

УДК 621.315.592

©1994 г.

## ВОДОРОДОПОДОБНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ $3d$ -ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ ОБЗОР

*В.И.Соколов*

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук, 620219, Екатеринбург, Россия  
(Получен 30 июня 1993 г. Принят к печати 7 декабря 1993 г.)

Примеси  $3d$ -элементов в полупроводниках  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{III}B^V$  являются изовалентными и имеют частично заполненную  $3d$ -оболочку, благодаря чему создают энергетические состояния. Возбужденные состояния  $3d$ -оболочки (внутрицентровые возбуждения) проявляются в спектрах поглощения и люминесценции, при этом число электронов в  $3d$ -оболочке не меняется. Для некоторых  $3d$ -примесей в соединениях  $A^{II}B^{VI}$  обнаружены возбуждения нового типа, когда один электрон переходит из  $3d$ -оболочки на водородоподобную орбиту, не теряя связи с примесью, или электрон из валентной зоны переходит в  $3d$ -оболочку, а дырка остается на водородоподобной орбите. В последние годы получено много экспериментальных данных о водородоподобных возбуждениях  $3d$ -примесей в различных полупроводниках. Систематизация этих результатов о водородоподобных возбуждениях  $3d$ -примесей является целью обзорной статьи.

1. Примеси переходных элементов в полупроводниках привлекают пристальное внимание исследователей. Это обусловлено возрастающим практическим применением полупроводников, содержащих примеси переходных элементов (получение полуизолирующих подложек, электролюминесцентных материалов и материалов для быстродействующих фотоприемников света и т.д.). Примеси  $3d$ -элементов образуют ряд с «близкими» свойствами, что представляет интерес для проверки теоретических моделей.

$3d$ -примеси элементов находятся, как правило, в нейтральном относительно решетки состоянии с конфигурацией  $d^n$ . Для такой примеси с сильной локализацией волновых  $d$ -функций характерны внутрицентровые состояния, которые можно понимать как внутрицентровые возбуждения  $3d$ -примеси. Образование таких возбуждений происходит без изменения числа электронов в  $d$ -оболочке. Примеси переходных элементов создают глубокие уровни донорного ( $0/+$ ) и акцепторного ( $0/-$ ) типов, описываемые гибридизацией зонных и  $d$ -состояний.

Результаты экспериментальных исследований привели к пониманию, что примеси переходных элементов обладают также энергетическими состояниями водородоподобного типа. Они образуются благодаря тому, что электрон (или дырка)  $d$ -оболочки под влиянием света переходит на водородоподобную орбиту, на которой носитель удерживается кулоновским полем  $d$ -примеси, положительно (отрицательно) заряженной относительно решетки после перехода электрона (дырки)  $d$ -оболочки. Такие образования можно рассматривать как слабо локализованные, водородоподобные возбуждения  $3d$ -примесей. Они представляют самостоятельный интерес, так как водородоподобный носитель вращается вокруг остова, имеющего орбитальный и спиновый моменты. Эти состояния привлекают интерес новыми эффектами, вытекающими из сосуществования водородоподобных и внутрицентровых возбуждений  $3d$ -примеси и их взаимодействия. Изучение водородоподобных состояний  $3d$ -примесей важно для теории и эксперимента, так как дает новый способ получения информации о сложном типе примесных центров в полупроводниках. Цель данного обзора — систематизация экспериментальных результатов по водородоподобным возбуждениям  $3d$ -примесей и привлечение внимания исследователей к более детальному изучению таких возбуждений.

2. Обратимся к обсуждению изовалентных или изоэлектронных примесей (ИП) в полупроводниках, поскольку  $3d$ -примеси в соединениях  $A^{II}B^{VI}$  и  $A^{III}B^V$  зачастую выступают в таком качестве. Для соединений  $A^{II}B^{VI}$  ИП, замещающими анион, являются другие атомы группы VI периодической системы элементов. Атомы группы II имеют только 2 валентных электрона  $s$ -типа, которые они отдадут на образование ионно-ковалентных связей, характерных для соединений  $A^{II}B^{VI}$ . Электроны полностью заполненных  $d$ -оболочек в связях не участвуют. ИП являются другие атомы группы II, имеющие по 2  $s$ -электрона. Переходные металлы  $3d$ ,  $4d$ ,  $5d$  и редкоземельные элементы  $4f$  имеют, как правило, по 2 электрона  $s$ -типа и частично заполненные  $d$ - или  $f$ -оболочки, электроны которых тоже могут участвовать в образовании химических связей. Многочисленные экспериментальные исследования  $3d$ -примесей свидетельствуют о том, что, выступая в качестве примесей замещения в полупроводниках  $A^{II}B^{VI}$  и  $A^{III}B^V$ , эти примеси, как правило, отдают в валентную зону столько электронов, сколько надо, чтобы насытить все химические связи с ближайшим окружением, и проявляют себя как изоэлектронные. ИП, имеющие полностью заполненные оболочки, будем называть «простыми», в то время как примеси, имеющие частично заполненные  $d$ - или  $f$ -оболочки, будем называть «структурными». Такое разделение изоэлектронных примесных центров соответствует идеям Робинса, Дина и Мастерова [1,2]. ИП имеют нейтральное по отношению к решетке зарядовое состояние  $M^0$ .

ИП отличается от замещаемого атома количеством остовых электронов, не участвующих в образовании химических связей. Возмущения, вносимые такой примесью в электронный спектр полупроводника, определяются короткодействующим потенциалом, возникающим за счет различия остовов примеси и атома решетки. В запрещенной зоне формируются энергетические состояния донорного или акцепторного типов, а примесь является ловушкой для дырок или электронов соответственно. При захвате носителя ИП приобретает заряд относительно решетки  $M^+$  или  $M^-$ .

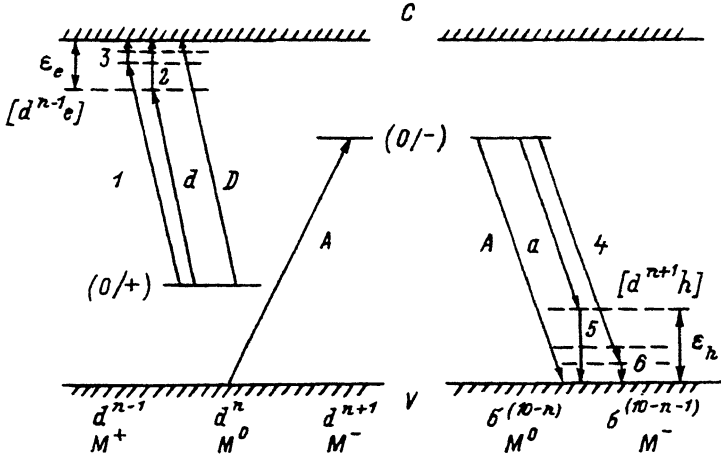


Рис. 1. Изображение донорных (0/+) и акцепторных (0/-) уровней 3d-примесей на одноэлектронной схеме. Показаны переходы с ионизацией примеси (D, A), переходы в водородоподобные состояния (d, a, 1, 4). Отрыв водородоподобного носителя в разрешенную зону описывается переходами 2, 3 или 5, 6. Энергия ионизации электрона для ДЭ  $[d^{n-1}e]$  —  $\epsilon_e$ , а дырки для АЭ  $[d^{n+1}h]$  —  $\epsilon_h$ .

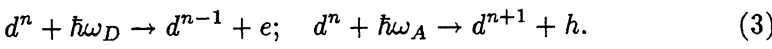
Изменение зарядового состояния возможно также при облучении светом с энергией кванта, большей порога ионизации примесного центра. Для примеси донорного типа ионизация может описываться реакцией (рис. 1)



где  $\hbar\omega_D$  — энергетическое расстояние донорного уровня до дна зоны проводимости,  $e$  — электрон зоны проводимости. Для примеси с акцепторным уровнем возможен переход электрона из валентной зоны на примесный центр. При этом центр заряжается отрицательно относительно решетки, а в валентной зоне появляется дырка  $h$  (рис. 1)



Для структурных примесей эти переходы можно конкретизировать с указанием заполнения 3d-оболочки:



Энергии  $\hbar\omega_D$  и  $\hbar\omega_A$ , отсчитанные соответственно от дна зоны проводимости и от вершины валентной зоны, дают положения донорного и акцепторного уровней, создаваемых ИП. Для простого примесного центра глубокое энергетическое состояние возникает за счет отщепления локальным потенциалом состояний разрешенных зон и в принципе есть состояние одноэлектронное. Для структурной примеси глубокое состояние есть состояние d-типа, видоизмененное за счет гибридизации с зонными состояниями. Поскольку энергетические состояния для структурных примесей формируются большим числом электронов, энергии  $\hbar\omega_D$  и  $\hbar\omega_A$  для них есть по существу переход из одного многоэлектронного состояния в другое. Для обозначения донорных и акцепторных уровней структурных ИП в соединениях  $A^{II}B^{VI}$  и  $A^{III}B^V$

используются зарядовые состояния до и после перехода (0/+) для донора и (0/-) для акцептора или заполнение  $d$ -оболочки до и после перехода (рис. 1). Изменение числа электронов ИП до и после перехода указывают наклонными линиями («диагональные» переходы Аллена [3]). Переход (2) можно описывать как переход дырки в валентную зону.

Рассмотрим подробнее переход электрона под влиянием света в зону проводимости, при котором примесь приобретает положительный заряд  $M^+$ . Дополнительно к короткодействующему потенциалу примеси появляется дальнедействующее кулоновское поле, которое может захватить электрон на водородоподобную орбиту. Возникшее образование обозначим  $[M^+e]$  (квадратные скобки символизируют кулоновскую связь). Энергия системы понизится на  $\varepsilon_e$  — величину водородоподобной энергии электрона в кулоновском поле иона  $M^+$ . Переход в состояние  $[M^+e]$  описывается реакцией

$$M^0 + \hbar\omega_d \rightarrow [M^+e], \quad (4)$$

$$\hbar\omega_d = \hbar\omega_D - \varepsilon_e. \quad (5)$$

Аналогично в случае акцепторного центра можно ожидать связывания дырки в кулоновском поле центра  $M^-$  и возникновения состояния  $[M^-h]$ :

$$M^0 + \hbar\omega_a \rightarrow [M^-h], \quad (6)$$

$$\hbar\omega_a = \hbar\omega_A - \varepsilon_h, \quad (7)$$

где  $\varepsilon_h$  — энергия связи водородоподобной дырки в кулоновском поле центра  $M^-$  (рис. 1).

Для структурных ИП выражения (4) и (6) можно записать с учетом изменения заполнения  $3d$ -оболочки:

$$d^n + \hbar\omega_d \rightarrow [d^{n-1}e]; \quad d^n + \hbar\omega_a \rightarrow [d^{n+1}h]. \quad (8)$$

Для описания водородоподобных состояний простых ИП авторы [4] ввели понятия изоэлектронный донор для  $[M^+e]$  и изоэлектронный акцептор для  $[M^-h]$ . Эти термины кажутся неудачными по двум причинам. Во-первых, простая ИП имеет в запрещенной зоне акцепторное или донорное состояние. Структурные примеси могут иметь одновременно как донорное, так и акцепторное глубокие состояния. Поэтому при использовании термина изоэлектронный акцептор может возникнуть путаница — относится ли это к водородоподобному состоянию или к глубокому энергетическому состоянию (0/-). Во-вторых, термин изоэлектронный донор (акцептор) не отражает явно того обстоятельства, что речь идет о возбуждении примеси.

