

## ПРИМЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ ВАНАДИЯ В ТЕЛЛУРИДЕ КАДМИЯ И ЦИНКА

© Ю.П.Гнатенко,\* Р.В.Гамерник,† И.А.Фарина,\*  
В.С.Блашків,† А.С.Крочук†

\*Институт физики Национальной академии наук Украины,  
252650 Киев, Украина

†Львовский государственный университет им. Ив. Франко  
(Получена 9 ноября 1995 г. Принята к печати 26 декабря 1995 г.)

Проведены низкотемпературные исследования оптических (4.5 К) и фотоэлектрических свойств кристаллов CdTe и ZnTe, легированных ванадием. Для  $3d^3$ -иона ванадия определены энергии перехода носителей в зоны проводимости и валентную, а также энергии Мотта-Хаббарда в обоих кристаллах. Обнаружен резонанс возбужденного  ${}^4T_1({}^4P)$ -состояния иона  $V^{2+}$  с зоной проводимости кристалла CdTe.

Практическое использование полупроводников в значительной степени определяется наличием в них примесных атомов, среди которых особый интерес представляют атомы группы железа. Присутствие таких примесей в кристаллах приводит к образованию сильно локализованных центров, которые в большинстве случаев образуют глубокие уровни в запрещенной зоне. Поэтому наличие таких центров существенно изменяет оптические и фотоэлектрические свойства кристаллов.

Легированные ванадием кристаллы CdTe интенсивно исследуются в последнее время как перспективный фоторефрактивный материал для ближней ИК области спектра [1]. Изучению процессов фотоперезарядки примесных центров, определению положения энергетических уровней примесных ионов в различных зарядовых состояниях и изменению оптических и фотоэлектрических свойств кристаллов в процессе легирования посвящена данная работа. С этой целью нами изучены спектры примесного поглощения и фотогальванического тока (ФГТ) кристаллов CdTe и ZnTe, содержащих различные концентрации примесного ванадия.

### Методика эксперимента

Исследуемые в настоящей работе кристаллы получены методом Бриджмена. Легирование проводилось в процессе роста. Концентрация примеси рассчитывались по загрузке в шихту. Кристаллы выращивались в кварцевых графитизированных ампулах, вакуумированных

до  $10^{-5}$  мм рт.ст., что обеспечивало практическое отсутствие контакта расплавленной шихты с кислородом в процессе роста и отсутствие кислородосодержащих комплексов в кристаллах. Удельное сопротивление кристаллов не превышало  $10^8$  Ом·см. Для изменения спектров поглощения и ФГТ изготавливались плоскопараллельные пластинки необходимой толщины методом механической шлифовки и полировки с последующим травлением в полирующем травителе. Контакты для измерения ФГТ наносились в виде колец пайкой индием и проверялись на омичность. Измерения спектров поглощения и ФГТ проводилось на установке КСВУ-23 по стандартным методикам [2]. Спектральная ширина щели монохроматора не превышала 1 мэВ. Для регистрации ФГТ использовался вольтметр-электрометр В7-30. Спектры ФГТ нормировались на одинаковое количество падающих квантов. Для низкотемпературных измерений кристаллы охлаждались в гелиевом (азотном) криостате в газовом потоке. Температура измерялась термопарой и регулировалась в диапазоне  $4.5 \div 300$  К с точностью  $T = \pm 0.1$  К.

### Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены результаты измерения примесного поглощения кристаллов  $\text{CdTe:V}$ ,  $N = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , при  $T = 78$  К (кривая 1) и  $T = 4.5$  К (кривая 2). Увеличение поглощения данных кристаллов в области 0.85 и 1.22 эВ при понижении температуры от 78 до 4.5 К свидетельствует, что эти полосы поглощения вызваны внутрицентровыми переходами в ионах  $\text{V}^{2+}$ , что согласуется с результатами работы [3]. Вместе с тем полоса 1.22 эВ накладывается спектрально на широкую область фотоионизационного поглощения, обнаруженного в работе [4].

