенко, А. С. Крочук, З. С. Пославский. УФЖ, 33, 1167 (1988).
- [5] H. A. Weakliem. J. Chem. Phys., 36, 2117 (1962).
- [6] G. Roussel, G. Nagel, H. G. Schulz. Z. Phys. B: Condens. Mater., 53, 95 (1983).
- [7] В. И. Соколов. ФТП, 29, 1848 (1987).
- [8] V. I. Sokolov, K. A. Kikoin. Sov. Sci. Rev. A. Phys., 12, 147 (1989).
- [9] G. Brunthaler, W. Janisch. Acta Phys. Polon., A71, 355 (1987).
- [10] J. P. Mahoney, C. C. Lin. J. Chem. Phys., 53, 4286 (1970).
- [11] С. Крупичка. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов, 1. М. (1976).

Редактор Л. В. Шаронова