Широко распространено понимание водородоподобных образований  $[M^+e]$  и  $[M^-h]$  как локализованных на нейтральных ИП экситонов [5,6]. При этом один носитель захватывается локальным потенциалом примеси и находится вблизи центра, заряжая его относительно решетки. Второй носитель захватывается кулоновским полем центра и находится на водородоподобной орбите. При локализации экситона на

структурной ИП первый носитель захватывается на  $d$ -оболочку. Следует признать, что это описание не адекватно отражает физическую ситуацию. Говорить о локализации экситона, т.е. многоэлектронного образования, имеет смысл тогда, когда дополнительная энергия локализации меньше энергии связи экситона. Локализованный экситон может быть оторван как целое каким-либо воздействием. Именно так происходит локализация экситонов на мелких водородоподобных примесях [7] или на флуктуациях состава в твердых растворах [8]. В случае захвата экситона на изоэлектронный центр энергия связи первого носителя превышает (иногда в десятки раз) энергию локализации водородоподобного носителя. Поэтому последний будет отрываться в первую очередь под влиянием внешнего воздействия.

Естественно понимать образования  $[M^-h]$  и  $[M^+e]$  как водородоподобные возбуждения ИП. Особенно это понятно для  $d$ -примеси, для которой состояния  $[d^{n-1}]$  и  $[d^{n+1}]$  возникают в результате перехода электрона, дырки из  $d$ -оболочки на слабо локализованную орбиту, представляя собой возбужденное нестационарное водородоподобное состояние донорного или акцепторного типа. Именно так понимал это состояние Р. Лингль [9], первым объяснивший узкую линию в спектре люминесценции ZnO:Cu как переход дырки из слабо локализованного состояния в сильно локализованное состояние  $d$ -оболочки, т.е.  $[d^{10}h] \rightarrow d^9$  в наших обозначениях. Авторы [10] называют образование  $[d^{10}h]$  для Cu как нестационарный мелкий акцептор. Чтобы подчеркнуть возбужденное состояние примеси — самую важную особенность этих образований, мы считаем обоснованным для  $[d^{n-1}e]$  и  $[d^{n+1}h]$  использовать термины донорный экситон (ДЭ)  $3d$ -примеси и акцепторный экситон (АЭ)  $3d$ -примеси. Термины ДЭ и АЭ были введены авторами [11]. Они достаточно выразительны, удачно отражают возбужденное состояние примеси и тип водородоподобного носителя. В этих терминах АЭ Cu  $[d^{10}h]$  тождественно эквивалентно обозначению TSA  $[Cu^+h]$  работы [10]. Поэтому в дальнейшем для описания водородоподобных возбуждений  $3d$ -примесей мы будем использовать термины ДЭ  $[d^{n-1}e]$  и АЭ  $[d^{n+1}h]$ .

Рассмотрим некоторые свойства ДЭ, основанные на общих соображениях. Поскольку это водородоподобное образование, для него должен быть характерен спектр типа  $E_n \sim 1/n^2$ , где  $n$  — главное квантовое число. Энергия ионизации слабо связанного электрона (рис. 1) может быть принята равной энергии ионизации классического донора, определяемой по методу эффективной массы для простой зоны

$$\varepsilon_e = \frac{e^4 m^*}{2\hbar^2 \varepsilon_0^2 n^2} = 13.6 \frac{\mu}{(n\varepsilon_0)^2} [\text{эВ}], \quad (9)$$

где  $\mu$  — эффективная масса электрона на дне зоны проводимости, выраженная в массах свободного электрона ( $m^*/m_0$ ),  $\varepsilon_0$  — низкочастотная диэлектрическая проницаемость. Величина энергии ионизации может отличаться от классической за счет основной поправки. Энергетический спектр также усложняется из-за того, что пакет блоховских волн зоны проводимости связывается с центром, имеющим не нулевой спиновый или орбитальный моменты (конфигурация  $d^{n-1}$  для ДЭ). Как показано в [6], волновая функция ДЭ может быть представлена в ви-

Таблица 1. Состояния ДЭ и АЭ некоторых ИП

Примесь	Донор	Акцептор	Простая ИП	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>
ДЭ	Г <sub>6</sub>	-	Г <sub>3</sub> , Г <sub>4</sub> , Г <sub>5</sub>	Г <sub>6</sub>	Г <sub>3</sub> , Г <sub>4</sub> , Г <sub>5</sub>	2Г <sub>6</sub> , 2Г <sub>7</sub> , 3Г <sub>8</sub>	Г <sub>2</sub> , Г <sub>3</sub> , Г <sub>4</sub> , 2Г <sub>5</sub>
АЭ	-	Г <sub>8</sub>	Г <sub>3</sub> , Г <sub>4</sub> , Г <sub>5</sub>	Г <sub>8</sub>	Г <sub>3</sub> , Г <sub>4</sub> , Г <sub>5</sub>	Г <sub>8</sub>	Г <sub>1</sub> , Г <sub>2</sub> , Г <sub>3</sub> , 2Г <sub>4</sub> , 2Г <sub>5</sub>

де произведения атомной  $d$ -типа и водородоподобной функций. Полное представление для DE  $\Gamma_{DE} = \Gamma_d \times \Gamma_c \times \Gamma_H$ , где  $\Gamma_d$  — неприводимое представление для основного состояния конфигурации  $d^{n-1}$ ,  $\Gamma_c$  — неприводимое представление, описывающее дно зоны проводимости,  $\Gamma_H$  — неприводимое представление, описывающее огибающую волновую функцию водородоподобного электрона. В табл. 1 представлены состояния  $s$ -типа для ДЭ и АЭ ИП в кристаллах со структурой цинковой обманки в сравнении с водородоподобными состояниями классических доноров и акцепторов. Для АЭ ситуация сложнее из-за вырождения валентной зоны, но полное представление находится в виде произведения  $\Gamma_{AE} = \Gamma_d \times \Gamma_v \times \Gamma_H$ , где  $\Gamma_v$  — неприводимое представление, описывающее вершину валентной зоны.

Как видно из табл. 1, число и тип состояний ДЭ и АЭ  $3d$ -примесей существенно отличается от соответствующих характеристик классических доноров и акцепторов, а также ДЭ и АЭ простых ИП. Если рассматривать состояние  $p$ -типа, то различие еще больше. Здесь важно подчеркнуть также, что ДЭ и АЭ простых ИП имеют один и тот же набор энергетических состояний для любых примесей (ZnTe:O, GaP:N и т.д.). ДЭ и АЭ  $3d$ -примесей обладают индивидуальным набором водородоподобных состояний для каждой примеси [6].

Недостроенная  $d$ -оболочка имеет набор многоэлектронных энергетических состояний, характерный для каждой конфигурации  $d^n$  и симметрии кристалла. Общее число  $d$ -электронов не изменяется, если система переходит из одного состояния в другое, но происходит, например, перераспределение числа электронов по одноэлектронным  $e$ - и  $t_2$ -состояниям. Это внутрицентровые возбуждения, которые будем обозначать  $(d^n)^*$ . На рис. 2 приведен пример внутрицентровых воз-

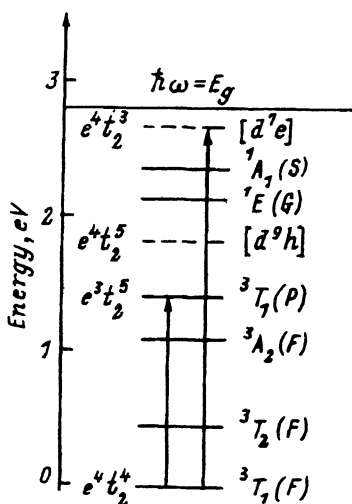


Рис. 2. Энергетические многоэлектронные состояния иона Ni<sup>2+</sup> (конфигурация  $d^8$ ) в ZnSe:Ni. Показаны переходы из основного состояния конфигурации  $d^8$   $^3T_1(F)$  во внутрицентровое  $^3T_1(P)$  и водородоподобное  $[d^7e]$  возбужденные состояния. Слева указаны комбинации  $e$ - и  $t_2$ -электронов, соответствующие конфигурациям  $d^8$ ,  $d^7$  и  $d^9$ .

буждений  $Ni^{2+}$  (конфигурация  $d^8$ ) в  $ZnSe$ . Состояния  $[d^{n-1}e]$  и  $[d^{n+1}h]$  сосуществуют с внутрицентровыми возбуждениями  $(d^n)^*$ .

3. Водородоподобные возбуждения простых ИП или изоэлектронных комплексов изучаются довольно интенсивно. Основным наиболее чувствительным методом является наблюдение спектров фотолюминесценции [4,5,10,11]. Интенсивная излучательная рекомбинация характерна для таких систем и обусловлена аннигиляцией электронно-дырочной пары вблизи примесного центра. Поскольку примесь не имеет внутренних степеней свободы, излучательная рекомбинация наблюдается вследствие перехода из водородоподобного состояния с квантовым числом  $n = 1$  в основное состояние примеси (на рис. 1 переходы  $d$  или  $a$  с испусканием кванта света). В спектрах возбуждения такого излучения наблюдаются водородоподобные состояния с квантовыми числами  $n \geq 2$  [5,12,13]. Используется также метод наведенного поглощения. Если время жизни в состоянии  $n = 1$  велико, то за счет переходов  $d$  или  $a$  накапливается достаточное число возбужденных примесей. При этом условии можно зарегистрировать переход в континуум состояний (переходы 2, 5, рис. 1) или в возбужденные состояния с  $n \geq 2$  под влиянием второго кванта света в ИК диапазоне. Такое поглощение наблюдалось для изоэлектронных центров  $Be-Be$  в  $Si$  [5,14]. Показано, что относительное расположение состояний с  $n = 2, 3, 4, 5 \dots$  практически совпадает с набором состояний мелких акцепторов. Достаточно чувствительным является метод фототермической ионизации, первоначально развитый для мелких примесных центров [15]. В этом методе наблюдается фототок за счет перехода из глубокого состояния  $(0/+)$  или  $(0/-)$  в водородоподобные состояния под влиянием света с последующей термической ионизацией [16,17].

Применение всех этих методов для исследования водородоподобных возбуждений  $3d$ -примесей в принципе возможно, но очень ограничено. Существенное отличие  $3d$ -примесей от простых ИП состоит в том, что водородоподобные возбуждения  $3d$ -примесей сосуществуют с внутрицентровыми состояниями (рис. 2). Это приводит к интенсивным безызлучательным переходам из водородоподобных состояний во внутрицентровые, что можно рассматривать как оже-процесс [1], в результате которого конфигурация  $d^n$  окажется в одном из возбужденных состояний  $(d^n)^*$  (см. подробнее раздел 7). Такие процессы ограничивают наблюдение ЛЭ и АЭ  $3d$ -примесей по спектрам люминесценции, наведенного поглощения и фототермической ионизации. Известным случаем проявления таких переходов в люминесценции является излучательный распад АЭ  $[d^{10}h]$  в  $ZnO:Cu$  [9,18], являющийся исторически первым примером наблюдения водородоподобного возбуждения  $3d$ -примеси.

Спектры термической ионизации наблюдались для  $Au$  и  $Pt$  в  $Si$  [17] и представлены на рис. 3.  $Au$  и  $Pt$  представляют собой глубокие акцепторы с полностью заполненной  $d$ -оболочкой (конфигурация  $d^{10}$ ). Наблюдаемый спектр фотоотклика очень хорошо совпадает со спектром для  $In$  в  $Si$ . Отсутствие внутрицентровых состояний для конфигурации  $d^{10}$  существенно уменьшает скорость безызлучательной рекомбинации. Поэтому становится возможным наблюдение водородоподобных возбуждений  $Au$  и  $Pt$  методом фототермической ионизации.