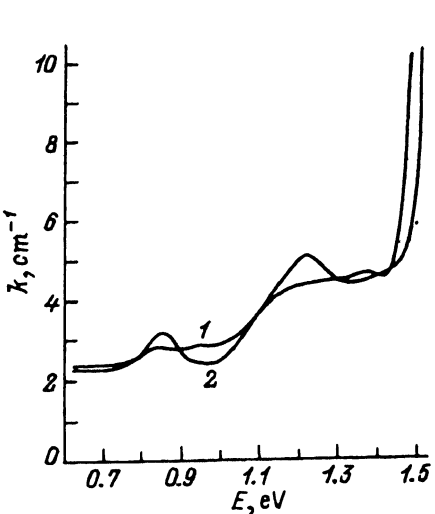


Рис. 1. Спектр поглощения кристаллов  $\text{CdTe:V}$ ,  $N = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .  $T$ , К: 1 — 78, 2 — 4.5.

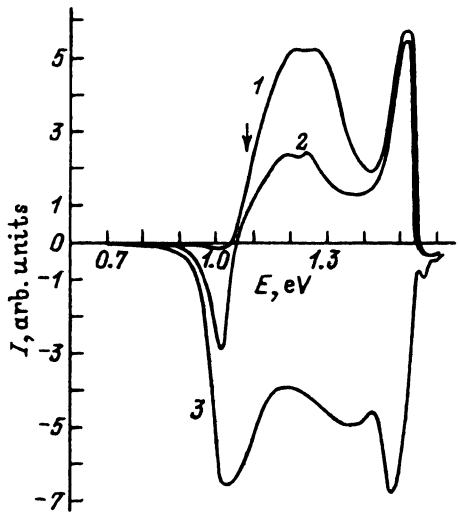


Рис. 2. Спектры фотогальванического тока кристаллов  $\text{CdTe:V}$ ,  $N = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ,  $T = 78$  К. 1 — кристалл, охлажденный в темноте; 2 — кристалл, предварительно освещенный квантами  $h\nu = 1.2$  эВ на протяжении 10 мин; 3 — кристалл, предварительно освещенный квантами  $h\nu = 1.2$  эВ ( $\sim 10^{-4}$  Вт) на протяжении 2 ч.

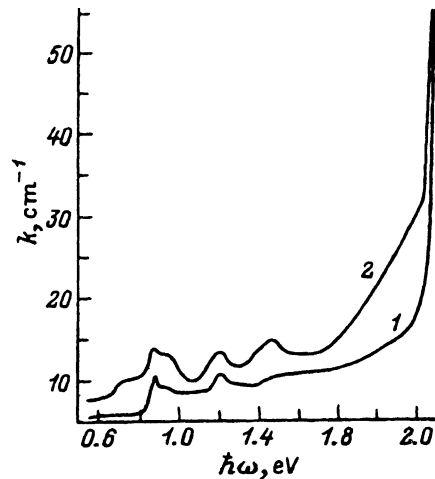


Рис. 3. Спектры поглощения кристаллов ZnTe:V при  $T = 78$  К.  $N$ ,  $\text{см}^{-3}$ : 1 —  $5 \cdot 10^{18}$ ; 2 —  $5 \cdot 10^{19}$ .

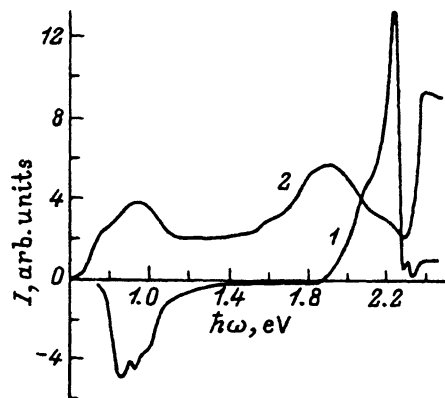


Рис. 4. Спектры фотогальванического тока кристаллов ZnTe:V при  $T = 78$  К.  $N$ ,  $\text{см}^{-3}$ : 1 —  $5 \cdot 10^{18}$ ; 2 —  $5 \cdot 10^{19}$ .

Кроме этого при  $T = 4.5$  К в области  $1.48$  эВ наблюдается небольшая полоса поглощения.

В спектрах ФГТ кристаллов CdTe:V,  $N = 10^{19}$   $\text{см}^{-3}$ , сигнал в области меньше  $0.85$  эВ отсутствует. Для свежепрепарированных кристаллов характерными являются две полосы ФГТ положительной полярности с максимумами  $1.25$  и  $1.51$  эВ и отрицательной полярности в области зона-зонных переходов. После непродолжительного ( $\sim 10$  мин) освещения данных кристаллов при  $T = 78$  К светом в области полосы  $1.1 \div 1.3$  эВ в спектре ФГТ возрастает интенсивность полосы отрицательной полярности с максимумом  $1.02$  эВ (рис. 2, кривая 2). При более значительном ( $\sim 2$  ч) освещении исследуемых образцов в той же области ( $1.1 \div 1.3$  эВ) наблюдается значительное увеличение интенсивности указанной полосы ФГТ отрицательной полярности на фоне уменьшения интенсивности полного исчезновения полосы положительной полярности в области  $1.1 \div 1.3$  эВ.

