

ИЗОЭЛЕКТРОННЫЕ ПРИМЕСИ ЗАМЕЩЕНИЯ Sc И Ti В CdTe

Бабий П. И., Слынько В. В., Гнатенко Ю. П., Буквиский П. Н.,
Илащук М. И., Парфенюк О. А.

Изучены спектры люминесценции, экситонного отражения и кинетические эффекты монокристаллов CdTe с различным содержанием примесей Sc и Ti. Установлено, что $3d^1$ -электроны ионов скандия становятся свободными в матрице CdTe и образуют примесную донорную зону. В кристаллах CdTe : Ti обнаружен глубокий уровень $E = E_c - (0.73 \pm 0.03)$ эВ, который связан с образованием нейтральных ассоциатов по схеме $Ti_{Cd} + V_{Cd} \rightleftharpoons (Ti_{Cd} V_{Cd})^*$.

Приведенные результаты коррелируют с данными по магнитной восприимчивости, согласно которым в кристаллах CdTe : Sc и CdTe : Ti отсутствуют локализованные магнитные моменты.

Исследование энергетической структуры и свойств глубоких уровней, вводимых дефектами, является одной из наиболее актуальных задач физики полупроводников. С этой точки зрения большое внимание привлекают центры, создаваемые ионами переходных металлов в кристаллах $A^{II}B^{VI}$.

Согласно [1], с увеличением порядкового номера $3d$ -примеси глубина залегания уровня возрастает, однако примеси Sc, Ti и V не дают локальных уровней в запрещенной зоне CdTe. Из работ [2, 3] следует, что все элементы $3d$ -группы (отсутствует информация только относительно Sc) образуют глубокие уровни в кристаллах $A^{II}B^{VI}$. Обобщение имеющихся экспериментальных результатов по структуре энергетических уровней $3d$ -элементов в указанных соединениях проведено в работе [4], за исключением ионов Sc и Ti в CdTe.

Недостаточная и противоречивая информация о состоянии примесей Sc и Ti в CdTe стимулировала настоящие исследования. Нами изучены спектры фотолюминесценции, экситонного отражения и кинетические эффекты с целью получения сведений о состояниях примесей, типе проводимости и энергетическом положении уровней Sc и Ti в кристаллах CdTe.

Методика эксперимента

Монокристаллы CdTe, легированные Sc и Ti, получены методом Бриджмена путем добавления соответствующей концентрации примеси в расплав по методике [5]. Оптические измерения проводились на монокристаллах с естественной гранкой. Для измерения спектров экситонного отражения и фотолюминесценции использовался спектрометр СДЛ-1, работающий в режиме модуляции светового потока и синхронного детектирования. Спектральная ширина щели при измерении спектров отражения составляла примерно 2 см^{-1} , при измерении люминесценции использовалась лампа ДРШ-250.

Электрические измерения проведены компенсационным методом по методике [6].

Экспериментальные результаты

Спектры отражения. На рис. 1 приведены спектры экситонного отражения при 4.5 К кристаллов CdTe : Sc с различным содержанием примеси N_{Sc} . При $N_{Sc} = 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ в спектрах отражения (кривые 1, 2) достаточно четко

наблюдается структура, соответствующая основному ($n=1$) и первому возбужденному ($n=2$) экситонным состояниям. Полуширина экситонных полос, а также энергия связи экситона свидетельствуют о том, что легирование примесью Sc в указанном количестве практически не вызывает изменений в экситонном спектре по сравнению с нелегированным CdTe. При $N_{Sc}=10^{18}$ см $^{-3}$ наблюдаются существенное размытие экситонной полосы отражения, а в случае $N_{Sc}=10^{19}$ см $^{-3}$ — ее исчезновение (кривые 3, 4).