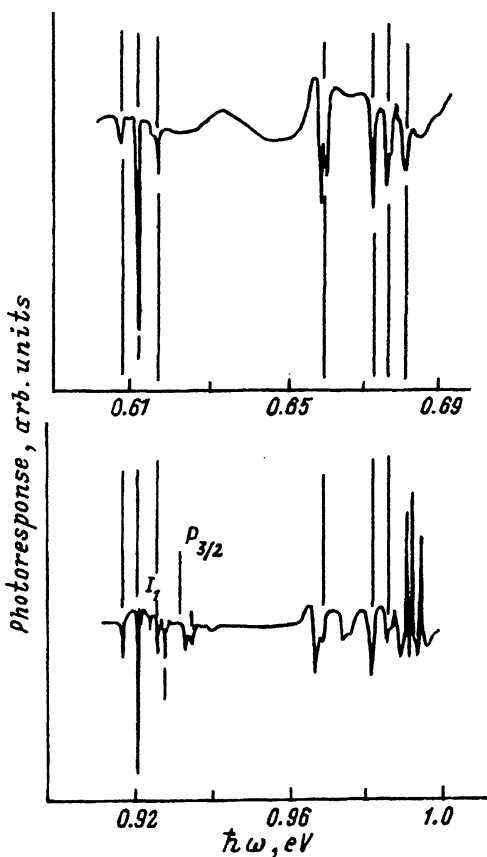


Рис. 3. Сигналы фотоотклика для Si:Au (верхний спектр) и Si:Pt (нижний спектр),  $T = 10 \text{ K}$  [17].

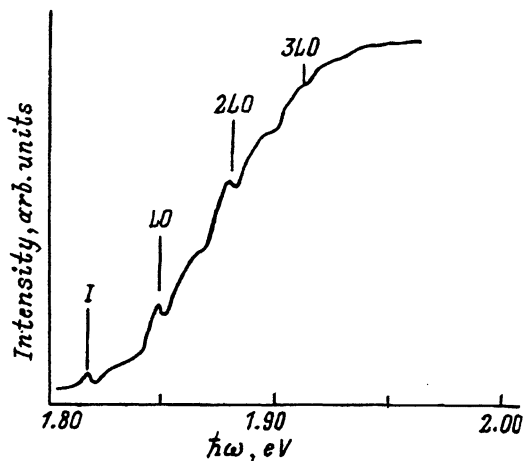


Рис. 4. Спектр возбуждения внутри-центрального излучения иона  $\text{Ni}^{2+}$ , обусловленный образованием АЭ  $[d^9 h]$  Ni [19].  $I$  — бесфоновая линия.

Для  $3d$ -примесей излучательная рекомбинация наблюдается в результате перехода из первого возбужденного состояния в основное, как правило, в ИК диапазоне. Спектр возбуждения излучения  ${}^3T_2(F) \rightarrow {}^3T_1(F)$  Ni в ZnSe (рис. 4) содержит пики, интерпретируемые как бесфоновая линия и ее колебательные повторения в результате образования АЭ  $[d^9 h]$  Ni [19]. В работе [20] описан оригинальный метод изучения водородоподобных возбуждений  $3d$ -примесей, состоящий в наблюдении безызлучательных переходов. В этом случае регистрируется изменение температуры образца. В спектре наблюдаются пики при энергиях квантов света, соответствующих переходам  $a$  (рис. 1) в водородоподобные состояния Fe в InP, распадающиеся безызлучательно.

Наибольшее количество информации о ДЭ и АЭ  $3d$ -примесей получено по наблюдению спектров поглощения (CdS:Ni [21], ZnSe:Ni [3,22]). Пример спектра поглощения, обусловленного образованием АЭ Ni  $[d^9 h]$ , представлен на рис. 5. На краю полосы фотоионизации Ni в ZnSe



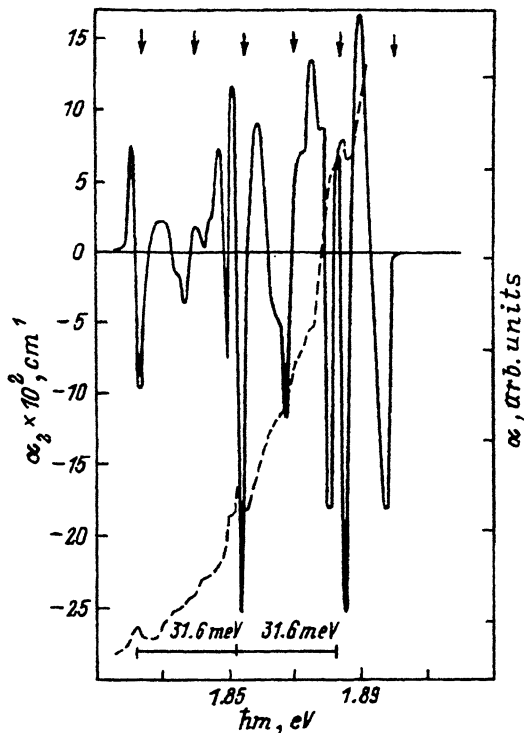


Рис. 5. Спектральная зависимость  $\alpha_2$  ЭП в области края полосы фотоионизации Ni в ZnSe.  $F_m = 25$  кВ/см, концентрация Ni:  $5 \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$ ,  $T = 4.2$  К [27]. Штриховая линия — спектр поглощения [3], стрелками показано положение линий поглощения, наблюдаемых в [22].

(переход А, рис. 1) наблюдается бесфононная линия и ее колебательные повторения. Картина отчасти аналогична спектру возбуждения внутрицентральной люминесценции (рис. 4). Бесфононная линия обусловлена переходом в состояние АЭ Ni [ $d^9h$ ] с квантовым числом  $n = 1$  (переход а, рис. 1). Аналогичная картина наблюдается для ZnS:Ni. Для увеличения чувствительности при наблюдении узких линий на краю полосы фотоионизации CdS:Ni авторы [21] использовали метод модуляции длины волны.

Автор данного обзора в своих работах использовал другой модуляционный метод — электропоглощение (ЭП), т.е. изменение коэффициента поглощения под влиянием электрического поля. Поле разрушает водородоподобное состояние, уменьшая время его жизни, что приводит к уширению бесфононной линии поглощения. В спектре ЭП в этом случае наблюдаются два положительных пика, между ними глубокий отрицательный пик, совпадающий по положению с линией поглощения. Если поле слабо для ионизации ДЭ или АЭ, то в этом случае наблюдается сдвиг линии поглощения в сторону меньших энергий (квадратичный эффект Штарка для водородоподобного состояния с  $n = 1$ ). В этом случае спектр ЭП состоит из положительного и отрицательного пиков [23]. Протяженность волновой функции водородоподобного носителя на порядок и более превосходит размеры волновых функций  $d$ -электронов. Поэтому есть основание считать, и это подтверждает практика, что электрические поля (10 ÷ 40) кВ/см значительно слабее влияют на линии внутрицентрального поглощения  $d$ -примесей по сравнению с линиями ДЭ или АЭ этих же примесей, т.е. ЭП обла-

дает избирательным (сепарирующим) действием. Высокая чувствительность метода ЭП обеспечивается приложением переменного поля  $F = F_m \cos \Omega t$ , использованием узкополосного усилителя с синхронным детектором. В работах автора регистрировался переменный сигнал на частоте  $2\Omega$  для выделения квадратичного по полю эффекта Штарка или четного по полю уширения линии и отсека линейного эффекта Покельса. В этом случае измеряется амплитуда второй гармоники  $\alpha_2$ , которая при малых изменениях коэффициента поглощения  $\Delta\alpha$  приблизительно равна  $\Delta\alpha$ . Величина  $\alpha_2$  вычисляется по соотношению  $\alpha_2 d = J_2/J_0$ , где  $d$  — толщина образца,  $J_2$  — амплитуда второй гармоники переменной составляющей интенсивности света,  $J_0$  — постоянная составляющая света, прошедшего через образец. Детали метода ЭП и возможные его ограничения обсуждаются в работе [24]. Таким образом, методическая простота приложения сильного поля, избирательное его действие, высокая чувствительность метода ЭП, простота трактовки влияния электрического поля на водородоподобную систему сделали возможным получение новых экспериментальных результатов о ДЭ и АЭ  $3d$ -примесей для следующих систем: ZnSe:Ni, ZnS:Ni, CdS:Ni, ZnO:Ni, ZnSe:Co, ZnSe:Mn, CdTe:Mn [24]. На рис. 5, например, приведен спектр амплитуды второй гармоники  $\alpha_2$  ЭП для АЭ в ZnSe:Ni. Видно, что в области бесфоновой линии и ее интенсивных колебательных повторений наблюдаются положительные и отрицательные пики приблизительно равной величины. Они меняются квадратично с амплитудой переменного электрического поля  $F_m$ . Это свидетельствует о квадратичном эффекте Штарка. Видно, что в спектре ЭП наблюдается больше особенностей, чем в спектрах поглощения или возбуждения внутрицентральной люминесценции (рис. 5 и 4). В работе [25] сообщалось о своеобразном варианте метода ЭП, суть которого в том, что переменное электрическое поле модулирует спектр возбуждения внутрицентральной люминесценции. Основной эффект возникал за счет изменения коэффициентов поглощения в области энергий возбуждающего света. Поэтому структура спектра будет во многом аналогична пикам ЭП.

4. В глубине полосы фотоионизации Ni в ZnSe методом ЭП была обнаружена тонкая структура (рис. 6) [26]. Первые 3 пика (2 положитель-

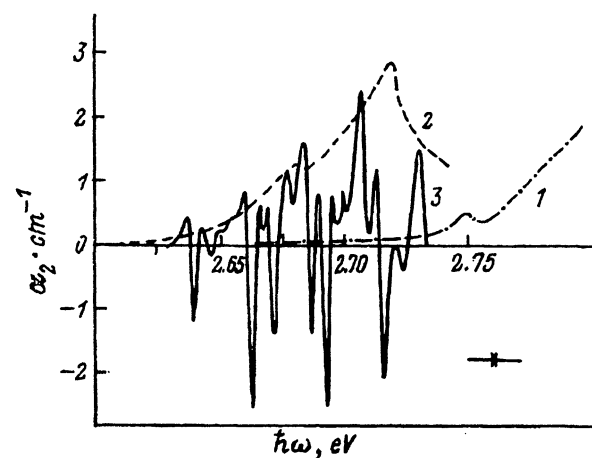


Рис. 6. Спектральная зависимость  $\alpha_2$  ЭП в глубине полосы фотоионизации Ni в ZnSe [26].

Концентрация Ni: 1 —  $5.4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ; 2, 3 —  $5.4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .  
 $T, \text{ K}$ : 1, 3 — 4.2, 2 — 77.  
 $F_m = 20 \text{ кВ/см}$ .

ных и глубокий отрицательный) объясняются уширением бесфононной линии под влиянием электрического поля. Центр линии соответствует отрицательному пику при  $\hbar\omega = 2.639$  эВ. Наблюдаются слабые особенности со сдвигом на 7.5, 12 и 17.5 мэВ и 2 интенсивных пика со сдвигом на 23.5 и 33 мэВ от 1-го отрицательного пика. Отметим, что пики  $\alpha_2$  в глубине полосы фотоионизации примерно на порядок превышают пики  $\alpha_2$  на краю полосы фотоионизации (рис. 5).

Обнаруженные в глубине полосы фотоионизации пики  $\alpha_2$  могли бы быть в принципе обусловлены влиянием электрического поля на линию поглощения за счет перехода в возбужденное дублетное состояние конфигурации  $d^8$ . Для проверки этого изучалось влияние электрического поля на интенсивный внутрицентровый переход  ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$  в области 1.46 эВ. Никаких сигналов ЭП для наибольших допустимых для наших кристаллов ZnSe полей ( $\sim 40$  кВ/см) не было обнаружено. Для внутрицентровых переходов не наблюдается интенсивных колебательных повторений, превышающих величину бесфононной линии. Эти доводы позволяют отбросить возможность того, что пики ЭП обусловлены внутрицентровыми переходами, и считать, что они обусловлены влиянием поля на водородоподобное возбуждение Ni. В пользу последнего свидетельствует сильная температурная зависимость, уширение линии в электрическом поле с квадратичной зависимостью пиков от поля и интенсивные колебательные повторения бесфононной линии.