На рис. 3 представлены спектры поглощения кристаллов ZnTe, легированных различной концентрацией ванадия (кривые 1 и 2 соответствуют концентрациям  $N = 5 \cdot 10^{18}$   $\text{см}^{-3}$  и  $N = 5 \cdot 10^{19}$   $\text{см}^{-3}$ ). Для кристаллов с концентрацией примеси  $N = 5 \cdot 10^{18}$   $\text{см}^{-3}$  наблюдаются узкие полосы поглощения с максимумами  $0.88$  и  $1.22$  эВ. Кроме этого для данного кристалла наблюдаются широкие полосы поглощения при  $0.97$  эВ и в области  $1.4 \div 1.6$  эВ. Край собственного поглощения затягивается до  $1.8$  эВ. Увеличение концентрации примеси до  $N = 5 \cdot 10^{19}$   $\text{см}^{-3}$  в данных кристаллах приводит к существенным изменениям спектра поглощения. Появляется полоса  $0.75$  эВ, которая накладывается на низкоэнергетическое крыло полосы  $0.88$  эВ. Увеличивается поглощение и уширяется полоса (особенно ее низкоэнергетическое крыло)  $1.22$  эВ. Форма этой полосы допускает возможность наложения двух полос с близкими энергиями перехода. Увеличивается поглощение в области  $1.4 \div 1.5$  эВ, появляется дополнительное бесструктурное поглощение в области  $1.8 \div 2.2$  эВ, которое накладывается на затянутый край собственного поглощения.

На рис. 4 представлены спектры ФГТ данных кристаллов при  $T = 78$  К (кривая 1 соответствует  $N = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , кривая 2 —  $N = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ). При малых концентрациях ванадия в области 0.9 эВ наблюдается интенсивная структурная полоса отрицательной полярности. Энергетическое положение провала интенсивности в данной полосе соответствует максимуму полосы поглощения 0.88 эВ. На высокоэнергетическом крыле данной полосы наблюдается другая особенность в виде провала интенсивности, которая, как будет показано далее, обусловлена наложением полосы ФГТ положительной полярности. В области  $1.9 \div 2.2$  эВ наблюдается интенсивная дублетная полоса с максимумами в 2.17 и 2.23 эВ.

Для кристаллов  $\text{ZnTe:V}$  с концентрацией ванадия  $N = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  в низкоэнергетической части спектра наблюдается полоса положительной полярности с максимумом 0.95 эВ, низкоэнергетический край которой деформирован, что обусловлено дополнительным по сравнению с малыми концентрациями примеси поглощением. Кроме того, в данном спектре наблюдается интенсивная полоса положительной полярности 1.85 эВ. На ее низкоэнергетическом крыле видна структура, обусловленная наложением на нее полосы такой же полярности 1.6 эВ. В отличие от кристаллов с малой концентрацией ванадия в данном случае наблюдается резкое уменьшение интенсивности полосы 2.17 эВ.