Сравнение экспериментальных данных по ЭП и катодолюминесценции [27], теоретический анализ отношения сил осцилляторов для двух спектров ЭП [28] привели к выводу, что в глубине полосы фотоионизации ZnSe:Ni происходит переход с образованием ДЭ [ $d^7 e$ ] Ni. Таким образом, была продемонстрирована амфотерная способность 3d-примеси иметь водородоподобные возбуждения как акцепторного, так и донорного типов. Из рис. 1 следует, что это возможно если Ni имеет донорный (0/+ ) и акцепторный (0/- ) уровни в запрещенной зоне. Отношение сил осцилляторов для переходов с образованием ДЭ и АЭ определяется положением (0/+ ) и (0/- ) уровней относительно краев разрешенных зон. Согласно теории водородоподобных возбуждений [28], вероятность переходов с образованием ДЭ превышает вероятность переходов с образованием АЭ. Отношение вероятностей дается в виде

$$\frac{\dot{W}(d^8 \rightarrow [d^7 e])}{W(d^8 \rightarrow [d^9 h])} \sim \left( \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_-}{\varepsilon_+ - \varepsilon_v} \right)^2 \cdot \left( \frac{m_e}{m_{hh}} \right). \quad (10)$$

Оценка для ZnSe:Ni с использованием энергетических зазоров от уровня (0/- ) с энергией  $\varepsilon_-$  до  $\varepsilon_c$  и от уровня (0/+ ) с энергией  $\varepsilon_+$  до  $\varepsilon_v$  (1 и 0.14 эВ) и значений  $m_e$  и  $m_{hh}$  дает отношение вероятностей перехода равное приблизительно 8. Если аналогично [28] для ZnSe использовать расстояние (0/- ) уровня до энергий, где плотность состояний в зоне проводимости максимальна ( $\sim 3$  эВ), то отношение вероятностей переходов будет  $\sim 70$ . Экспериментальный спектр для ДЭ соответствует уширению бесфононной линии, а для АЭ — ее сдвигу, что затрудняет прямое сравнение величин пиков  $\alpha_2$  как вероятностей переходов. Для ZnSe дополнительно проводилось сравнение экспериментальных

спектров  $\alpha_2$  для ДЭ и АЭ с аналитическим выражением  $\alpha_2$ , полученным в феноменологической модели осциллятора. В качестве одного из подгруппочных параметров была площадь линии поглощения, пропорциональная вероятности перехода. Отношение площадей бесфононных линий для ДЭ и АЭ составляло 11.5.<sup>1</sup> Это позволяет считать, что наблюдаемое экспериментально значительное различие величин пиков  $\alpha_2$  на краю и в глубине полосы фотоионизации ZnSe:Ni обусловлено образованием ДЭ [ $d^7e$ ] в глубине полосы фотоионизации.

Авторы [29] высказали соображения, что спектр ЭП в интервале (2.64 ÷ 2.75) эВ может быть обусловлен влиянием электрического поля на примесное поглощение с учетом многофононных процессов. Не вдаваясь в детальное сравнение, укажем, что в расчетном спектре (рис. 1 из [29]) положительные и отрицательные пики приблизительно одинаковы, в то время как в экспериментальном спектре отрицательные пики значительно больше положительных. Кроме того, пики в теоретическом спектре зависят от электрического поля как  $F^{1/3}$ , т.е. обычным образом для эффекта Франка-Келдыша. Экспериментальные пики  $\alpha_2$  зависят от поля как  $F_m^2$ . Поэтому следует признать, что теоретическое описание спектра ЭП для ZnSe:Ni без учета образования ДЭ не адекватно наблюдаемым результатам.

Метод ЭП был применен также для обнаружения и исследования водородоподобных возбуждений в системах ZnS:Ni [30,31], ZnO:Ni [32,33], CdS:Ni [33,34], ZnSe:Cu [35,36], ZnSe:Co [37,38], ZnSe:Mn [39], CdTe:Mn [40]. Для кристаллов CdSe:Ni, ZnTe:Ni [41-43] в спектрах поглощения были обнаружены пики, обусловленные образованием АЭ. Во всех случаях наблюдаются довольно хорошо выраженные бесфононные линии, соответствующие переходу в водородоподобное состояние с квантовым числом  $n = 1$ . Наблюдение такой линии может быть использовано для точного определения положения уровней (0/+) или (0/-) относительно краев разрешенных зон. Для этого надо знать водородоподобные энергии  $\epsilon_e$  или  $\epsilon_h$ . Пока имеется очень скудная информация об экспериментальном определении величин  $\epsilon_e$  для конкретных ситуаций. Поэтому в качестве приближенных значений  $\epsilon_e$  и  $\epsilon_h$  можно взять величины энергии ионизации мелких водородоподобных примесей, определяемые, например, для  $\epsilon_e$  по (9). Такой способ определения уровней (0/+) или (0/-) по наблюдению водородоподобных возбуждений изоэлектронных центров может быть назван как экситонная спектроскопия глубоких примесных центров. В табл. 2 приведены уровни (0/-) Ni в разных соединениях A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>, полученные по наблюдению АЭ [ $d^9h$ ].

Таблица 2. Энергетическое положение уровня (0/-) Ni относительно вершины валентной зоны и уровня вакуума в соединениях A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> в эВ

	ZnS	ZnSe	CdSe	ZnTe	CdTe	CdS
$\hbar\omega_a$	2.438	1.821	1.705	0.966	-	-
$\epsilon_- - \epsilon_v$	2.61	1.94	1.81	1.05	0.92	2.35
$\epsilon_c - \epsilon_-$	4.89	4.88	4.81	4.71	4.86	4.91

<sup>1</sup> Расчет производил А.Л.Шейб, за что автор благодарен ему.

Метод экситонной спектроскопии для определения энергии  $\hbar\omega_D$  для  $(0/+)$  и  $\hbar\omega_A$  для  $(0/-)$  уровней представляется точнее, чем метод определения пороговой энергии фотоионизации примесей по экстраполяции части кривой поглощения по соотношению  $\alpha^{2/3} \sim (\hbar\omega - E_i)$  (см., например [3] для ZnSe:Ni и ZnS:Ni). Примером экситонной спектроскопии глубоких центров можно считать определение положения уровней Fe, Pt, Cu и Au в Si [16,17], уровней Fe в InP и GaAs [44], Fe в GaP и InP [20,45,46], Ti в SiC [47].

Остановимся подробнее на результатах работ [20,44-46], поскольку это первые работы, в которых экспериментальные данные по 3d-примесям в соединениях  $A^{III}B^V$  трактуются в терминах водородоподобных возбуждений 3d-примесей. В этих работах нет единого понимания природы узких линий на краю фотоионизации  $Fe^3 \rightarrow Fe^{2+} + h$  в InP, GaP, GaAs. В спектре калориметрического поглощения InP:Fe и GaP:Fe [20,45] обнаружены 5 близко расположенных линий  $a'$ ,  $b'$ ,  $c'$ ,  $d'$ ,  $e'$ , а также с некоторым сдвигом линии  $a$  и  $b$ . Такие же линии наблюдались в спектре поглощения InP, GaAs [44,46] (эти обозначения не соответствуют рис. 1). Авторы [20,45] полагают, что линии  $a'-e'$  есть результат образования связанного с примесным атомом Fe экситона, обозначаемого как  $(Fe^{3+}X)$ . 5 линий  $a'-e'$  коррелируют с пятью близко расположенными термами  $^5E$ -состояния (конфигурация  $d^6$ ), образующимися за счет спин-орбитального взаимодействия. Линии  $a$  и  $b$  возникают за счет переходов  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + h$  (переход А, рис. 1). Но, как справедливо отмечается в [44,46], последние переходы должны давать в спектрах поглощения не пики, а кривые типа  $\alpha \sim (\hbar\omega - E_i)^{3/2}$ . Авторы [44] полагают, что линии  $a'-e'$  есть результат водородоподобных возбуждений  $(Fe^{2+}h)$ , т.е.  $[d^6h]$  по нашей терминологии, а в [46] аналогичным образом понимают линии  $a$  и  $b$ . Требуется дальнейшая экспериментальная работа для понимания природы узких линий на краю полосы фотоионизации Fe в InP, GaAs и GaP, чтобы с большей определенностью получить положение уровня  $(0/-)$  Fe в запрещенной зоне соединений  $A^{III}B^V$ .

В принципе другие 3d-элементы могут иметь водородоподобные возбуждения, если они создают уровни  $(0/+)$  и  $(0/-)$  в запрещенной зоне. На рис. 7 приведены сводные данные об энергетических уровнях 3d-примесей в соединениях  $A^{II}B^VI$  и  $A^{III}B^V$ . Некоторые из точек на графике получены по наблюдению ДЭ или АЭ. Энергетические уровни отсчитываются от уровня вакуума и укладываются в определенную тенденцию, что обсуждалось в работах [6,48-55], хотя авторы [55] считают, что привязка к уровню вакуума теоретически не обоснована. Тем не менее практическая значимость такого представления экспериментальных данных очень велика, так как имеет предсказательный характер. Например, можно ожидать, что ДЭ должны наблюдаться для V, Ti, Sc в ZnS, ZnTe, для V, Ti в GaP и т.д. [49,50]. Привязка к уровню вакуума в некоторых случаях очень хорошо выполняется (табл. 2). Близкое расположение уровней  $(0/-)$  Ni в разных матрицах при отсчете от уровня вакуума позволяет рассматривать их как реперные и использовать для интерпретации результатов в таких экспериментах,

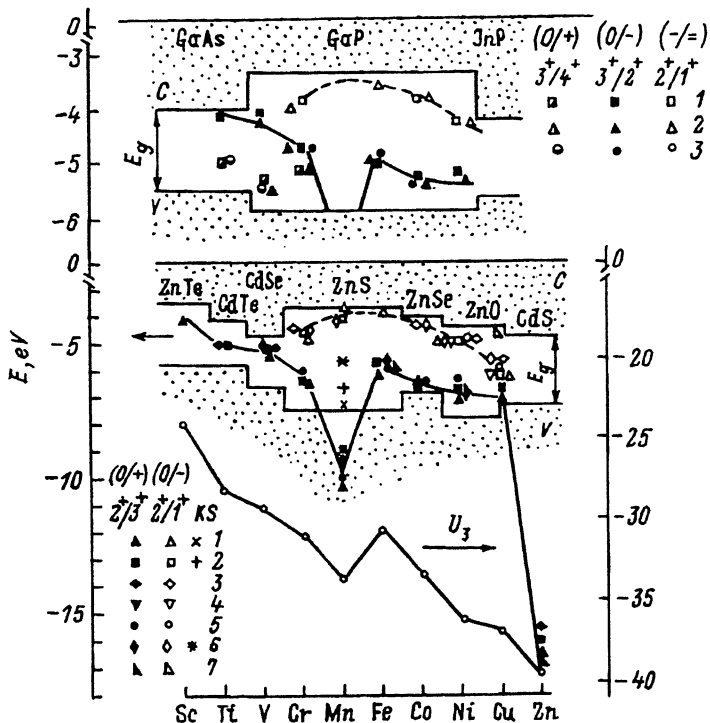


Рис. 7. Энергетическое положение уровней  $(0/+)$ ,  $(0/-)$  и  $(-/=)$   $3d$ -примесей в соединениях  $A^{II}B^{VI}$  и  $A^{III}B^V$ .  $A^{II}B^{VI}$ : 1 — ZnS, 2 — ZnSe, 3 — ZnTe, 4 — CdS, 5 — CdSe, 6 — CdTe, 7 — ZnO.  $A^{III}B^V$ : 1 — GaAs, 2 — GaP, 3 — InP.  $KS$  — антисвязывающее состояние Mn в модели Костера-Слетера (ДВН),  $U_3$  — третий потенциал ионизации  $3d$ -атомов [6,48–50].

где происходит изменение зонных состояний относительно примесных уровней под влиянием гидростатического давления, в твердых растворах, в гетероструктурах. Авторы [55], отвергая привязку  $3d$ -уровней к уровню вакуума, тем не менее считают, что  $3d$ -уровни можно рассматривать как реперные и сдвиг краев разрешенных зон в твердых растворах относительно  $3d$ -уровня будет равен разрыву соответствующей зоны в гетероструктуре, образованной двумя твердыми растворами. Таким образом, экситонная спектроскопия приобретает важный метрологический аспект, поскольку измерение разрыва зон в гетероструктурах и сверхрешетках будет более точно, если использовать для измерения разности уровней ДЭ или АЭ  $3d$ -примесей в материалах, образующих сверхрешетку.

5. Наиболее надежным прямым доказательством водородоподобного характера ДЭ и АЭ  $3d$ -примесей является наблюдение состояний с квантовым числом  $n > 1$ , образующих серию, совпадающую в общих чертах с серией состояний мелких доноров и акцепторов в данном материале. Именно такие серии наблюдались для GaP:Ni, Si:Be [5,12]. Для  $3d$ -примесей состояния с  $n > 1$  наблюдались только для системы Si:Fe [16,17]. На рис. 8 представлен спектр пропускания в области края фотоионизации Fe, где наблюдаются состояния ДЭ. Спектр очень сложен и не совпадает с состояниями мелкого донора. Авторы

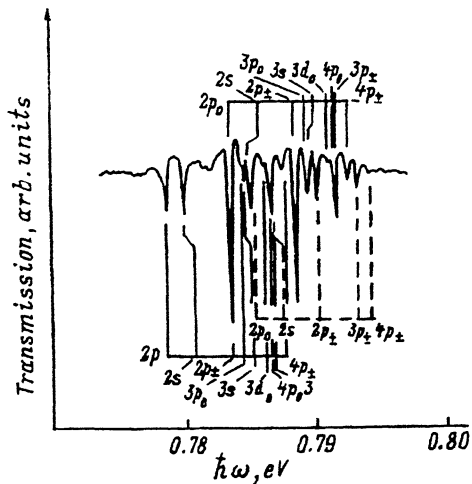


Рис. 8. Спектр фотоотклика Si:Fe [16,17].

считают, что наблюдается 3 водородоподобных серии, каждая из которых хорошо соответствует набору состояний с  $n > 1$  для обычного донора. Образование 3-х серий объясняется тем, что ион  $\text{Fe}^{1+}$  (конфигурация  $d^7$ ), удерживающий электрон на водородоподобной орбите, имеет состояние  ${}^4T_1$ , которое за счет спин-орбитального взаимодействия расщепляется на 3 состояния со спинами  $J = 5/2, 3/2$  и  $1/2$ . Каждому из 3-х состояний иона  $\text{Fe}^{1+}$  соответствует своя серия пиков с  $n > 1$  в спектре поглощения. Водородоподобный характер ДЭ или АЭ изоэлектронных центров может быть подтвержден косвенно, когда влияние внешних воздействий (магнитного, электрического полей, одноосного давления) совпадает с влиянием на мелкие примеси. Таким образом, по влиянию одноосного давления был подтвержден донорный характер водородоподобного возбуждения для Si:Fe (бесфононная линия 735 мэВ) [56] и акцепторный характер для Si:Cu (бесфононная линия 1014 мэВ) [57].

Прямое доказательство водородоподобного характера ДЭ или АЭ для  $3d$ -примесей в  $A^{II}B^VI$  затруднено из-за интенсивного взаимодействия ДЭ или АЭ с колебаниями решетки. Косвенное свидетельство для CdS:Ni и ZnO:Ni было получено из экспериментальных данных по ЭП. Влияние поля на ДЭ Ni анализировалось, исходя из теоретических представлений о влиянии поля на свободный экситон [58]. Поле выражается через энергию связи  $R_0$  и радиус Бора  $a_0$  экситона

$$f = eFa_0/R_0 = F/F_i = 3.89 \cdot 10^{-10} (\epsilon^3/\mu^2) F [\text{В/см}]. \quad (11)$$

Для  $f < 1$ , согласно теории возмущений, наблюдается квадратичный эффект Штарка основного состояния ( $n = 1$ ) в сторону меньших энергий. Для  $f > 1$  численный расчет линии поглощения предсказывает ее сдвиг и уширение. Сдвиг представлен на вставке к рис. 9. Видно, что квадратичный сдвиг для слабых полей сменяется насыщением и последующим сдвигом в сторону больших энергий. Оценка поля ионизации  $F_i$  ( $f = 1$ ) показывает, что для ДЭ Ni в ZnSe и CdS  $F_i \sim 100$  кВ/см. Для ZnS и ZnO поля  $F_i$  значительно больше. Поэтому можно считать,

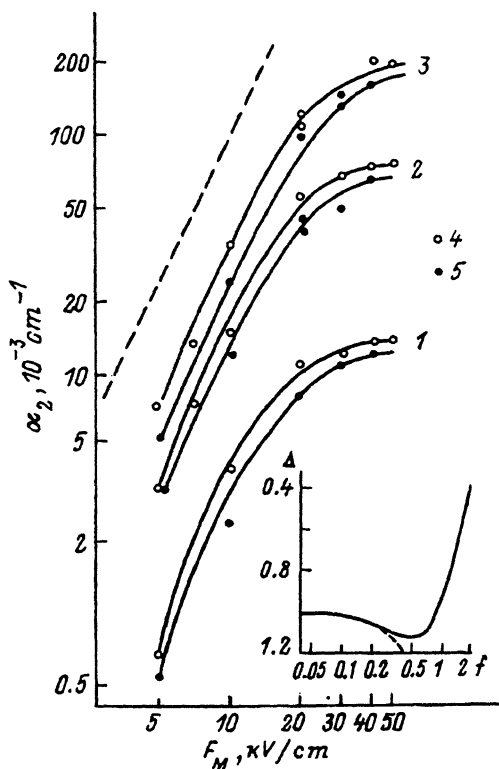


Рис. 9. Зависимость пиков  $\alpha_2$  ЭП CdS:Ni от амплитуды электрического поля  $F_m$ . 1 — бесфононная линия, 2 — LO-повторение, 3 — второе LO-повторение, 4 —  $\sigma$ -поляризация, 5 —  $\pi$ -поляризация. Штриховая линия показывает квадратичный наклон. На вставке: сдвиг основного состояния свободного экситона  $\Delta$  от приведенного электрического поля  $f$ , штриховая линия — квадратичный эффект Штарка,  $\Delta$  измеряется в единицах экситонного ридберга [58].

что для полей (10÷40) кВ/см доминирующим механизмом влияния поля на ДЭ и АЭ является штарковский сдвиг бесфононной линии. На рис. 9 приведена полевая зависимость пиков ЭП  $\alpha_2$  для CdS:Ni. Форма спектра  $\alpha_2$  (рис. 10) свидетельствует о сдвиге линии. Величина пиков  $\alpha_2$  возрастает квадратично с  $F_m$ , что подтверждает квадратичный эффект Штарка. Для полей больших 30 кВ/см наблюдается насыщение полевой зависимости, что объясняется прекращением сдвига линии под влиянием поля и должно происходить в области полей  $(0.2\div 0.5)F_i$  (рис. 9). Наблюдается совпадение экспериментального и теоретического диапазонов полей насыщения, что косвенно подтверждает  $\epsilon_e \approx E_D = 27$  мэВ для ДЭ Ni в CdS.

Была проведена подгонка расчетного значения  $\Delta\alpha$ , зависящего от параметров  $A_0$ ,  $F_0$ ,  $\gamma$ ,  $\Delta E$ ,  $\Delta\gamma$ , под экспериментальные значения  $\alpha_2$  аналогично анализу для АЭ в GaP:N [59]. Параметр  $A_0$  пропорционален площади линии поглощения,  $\Delta E$  — сдвиг линии,  $\Delta\gamma$  — уширение линии под влиянием поля. Сдвиг линии  $\Delta E$  связан с величиной энергии ионизации  $E_i$  водородоподобного носителя

$$E_i = 1.8 \cdot 10^{-5} (F^2 |\Delta E| \epsilon^2)^{1/3}. \quad (12)$$

В случае CdS  $\Delta E$  равно 2.6 мэВ для  $F_m = 20$  кВ/см, следовательно,  $E_i = 22.4$  мэВ, что хорошо коррелирует с энергией ионизации 27 мэВ, полученной ранее. Аналогично для ZnO:Ni получено  $\Delta E = 1.49$  мэВ для  $F_m = 26$  кВ/см и  $E_i \approx 33$  мэВ, что близко к энергии ионизации



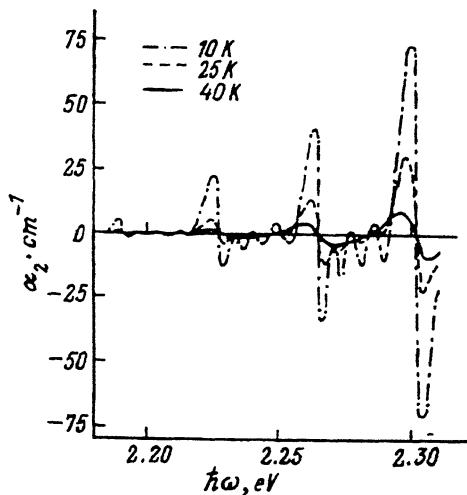


Рис. 10. Спектральная зависимость  $\alpha_2$  для CdS:Ni при трех температурах.  $F_m = 20 \text{ кВ/см}$  [34].

донора  $E_D$  в ZnO 50 мэВ. На основании корреляции  $E_i$  и  $E_D$  был сделан вывод, что в ZnO:Ni на краю полосы фотоионизации наблюдается ДЭ [ $d^7e$ ] Ni.

6. ДЭ и АЭ интенсивно взаимодействуют с колебаниями решетки. Характерные колебательные повторения головной линии наблюдались в спектрах люминесценции, поглощения и возбуждения люминесценции для 3d-примесей (рис. 4,5). В спектрах ЭП наблюдались очень четко колебательные повторения для некоторых систем (рис. 5,6,10), что позволило обобщить экспериментальный материал [24,60]. Спектр ЭП содержит бесфоновую линию и ее колебательные повторения с частотами акустических и оптических колебаний, из которых наиболее интенсивны повторения с частотами  $TO$ - и  $LO$ - или только  $LO$ -фононов. Далее пики повторяются с энергиями  $LO$ -фононов, увеличиваясь с ростом номера повторения до некоторого значения номера, а затем уменьшаются. Наибольший интерес представляет собой интервал от головной линии до первого  $LO$ -повторения. В такой форме представлены результаты для ZnSe:Ni (рис. 11), а также для ZnS:Ni, CdS:Ni, ZnO:Ni [60,61]. Взаимодействие ДЭ или АЭ с колебаниями решетки определяется градиентом волновой функции электронной системы. Наибольший вклад в градиент происходит от волновой функции  $d$ -оболочки после захвата (АЭ) или потери (ДЭ) одного электрона. Если говорить в терминах локализованных экситонов, то взаимодействие определяется волновой функцией носителя, захваченного локальным потенциалом [4]. При изменении числа электронов в  $d$ -оболочке при переходах  $d^n \rightarrow d^{n\pm 1}$  происходит изменение структуры колебаний решетки вблизи примеси. Это позволяет считать, что ДЭ и АЭ взаимодействуют с локальными колебаниями. Типы локальных мод, с которыми взаимодействуют ДЭ и АЭ, получены из теоретико-групповых соображений и приведены в табл. 3 [60].