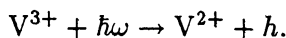
### Обсуждение результатов

Известно [5], что энергетическое положение валентных зон кристаллов  $\text{CdTe}$  и  $\text{ZnTe}$ , а также уровней примесных ионов одинакового зарядового состояния атомов переходных металлов группы железа по отношению к уровню вакуума совпадают. Именно поэтому для исследования нами были выбраны кристаллы  $\text{CdTe:V}$  и  $\text{ZnTe:V}$ . В эксперименте мы наблюдали ионизацию электронов с уровня  $E_c - 1.08$  эВ для кристаллов  $\text{CdTe:V}$  и с уровня  $E_c - 1.90$  эВ для кристаллов  $\text{ZnTe:V}$ . Следовательно, учитывая различие в ширинах запрещенных зон данных кристаллов, можно предположить, что данные энергетические уровни соответствуют одному и тому же примесному иону. Кроме того, для кристаллов  $\text{CdTe:V}$  при любых концентрациях примеси ФГТ в области 0.8 эВ (полоса поглощения, соответствующая электронному переходу  ${}^4T_1({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ ) отсутствует, полоса поглощения 1.22 эВ (переход  ${}^4T_1({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ ) всегда уширена и сопровождается выбросом электронов в зону проводимости. Для кристаллов  $\text{ZnTe:V}$  ни одна из названных полос внутризонного поглощения не сопровождается выбросом электронов в зону проводимости. Из этого можно заключить, что данный примесный уровень принадлежит основному состоянию примесного иона  $V^{2+}$ . Возбужденное  ${}^4A_2({}^4F)$ -состояние для обоих кристаллов находится в запрещенной зоне. Другое возбужденное  ${}^4T_1({}^4P)$ -состояние для кристаллов  $\text{ZnTe:V}$  находится в запрещенной зоне, а для кристаллов  $\text{CdTe:V}$  попадает в зону проводимости. Так как электронный переход между состояниями  ${}^4T_1({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$  разрешен, в результате взаимодействия дискретного  ${}^4T_1({}^4P)$ -состояния иона  $V^{2+}$  с зонными состояниями кристалла  $\text{CdTe}$  наблюдается резонанс Фано, вследствие чего электроны из возбужденного состояния становятся электронами проводимости, а полоса поглощения уширяется. Аналогичная ситуация ранее наблюдалась для примеси  $\text{Cr}$  в  $\text{GaAs}$  [6] и примеси  $\text{Ti}$  в кристаллах  $\text{CdTe}$  [2].

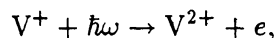
Сложный контур полосы ФГТ положительной полярности в области 1.1÷1.3 эВ для кристаллов CdTe:V объясняется тем, что электроны под действием световых квантов из основного  ${}^4T_1({}^4F)$ -состояния иона  $V^{2+}$  переходят как непосредственно в зону проводимости, так и на возбужденный  ${}^4T_1({}^4P)$ -уровень с дальнейшей автоионизацией. Эти два фотоионизационных процесса играют основную роль при перезарядке примесных центров из состояния  $V^{2+}$  в состояние  $V^{3+}$ . В результате такой перезарядки происходит изменение собственных структурных дефектов: вакансии кадмия из однократно ионизованного переходят в двукратно ионизованное состояние и проявляются другие дефекты, создающие донорные уровни  $E_v + 1.48$  и  $E_v + 1.57$  эВ.

Небольшие провалы в полосах ФГТ для кристаллов CdTe:V в 1.22 эВ (рис. 2, кривые 1 и 2) и для кристаллов ZnTe:V в области 0.90 эВ (рис. 4, кривая 1) объясняются тем, что полученный спектр пронормирован на одинаковое количество падающих квантов, а часть из них принимает участие в возбуждении внутренних оптических переходов и, соответственно, уменьшается количество квантов, возбуждающих фотоионизационный переход.

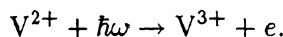
Полоса отрицательной полярности в спектре ФГТ кристаллов ZnTe:V,  $N = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (рис. 4, кривая 1), как и полоса 1.02 эВ для кристаллов CdTe:V (рис. 2, кривые 2, 3), соответствует фотоионизационному переходу



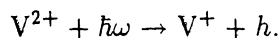
Интенсивная дублетная полоса с максимумами 2.17 и 2.23 эВ и провалом в 2.3 эВ на этом же рисунке может быть обусловлена переходом электронов с акцепторных уровней  $E_c - 2.17$  эВ и  $E_c - 2.27$  эВ на донорный уровень  $E_c - 0.09$  эВ. Данные акцепторные уровни, согласно [7], соответствуют двукратно- и однократно заряженным вакансиям цинка. Наличие донорных уровней может быть обусловлено присутствием в кристалле неконтролируемых примесей третьей группы (In, Ga, Al) в катионном узле кристаллической решетки. Увеличение сигнала ФГТ положительной полярности в области зона-зонных переходов при увеличении концентрации легирующего ванадия в ZnTe свидетельствует об уменьшении концентрации свободных дырок в кристалле и о тенденции к изменению типа проводимости. На это же указывает уменьшение интенсивности полосы 2.17 эВ и исчезновение полосы 2.27 эВ. Фотоионизационная полоса положительной полярности 0.96 эВ, наблюдаемая для кристаллов ZnTe:V,  $N = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (рис. 4, кривая 2), может соответствовать фотоионизационному переходу