Спектральная зависимость локальных мод, называемая спроектированной или локальной плотностью состояний, определяется изменением силовых констант и дефектом масс и может быть получена для

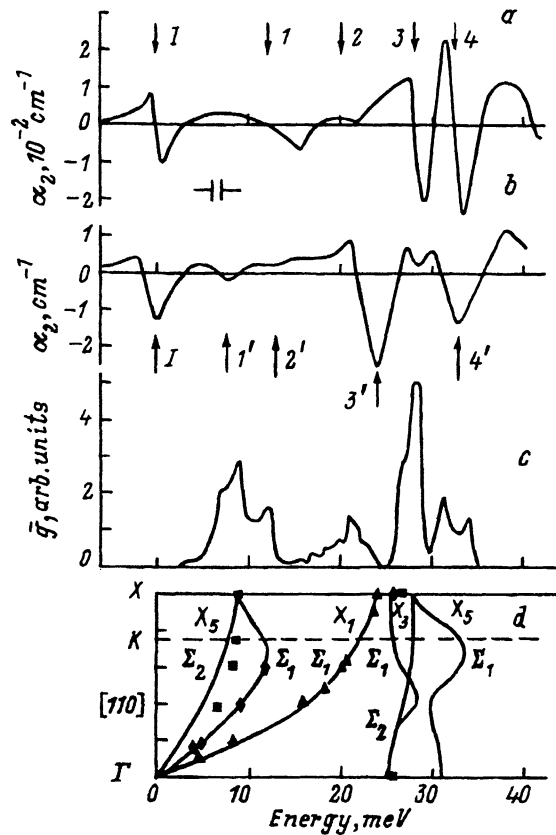


Рис. 11. Спектральные зависимости  $\alpha_2$  ЭП ZnSe:Ni для АЭ (а) и ДЭ (б) в диапазоне энергии от бесфононной линии (I) до LO-повторений, с — фононная плотность, d — дисперсионные кривые для решетки ZnSe. Концентрация Ni:  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $F_m = 20 \text{ кВ/см}$ ,  $T = 4.2 \text{ К}$  [60].

конкретной системы только из расчета. Например, расчет моды  $A_1$  для ZnS показывает [62], что спроектированная плотность колебаний имеет 1 интенсивный пик в области LO-фононов, причем положение пика зависит от величины и знака изменения силовых констант. Моды  $E$  и  $T_2$  имеют по 2 интенсивных пика в области оптических колебаний, соответствующих приблизительно TO- и LO-фононным ветвям. Расчет для моды  $A_1$  в ZnSe не проводился, но исходя из структуры фононных ветвей (рис. 11), можно ожидать, что должен быть 1 интенсивный пик в области LO-колебаний и 2-й интенсивный пик в области акустической ветви  $X_1$ , близко подходящей к оптическим ветвям [60]. Именно этот пик отстоит от головной линии на 23.5 мэВ (рис. 6). Различие числа пиков в области оптических ветвей позволяет различать ДЭ и АЭ для Cu, Ni, Сг и V, а также простых ИП в кристаллах цинковой обманки с симметрией  $T_d$  по структуре колебательных повторений в области оптических частот, так как для указанных примесей с модой  $A_1$  взаимодействует либо ДЭ, либо АЭ. Предлагаемый метод различия ДЭ и АЭ более универсален, чем идея различия ДЭ и АЭ только по интенсивности LO-повторений бесфононных линий А и В, наблюдаемых для простых ИП [4] и не наблюдаемых для 3d-примесей. Структура колебательных повторений головной линии позволяет в принципе различать тип энергетических состояний, создаваемых 3d-примесью в запрещен-

Таблица 3. Типы нормальных мод кластеров, с которыми взаимодействуют ДЭ и АЭ в кристаллах  $A^{II}B^{VI}$  со структурой цинковой обманки

Примесь	$Sc^{3+}$	$Sc^{2+}$	$Ti^{2+}$	$V^{2+}$	$Cr^{2+}$	$Mn^{2+}$
Конфигурация	$d^0$	$d^1$	$d^2$	$d^3$	$d^4$	$d^5$
Основное состояние	-	${}^2E$	${}^3A_2$	${}^4T_1$	${}^5T_2$	${}^6A_1$
ДЭ	-	$A_1$	$A_1 + E$	$A_1$	$A_1 + E + T_2$	$A_1 + E + T_2$
АЭ	$A_1 + E$	$A_1$	$A_1 + E + T_2$	$A_1 + E + T_2$	$A_1$	$A_1 + E$
Примесь	$Fe^{2+}$	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Cu^{1+}$	
Конфигурация	$d^6$	$d^7$	$d^8$	$d^9$	$d^{10}$	Простая ИП
Основное состояние	${}^5E$	${}^4A_2$	${}^3T_1$	${}^2T_2$	${}^1S$	$I_{A_1}$
ДЭ	$A_1$	$A_1 + E$	$A_1$	$A_1 + E + T_2$	$A_1 + E + T_2$	$A_1 + E + T_2$
АЭ	$A_1$	$A_1 + E + T_2$	$A_1 + E + T_2$	$A_1$	-	$A_1$

ной зоне. Согласно теоретическим представлениям [52,54],  $3d$ -примесь создает либо чисто  $d$ -состояния (crystal field resonances (CFR) по терминологии [52]), либо состояния в основном  $p$ -типа, а  $d$ -состояния лежат глубоко в валентной зоне (dangling bond hybrids (DBH) [52]). Ясно, что симметрия волновой функции остова после захвата первого носителя может быть разной для различных типов состояний в запрещенной зоне, что и является основанием для различия типов энергетических состояний по структуре колебательных повторений головной линии, если тип возбуждения примеси (ДЭ или АЭ) известен из других измерений [63].

Для  $ZnO$  рассчитана спроектированная плотность локальных мод и проведено сравнение со спектром колебательных повторений головных линий для ДЭ [ $d^8e$ ] в  $ZnO:Ni$  и АЭ [ $d^{10}h$ ] в  $ZnO:Cu$ . Для кубических кристаллов состояние [ $d^8e$ ] и [ $d^{10}h$ ] взаимодействуют только с модой  $A_1$ . Для кристаллов гексагональной симметрии существует 4 моды  $A_1$ . Сравнения экспериментальных и расчетных спектров показывают, что в области высоких частот ( $300 \div 600$ )  $cm^{-1}$  ДЭ и АЭ взаимодействуют с модой  $A_1^{(2)}$ , описывающей движение трех легких атомов кислорода относительно центрального атома цинка вдоль неискаженных связей и происходящей от моды  $A_1$  для кластера с симметрией  $T_d$ . В области низких частот  $\sim 100$   $cm^{-1}$  ДЭ и АЭ взаимодействуют с модой  $A_1^{(4)}$ , которая обусловлена движением «тяжелого» центрального атома  $Zn$ . Взаимодействие с этой модой понятно, так как центральный атом меняет зарядовые состояния на +1 для ДЭ и -1 для АЭ. Таким образом, структура колебательных повторений зависит от симметрии основного состояния заряженного иона и от движения этого иона. Этот конкретный пример показывает, что спектроскопия ДЭ и АЭ открывает новые возможности для исследования локальных колебаний изовалент-

ных примесей с зарядовым состоянием  $\pm 1$  относительно решетки. Для этого необходим расчет спроектированной плотности колебательных состояний кластера с примесным атомом, имеющим зарядовое состояние  $\pm 1$ .

7. Как уже указывалось, сосуществование внутрицентровых возбуждений усложняет или делает невозможным наблюдение ДЭ или АЭ в спектрах люминесценции, наведенного поглощения и фототермической ионизации. Обсудим те наблюдаемые свойства ДЭ и АЭ  $3d$ -примесей, которые, по нашему мнению, обусловлены сосуществованием двух типов возбуждений. Авторы [21] обратили внимание на сильную температурную зависимость линии поглощения ДЭ Ni в CdS. Она хорошо наблюдалась при 4.2 K и практически исчезала при 30 K. Столь же сильная зависимость отмечалась для ДЭ [ $d^7e$ ] Ni в ZnSe [26,28], ZnO [32] для АЭ [ $d^9h$ ] Ni в ZnSe [22,31], ZnS [22,30], АЭ [ $d^{10}h$ ] Cu в ZnO:Cu [9,18]. Подобное исследование температурной зависимости было проведено для ДЭ [ $d^7e$ ] Ni в CdS [34]. На рис. 10 представлены спектры ЭП CdS:Ni для нескольких температур. С ростом температуры пики уширяются, но форма пиков сохраняется. Было показано, что ширина линии в области температур (20 ÷ 50) K может быть аппроксимирована активационной зависимостью  $\gamma \sim \exp(-T_0/T)$ , где величина  $T_0$  составляет (35 ÷ 40) K. Аналогичный результат наблюдался автором для АЭ [ $d^9e$ ] Ni в ZnS [24]. Величина  $T_0$  значительно меньше водородоподобных энергий для указанных матриц. Поэтому исчезновение линии ДЭ и АЭ не может быть объяснено температурным уширением за счет взаимодействия с фонами.

Объяснение температурной зависимости дается в модели конфигурационных кривых, описывающей захват носителя на глубокий примесный центр (рис. 12). Согласно теории [64], происходит термостимулированное туннелирование с характерной перевальной энергией  $\epsilon_0$ , значительно меньшей энергии в точке пересечения конфигурационных кривых  $\epsilon$ . Для случая ДЭ Ni было предложено [34], что происходит туннельная аннигиляция [ $d^7e$ ] в одно из возбужденных состояний конфигурации  $d^8$ . Эффективность туннелирования может зависеть от ширины барьера, как показано в работе [61], и, возможно, от симметрии и мультплетности конечного состояния. Наличие параллельных каналов туннельной аннигиляции делает процесс очень эффективным. Приведенные качественные соображения нуждаются в теоретическом анализе.

Существенным свойством  $3d$ -примесей является отсутствие излучательной рекомбинации через ДЭ или АЭ  $3d$ -примесей за исключением люминесценции ZnO:Cu, где проявляется АЭ [ $d^{10}h$ ] [9,18]. Для соединений  $A^{II}B^{VI}$ , легированных  $3d$ -элементами, наблюдается интенсивная внутрицентровая люминесценция при межзонном возбуждении. Ясно, что есть канал передачи возбуждения от матрицы к примеси настолько эффективный, что исчезает краевая люминесценция и наблюдается только внутрицентровое излучение. В литературе давно обсуждается механизм рекомбинации с участием  $3d$ -примесей. В [1] высказывалась идея, что водородоподобные возбуждения  $3d$ -примесей в принципе могут быть промежуточным звеном процесса рекомбинации. С учетом того, что  $3d$ -примеси могут создавать в запрещенной зоне донорные

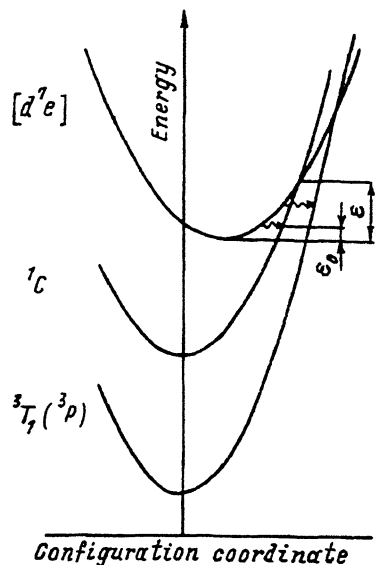


Рис. 12. Конфигурационные кривые возбужденных внутрицентровых энергетических состояний иона  $Ni^{2+}$  (конфигурация  $d^8$ )  ${}^3T_1(3P)$ ,  ${}^1G$  и ДЭ  $[d^7e]$  Ni, иллюстрирующие возможные варианты туннельной аннигиляции ДЭ во внутрицентровых возбуждения конфигурации  $d^8$   $[d^7e] \rightarrow (d^8)$ ,  $\varepsilon$  — энергия активации для перехода  $[d^7e] \rightarrow {}^1G$  и  $\varepsilon_0$  — перевальная энергия [34].

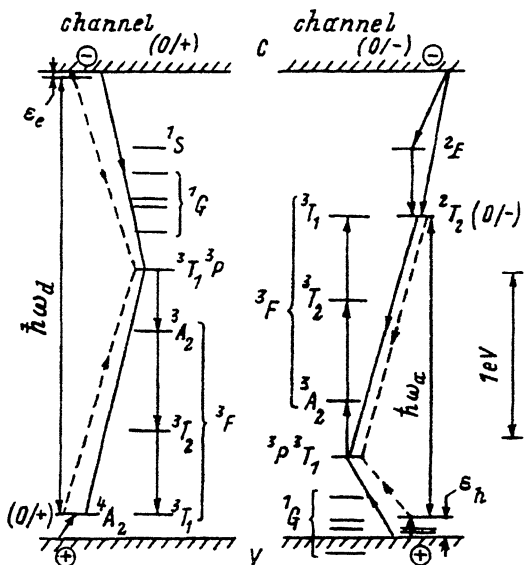
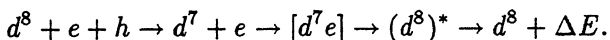


Рис. 13. Два канала рекомбинации за счет передачи энергии возбуждения от матрицы к иону на примере ZnSe:Ni. Сплошные наклонные линии — процессы без образования ДЭ или АЭ; штриховые — с образованием ДЭ или АЭ. Вертикальные линии  $\hbar\omega_a$  и  $\hbar\omega_d$  — переходы с образованием или излучательной аннигиляцией АЭ и ДЭ. Вертикальные стрелки между состояниями конфигурации  $d^8$  — безызлучательные или излучательные внутрицентровые переходы.

( $0/+$ ) и акцепторные ( $0/-$ ) уровни, в [6,24,65] представлена обобщенная модель двухканальной рекомбинации (рис. 13). Вопросы рекомбинации с участием  $3d$ -примесей обсуждались также в [66] и совсем недавно в [43]. Рассмотрим канал рекомбинации ( $0/+$ ) на примере Ni:



Первый этап — захват дырки на глубокий уровень ( $0/+$ ), второй этап — образование ДЭ  $[d^7e]$ , т.е. фактически захват электрона на положительно заряженный центр. Он происходит по механизму Лэкса через возбужденные водородоподобные состояния [67]. Третий этап — аннигиляция ДЭ  $[d^7e]$ . Энергия, выделяемая при этом идет на возбуждение конфигурации  $d^8$ . Последний этап состоит в переходе из возбужденного в основное состояние конфигурации  $d^8$  с возможным выделением части энергии  $\Delta E$  в виде кванта света. Большое число близко расположенных возбужденных состояний конфигурации  $d^8$  обеспечивает безызлучательную рекомбинацию ДЭ Ni через туннельный механизм, обсужденный ранее. Для простых ИП такого канала нет и поэтому ДЭ и АЭ простых ИП аннигилируют излучательно. В слу-

чае  $\text{ZnO}:\text{Cu}$  излучательная рекомбинация  $A\dot{E}$  [ $d^{10}h$ ]  $\text{Cu}$  становится возможной, так как конфигурация  $d^9$  имеет только два внутрицентровых состояния  ${}^2T_2$  и  ${}^2E$ , расположенных по энергии далеко от состояния  $A\dot{E}$  [ $d^{10}h$ ]  $\text{Cu}$ .

Роль ДЭ и АЭ в каналах  $(0/+)$  и  $(0/-)$  может быть понята по изучению спектров возбуждения внутрицентральной фотолюминесценции. Авторы [19] в спектре возбуждения внутрицентральной люминесценции  $\text{ZnSe}:\text{Ni}$  (переход  ${}^3T_2({}^3F) \rightarrow {}^3T_1({}^3F)$ ) наблюдали особенности, соответствующие аннигиляции АЭ [ $d^9h$ ] (рис. 4). В  $\text{ZnSe}:\text{Co}$  [68],  $\text{CdS}:\text{Ni}$  [69] и  $\text{ZnSe}:\text{Mn}$  [25] наблюдались пики в спектрах возбуждения внутрицентральной люминесценции, близкие по энергии к пикам в спектрах ЭП [37,33,39], что свидетельствует о проявлении водородоподобных возбуждений Ni, Co, Mn в каналах рекомбинации. Эффективность туннельной аннигиляции особенно велика для примесей с наибольшим числом внутрицентровых состояний, например Cr и Fe (конфигурации  $d^4$  и  $d^6$ ) в соединениях  $A^{II}B^{VI}$ . Возможно, этим объясняется отсутствие информации о ДЭ [ $d^5e$ ] Fe и АЭ [ $d^5h$ ] Cr, хотя эти примеси в соединениях  $A^{II}B^{VI}$  исследовались многократно. По собственному опыту автор обзора убедился, что на краю полосы фотоионизации Cr и Fe в  $\text{ZnSe}$  и  $\text{ZnS}$  не наблюдаются какие-либо особенности в спектрах ЭП, которые можно было бы трактовать как влияние электрического поля на ДЭ Fe или АЭ Cr.

Авторы [20,45] наблюдали образование водородоподобных возбуждений Fe в  $\text{InP}$  и  $\text{GaP}$ , регистрируя изменение температуры образца. В этом случае весьма вероятно безызлучательная аннигиляция АЭ [ $d^6h$ ] Fe во внутрицентровые состояния конфигурации  $d^5$  с последующим переходом энергии возбуждения в решетку, что и ведет к возрастанию температуры кристалла. В той же области, что и в работах [20,45], в работах [44,46] для  $\text{InP}:\text{Fe}$  наблюдались пики в спектре поглощения, которые авторы интерпретировали как результат образования АЭ [ $d^6h$ ] Fe.

8. Хорошо известно, что изучение атома водорода как модельной системы оказало решающее влияние на становление и развитие квантовой механики. Исследование водородоподобных систем в полупроводниках также играет важную роль в понимании фундаментальных свойств этих материалов. Важнейшие водородоподобные образования — мелкие доноры и акцепторы — имеют стационарное энергетическое состояние с главным квантовым числом  $n = 1$ . Структура водородоподобного состояния определяется тем, что связанный кулоновским взаимодействием носитель вращается вокруг центра, заряженного относительно решетки, но не имеющего орбитального или спинового моментов. Поэтому водородоподобное состояние  $s$ -типа в кристалле преобразуется по неприводимому представлению, соответствующему двум зонам проводимости или вершине валентной зоны для доноров и акцепторов соответственно (табл. 1). Другой важной водородоподобной системой является свободный экситон — многоэлектронное возбуждение кристалла. Рассматривая в модели Ванье-Мотта свободный экситон как движение легкой частицы (электрона) вокруг тяжелой частицы (дырки), можно понять, что это более сложное водородоподоб-

ное образование по сравнению с донорами и акцепторами. Состояние  $s$ -типа экситона в кристаллах со структурой цинковой обманки  $T_d$  представляет суперпозицию трех состояний  $\Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$ . Кроме того, основное состояние экситона с квантовым числом  $n = 1$  является нестационарным. Водородоподобные состояния простых ИП сочетают в себе свойства водородоподобных состояний мелких примесных центров. В этом случае кулоновское поле создается центром, не имеющим орбитального и спинового моментов (как для мелких доноров или акцепторов), но водородоподобное состояние с квантовым числом  $n = 1$  является нестационарным (аналогично экситонам). Набор энергетических состояний и колебаний решетки, с которыми взаимодействует водородоподобное возбуждение простых ИП, один и тот же для всех ИП (табл. 1,3).

Водородоподобные возбуждения  $3d$ -примесей еще более сложные образования, поскольку носитель на орбите удерживается заряженным относительно решетки центром, имеющим частично заполненную  $3d$ -оболочку и, следовательно, обладающим орбитальным и спиновыми моментами. Поскольку для каждой  $3d$ -примеси конфигурации  $d^{n-1}$  или  $d^{n+1}$  имеют индивидуальные орбитальный или спиновый моменты, набор водородоподобных состояний ДЭ или АЭ  $3d$ -примеси и набор колебаний решетки, с которыми взаимодействуют ДЭ и АЭ  $3d$ -примеси, являются тоже индивидуальными и весьма сложными (табл. 1,3). ДЭ и АЭ  $3d$ -примесей сочетают в себе свойства мелких и глубоких примесных состояний, являющихся суперпозицией зонных и  $d$ -состояний, и, следовательно, многоэлектронны по своей природе. Поэтому можно сказать, что ДЭ и АЭ  $3d$ -примесей являются самыми сложными водородоподобными системами из известных до сих пор. Такие системы трудны для теоретического описания. ДЭ и АЭ  $3d$ -примеси аннигилируют во внутрицентровые состояния конфигурации  $d^n$ , что существенно уменьшает время жизни ДЭ и АЭ  $3d$ -примеси. Это усложняет условия наблюдения ДЭ и АЭ  $3d$ -примесей по сравнению с ДЭ и АЭ простых ИП. Кроме того, нужно научиться уверенно различать водородоподобные и внутрицентровые возбуждения  $3d$ -примесей. Тем не менее за 25 лет исследования  $3d$ -примесей в полупроводниках накопилось много экспериментальной информации, подтверждающей существование ДЭ и АЭ  $3d$ -примесей и позволяющей уверенно прогнозировать перспективы их исследования.

Прежде всего, теперь можно целенаправленно искать ДЭ и АЭ  $3d$ -примесей в соединениях  $A^{II}B^{VI}$  и  $A^{III}B^{IV}$ , зная тенденции в изменении положений уровней  $(0/+)$  и  $(0/-)$   $3d$ -примесей в запрещенной зоне (рис. 7). Наблюдение ДЭ или АЭ  $3d$ -примеси позволяет выявить неизвестные для конкретной примеси уровни  $(0/+)$  или  $(0/-)$ . Например, наблюдение ДЭ  $[d^7e]$  Ni явилось доказательством существования донорного  $(0/+)$  уровня Ni в ZnSe и ZnS. Таким образом, показано, что Ni обладает как  $(0/-)$ , так и  $(0/+)$  уровнями в запрещенной щели, что невозможно для простых ИП. Такая «амфотерность» может проявляться для других примесей. Например, Cu может иметь уровень  $(0/+)$  в запрещенной зоне ZnO и ZnS, валентные зоны которых лежат ниже других соединений  $A^{II}B^{VI}$  относительно уровня вакуума. Можно ожидать обнаружения уровня  $(0/-)$  Co, Fe, V в ZnS, ZnTe (рис. 7). Можно ожидать ДЭ для легких  $3d$ -элементов в соединениях  $A^{II}B^{VI}$  и  $A^{III}B^{IV}$ , что бы-

до бы интересно поискать экспериментально. Наблюдение ДЭ и АЭ  $3d$ -примеси позволяет точнее определить положение уровней  $(0/+)$  или  $(0/-)$  в запрещенной зоне относительно краев зон. Это важно для точного измерения разрывов энергетических зон в сверхрешетках, в системах с квантовыми ямами, в гетероструктурах и т.д. Потенциально очень интересно исследование энергетических состояний  $3d$ -примесей непосредственно в сверхрешетке, когда пространственная симметрия понижается, могут измениться вероятности переходов и т.д.

В последнее время появились сообщения о наблюдении водородоподобных возбуждений Fe в соединениях  $A^{III}BV$  и Au, Pt, Cu, Fe в кремнии. Это является несомненным достижением в исследовании  $3d$ -примесей в этих практически важных полупроводниках. Противоречивость трактовки результатов для InP:Fe, GaP:Fe, GaAs:Fe может быть преодолена, по мнению автора, если считать что группы линий  $a'-e'$  и  $a, b$  обусловлены образованием АЭ Fe. Различие может быть обусловлено тем, что некоторые ионы  $Fe^{3+}$  образуют комплексы с нейтральными атомами. Это сдвигает край полосы фотоионизации  $d^5 \rightarrow d^6 + h$  и изменяет энергетическое расстояние для термов  $Fe^{2+}$ . Тогда возникают АЭ Fe двух типов  $(Fe^{3+} + M^0) \rightarrow [(Fe^{2+} + M^0)h]$  и  $Fe^{3+} \rightarrow [Fe^{2+}h]$ . Каждое из этих возбуждений образуется в результате перехода электрона из валентной зоны в  $3d$ -оболочку, в результате чего должна быть корреляция АЭ Fe с состояниями  $Fe^{2+}$ , что и отмечается в экспериментальных работах. Идея комплекса  $3d$ -атома с нейтральной примесью была впервые предложена для объяснения деталей оптического спектра GaAs:Cr [70].