а интенсивная полоса 1.85 эВ в том же кристалле — переходу



Особенность на низкоэнергетическом крыле последней полосы обусловлена наложением слабоинтенсивной полосы отрицательной полярности с энергией 1.62 эВ. Соответствующее поглощение обусловлено фотоионизационным переходом



Увеличение поглощения кристаллов ZnTe:V в области 0.75 эВ при увеличении концентрации примеси можно объяснить присутствием в кристаллической матрице атомов ванадия не только в состоянии  $V^{2+}$ , но и в состоянии  $V^{3+}$ . Электронные свойства ионов  $V^{3+}$  определяются двумя электронами на  $3d$ -оболочке. Поэтому по аналогии с ионами  $Ti^{2+}$  основным состоянием иона  $V^{3+}$  следует считать  ${}^3A_2({}^3F)$ . Возбужденное  ${}^3T_1({}^3F)$ -состояние расположено на  $\sim 0.75$  эВ выше основного. Внутрицентральной электронный переход между этими состояниями иона  $V^{3+}$  и приводит к дополнительному поглощению в данной области.

Сравнение экспериментально полученных энергий донорных и акцепторных уровней ионов  $V^+$  и  $V^{2+}$  в кристаллах ZnTe показывает, что энергия Мотта-Хаббарда для ионов  $V^+$  составляет 0.20 эВ, а для ионов  $V^{2+}$  — 0.40 эВ. В кристаллах CdTe:V энергия Мотта-Хаббарда в кристаллах CdTe обусловлена меньшей ковалентностью связей по сравнению с ZnTe. Энергия выброса дырки в валентную зону для ионов  $V^{2+}$  близка в обоих кристаллах, что и следовало ожидать из универсальной схемы расположения энергетических уровней ионов одинакового зарядового состояния для полупроводников группы  $A^{II}B^{VI}$  [8], поскольку положения валентных зон кристаллов CdTe и ZnTe по отношению к уровню вакуума совпадают. Становится понятным, почему в кристаллах CdTe:V не наблюдаются фотоионизационные переходы с участием иона  $V^+$ . Как следует из результатов по исследованию кристаллов ZnTe:V, положение энергетического уровня  $V^+$  находится на 1.62 эВ выше вершины валентной зоны, что больше ширины запрещенной зоны CdTe, т. е. данный уровень находится в резонансе с зоной проводимости.

#### Список литературы

- [1] A.A.Schroeder, T.S. Stark, A.L. Smirl, G.C. Valley. *Opt. Commun.*, **84**, 369 (1991).
- [2] П.И. Бабий, Р.В. Гамерник, Ю.П. Гнатенко, А.С. Крочук. *ФТП*, **23**, 739 (1989).
- [3] P.A. Slodwy, J.M. Baranowski. *Phys. St. Sol. (b)*, **49**, 499 (1972).
- [4] L.M. Hoang, J.M. Baranowski. *Phys. St. Sol. (b)*, **84**, 361 (1977).
- [5] A. Zunger. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **15**, 411 (1985).
- [6] Г.К. Ипполитова, Э.М. Омеляновский, А.Д. Первова. *ФТП*, **9**, 1308 (1975).
- [7] K. Suto, M. Aoki. *J. Phys. Japan*, **22**, 149 (1967).
- [8] В.И. Соколов. *ФТП*, **28**, 545 (1994).

Редактор В.В. Чалдышев

### Impurity states of vanadium in cadmium and zinc tellurides

*Yu.P. Gnatenko,<sup>1</sup> R.V. Gamernik,<sup>2</sup> I.O. Farina,<sup>1</sup> B.S. Blazhkviv,<sup>2</sup> A.S. Krochuk.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Institute of Physics of National Academy of Sciences, 252650 Kiev, the Ukrain

<sup>2</sup>Lvov State University, 290000 Lvov, the Ukrain

Low-temperature optical (4.5 K) and photoelectrical properties of CdTe and ZnTe crystals doped by vanadium are investigated. The energies of carrier transition to valence and conduction bands, Mott-Habbarad energy for  $3d^3$ -ion vanadium in both crystals are determined. The resonance of the excited  ${}^4T_1({}^4P)$ -state of  $V^{2+}$ -ion with the conduction band of CdTe crystal is found.