Достаточно понятно взаимодействие ДЭ и АЭ  $3d$ -примесей с колебаниями решетки. В частности, по структуре колебательных повторений бесфоновной линии для V, Cr, Ni, Cu можно различать ДЭ и АЭ, т.е. получить информацию о типе уровня  $(0/+)$  или  $(0/-)$ . Анализ колебательных повторений бесфоновной линии в случае, когда характер водородоподобного возбуждения известен (ДЭ или АЭ), позволяет в принципе получить информацию о типе состояния, вносимого  $3d$ -примесью в запрещенную зону (DBN или CFR).

Значительно меньше изучены и понятны свойства ДЭ и АЭ  $3d$ -примесей, в большей степени обусловленные взаимодействием с внутрицентровыми возбуждениями. Для ДЭ и АЭ  $3d$ -примесей пока не удалось наблюдать водородоподобные состояния с квантовым числом  $n > 1$  из-за наложения интенсивных колебательных повторений бесфоновной линии и малой интенсивностью линий с номерами  $n > 1$ . Последнее обусловлено малым временем жизни состояний с  $n > 1$  за счет взаимодействия с внутрицентровыми состояниями. Предстоит научиться экспериментально выявлять информацию, позволяющую судить о причинах быстрой аннигиляции ДЭ и АЭ  $3d$ -примесей. Такая информация важна для понимания их роли в передаче энергии возбуждения от матрицы к примеси в модели двухканальной рекомбинации. Для успешного решения проблем ДЭ и АЭ  $3d$ -примесей нужно развивать спектроскопию возбуждения люминесценции, использовать более чувствительные методики, например фурье-спектроскопию, модуляционную спектроскопию. Успешный опыт применения метода ЭП подтверждает это. Дальнейшее продвижение в исследовании водородоподобных возбуждений  $3d$ -примесей требует развития теоретических



представлений о ДЭ и АЭ  $3d$ -примесей. Первое и пока единственное теоретическое описание ДЭ и АЭ  $3d$ -примесей было предпринято авторами [11] и более подробно изложено в работах [6,28,54]. Особенно важно развивать теорию взаимодействия ДЭ и АЭ  $3d$ -примесей с внутрицентровыми возбуждениями  $3d$ -примесей, поскольку именно эта часть проблемы практически непонятна и ее решение будет дальнейшим реальным шагом в изучении фундаментальной проблемы водородоподобных состояний в полупроводниках.

Автор выражает благодарность К.А.Кикоину и Т.П.Сурковой за плодотворные обсуждения затронутых в обзоре вопросов. Эта работа частично поддержана грантом фонда Сороса, присужденным Американским Физическим Обществом.

### Список литературы

- [1] D.J. Robbins, P.J. Dean. *Adv. Phys.*, **33**, 499 (1978).
- [2] В.Ф. Мастеров. *ФТП*, **18**, 3 (1984).
- [3] J.M. Moras, J.W. Allen. *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, **13**, 3511 (1980).
- [4] J.J. Hopfield, D.G. Thomas, R.T. Lynch. *Phys. Rev. Lett.*, **17**, 312 (1966).
- [5] M.L.W. Thewalt, D. Labrie, T. Timusk. *Sol. St. Commun.*, **53**, 1049 (1985).
- [6] V.I. Sokolov, K.A. Kikoin. *Soviet scientific reviews, Physics* (ed. by I.M.Khalatnikov), **12**, 147. Harwood academic publishers. GmbH, London (1989).
- [7] J.R. Haynes. *Phys. Rev. Lett.*, **4**, 361 (1960).
- [8] С.А. Пермогоров, А.Н. Резницкий, С.Ю. Вербин. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **49**, 2019 (1985).
- [9] R. Dingle. *Phys. Rev. Lett.*, **23**, 579 (1969).
- [10] R. Heitz, A. Hoffmann, P. Thurian, I. Broser. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **4**, 157 (1992).
- [11] V.N. Fleurov, K.A. Kikoin. *Sol. St. Commun.*, **42**, 353 (1982).
- [12] E. Gohen, M.D. Sturge. *Phys. Rev. B*, **15**, 1039 (1977).
- [13] J. Wagner, R. Sauer. *Physica B*, **117/118**, 113 (1983).
- [14] D. Labrie, T. Timusk, M.L.W. Thewalt. *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 81 (1984).
- [15] Sh.M. Kogan, T.M. Lifshits. *Phys. St. Sol. (a)*, **39**, 11 (1977).
- [16] J. Olajos, B.B. Nielsen, M. Kleverman. *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 2507 (1988).
- [17] H.G. Grimmeiss, M. Kleverman, J. Olajos. *Mater. Sci. Forum*, **38-41**, 341 (1989).
- [18] I.J. Broser, R.K.F. Germer, H.J. Schulz, K.P. Wisznewski. *Sol. St. Electron.*, **21**, 1597 (1978).
- [19] S.G. Bishop, D.J. Robbins, P.J. Dean. *Sol. St. Commun.*, **33**, 119 (1980).
- [20] A. Juhl, A. Hoffmann, D. Bimberg, H.J. Schulz. *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 1292 (1987).
- [21] С.А. Пермогоров, А.Н. Резницкий, Б.А. Казенов. *Опт и спектр.*, **32**, 744 (1972).
- [22] С.А. Казанский, А.И. Рыский. *Опт. и спектр.*, **31**, 618 (1971).
- [23] H. Lange, E. Gutsche. *Phys. St. Soc.*, **32**, 293 (1963).
- [24] В.И. Соколов. *Автореф. докт. дис. Свердловск* (1988).
- [25] В.Н. Хири́н, С.Е. Вирченко. *ФТТ*, **27**, 1544 (1985).
- [26] В.И. Соколов, А.Е. Никифоров, В.В. Черняев, С.Ю. Шашкин. *Письма ЖЭТФ*, **33**, 189 (1981).
- [27] В.И. Соколов, В.В. Черняев, Ву Зоан Мьен, В.С. Вавилов. *ФТТ*, **25**, 1585 (1983).
- [28] К.А. Кикоин, В.И. Соколов, В.Н. Флеров, В.В. Черняев. *ЖЭТФ*, **83**, 2335 (1982).
- [29] A. Schenk, R. Enderlein, D. Suisky. *Phys. St. Sol. (b)*, **131**, 729 (1985).
- [30] V.I. Sokolov, T.P. Surkova, M.P. Kulakov, A.V. Fadeev. *Sol. St. Commun.*, **44**, 391 (1982).
- [31] V.I. Sokolov, T.P. Surkova, V.V. Chernyaev. *Phys. St. Sol.*, **114**, K195 (1982).
- [32] V.I. Sokolov, Z.N. Mamedov, T.P. Surkova, G.A. Emelchenko, L.G. Kolinova. *Phys. St. Sol. (b)*, **124**, K155 (1984).
- [33] В.И. Соколов, А.Н. Мамедов, Г.А. Емельченко, Л.Г. Колинова. *ФТТ*, **27**, 3319 (1985).

- [34] В.И. Соколов, А.Н. Мамедов. Письма ЖЭТФ, **43**, 187 (1986).
- [35] V.I. Sokolov, V.L. Konstantinov. Sol. St. Commun., **33**, 471 (1980).
- [36] В.И. Соколов, Т.П. Суркова, М.В. Чукичев, Ву Зоан Мьен. ФТТ, **26**, 3681 (1984).
- [37] V.I. Sokolov, T.P. Surkova, M.P. Kulakov, A.V. Fadeev. Phys. St. Sol. (b), **130**, 267 (1985).
- [38] В.И. Соколов, А.Н. Мамедов, Т.П. Суркова, М.В. Чукичев, М.П. Кулаков. Опт. и спектр., **62**, 805 (1987).
- [39] В.И. Соколов, А.Н. Мамедов, В.В. Черняев, Э.З. Курмаев, В.З. Галахов, С.Н. Немнонов, М.П. Кулаков, А.В. Фадеев. ФТТ, **27**, 2118 (1985).
- [40] V.I. Sokolov, V.V. Chernyaev. Phys. St. Sol. (b), **122**, 703 (1984).
- [41] J.M. Baranowski. Phoug An. Phys. St. Sol. (b), **122**, 331 (1984).
- [42] B. Clerjaud, A. Gelineau, F. Gendron, C. Naud, C. Porte. J. Cryst. Growth, **72**, 351 (1985).
- [43] M. Godlewski, K. Swiatek. J. Cryst. Growth, **117**, 634 (1992).
- [44] A. Wyszomlek, A.M. Hennel. Acta Phys. Polon., **A77**, 67 (1990).
- [45] T. Wolf, D. Bimberg, W. Ulrici. Phys. Rev. B, **43**, 10004 (1991).
- [46] K. Pressel, K. Thonke, Dörnen A. Proc. XX Int. Conf. Phys. of Semicond. (ed. by E.M. Anastassakis, J.M. Joannopoulos), 690. World Scientific, Singapore (1990).
- [47] Ю.М. Сулейменов, С.И. Тесленко. Опт. и спектр., **62**, 948 (1987).
- [48] B. Clerjaud. J. Phys. C: Sol. St. Phys., **18**, 3615 (1985).
- [49] M.J. Caldas, A. Fassio, A. Zunger. Appl. Phys. Lett., **45**, 671 (1984).
- [50] В.И. Соколов. ФТТ, **29**, 1848 (1987).
- [51] G.D. Watkins. Physica B, **117/118**, 9 (1983).
- [52] A. Zunger. Sol. St. Phys., **39**, 275 (1986).
- [53] H. Hasegawa. Sol. St. Commun., **58**, 157 (1986).
- [54] К.А. Кикоин. Электронные свойства примесей переходных металлов в полупроводниках. М. (1991).
- [55] J.M. Langer, C. Delerue, M Lannoo, H. Heinrich. Phys. Rev. B, **38**, 7723 (1988).
- [56] Carmo Do M.C., M.I. Calao, G. Davies, E.C. Lightowers. Mater. Sci. Forum, **38-41**, 421 (1989).
- [57] J. Weber, H. Bauch, R. Sauer. Phys. Rev. B, **25**, 7688 (1982).
- [58] D.F. Blossey. Phys. Rev. B, **3**, 1382 (1971).
- [59] Г.Ф. Глинский, А.Н. Пихтин. ФТП, **9**, 2139 (1975).
- [60] В.И. Соколов, Т.П. Суркова. ФТТ, **29**, 2938 (1987).
- [61] С.В. Мельничук, В.И. Соколов, Т.П. Суркова, В.М. Чернов. ФТТ, **33**, 3247 (1991).
- [62] А.В. Кроль, Н.В. Левичев, А.Л. Натадзе, А.И. Рыскин. ФТТ, **20**, 154 (1978).
- [63] В.И. Соколов, Т.П. Суркова. Опт. и спектр., **65**, 482 (1988).
- [64] В.Н. Абакумов, И.А. Меркулов, В.И. Перель, И.Н. Ясиевич. ЖЭТФ, **89**, 1472 (1985).
- [65] В.С. Вавилов, М.В. Чукичев, Р.Р. Резванов, Фан Ван Бен, В.И. Соколов, Т.П. Суркова, А.Ю. Наумов. Изв. РАН, **56**, 180 (1992).
- [66] А.В. Бобыль, М.К. Шейнкман. ФТТ, **13**, 2216 (1979).
- [67] M. Lax. Phys. Rev., **119**, 1509 (1960).
- [68] D.J. Robbins, P.J. Dean, J.L. Claster, S.G. Bishop. Sol. St. Commun., **36**, 61 (1980).
- [69] I. Broser, A. Haffman, R. Broser. Abstracts of IV Lund Int. Conf. on Deep Level Impurities in Semicond., 150. Eger, Hungary (1983).
- [70] A.M. White. Sol. St. Commun., **32**, 205 (1979).

Редактор Т.А. Полянская