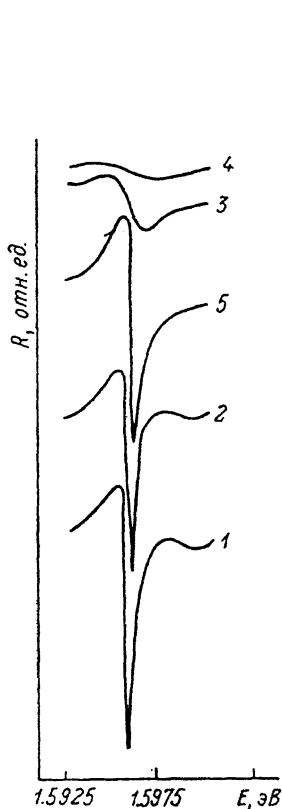


Рис. 1. Спектры экситонного отражения CdTe : Sc и CdTe : Ti при 4.5 К.

N_{Sc} , см $^{-3}$: 1 — 10^{18} , 2 — 10^{17} , 3 — 10^{16} , 4 — 10^{15} ; 5 — $N_{Ti} = 5 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$.

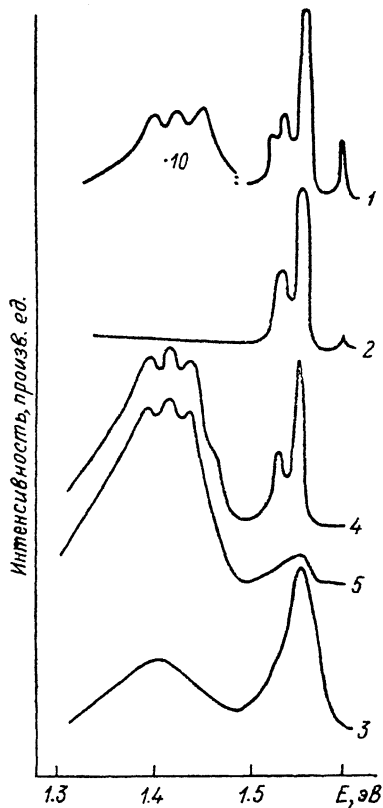


Рис. 2. Спектры люминесценции кристаллов CdTe : Sc и CdTe : Ti при 4.5 К.

N_{Ti} , см $^{-3}$: 1 — 10^{18} , 2 — 10^{19} , 3 — $5 \cdot 10^{19}$; N_{Sc} , см $^{-3}$: 4 — $8 \cdot 10^{18}$, 5 — $5 \cdot 10^{19}$.

В образцах CdTe : Ti при $N_{Ti}=5 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ экситонные спектры отражения (рис. 1, кривая 5) не отличаются от спектров нелегированного материала, что наблюдалось также в кристаллах CdTe : V [5].

Спектры люминесценции. На рис. 2 приведен спектр люминесценции CdTe : Ti при $N_{Ti}=10^{18}$ см $^{-3}$ (кривая 1) и 4.5 К. Узкие коротковолновые линии с энергиями $E_A=1.590$ и $E_D=1.593$ эВ обусловлены излучением экситонов, связанных соответственно на нейтральных акцепторах и донорах. При этом интенсивность E_A -линии излучения значительно сильнее, чем E_D -линии, что в общем случае свойственно кристаллам CdTe p -типа проводимости. Краевое излучение, расположенное с длинноволновой стороны, представляет собой широкую полосу, состоящую из двух компонент — коротковолновой с энергией 1.547 эВ и длинноволновой с энергией 1.540 эВ и ее LO-фонного повторения. Согласно [7], полоса с энергией 1.547 эВ является полосой, характерной для n -CdTe. С другой стороны, наличие полос с энергиями E_A , E_D и 1.540 эВ (рис. 2, кривая 1) свойственно кристаллам CdTe p -типа проводимости.

Увеличение концентрации до $N_{Ti}=10^{19}$ см⁻³ приводит к гашению экситонного излучения. При $N_{Ti}=5 \cdot 10^{19}$ см⁻³ структура линии исчезает в области 1.43 эВ и не проявляется экситонное излучение (рис. 2, кривые 2, 3).

В спектрах люминесценции кристаллов CdTe : Sc при $N_{Sc}=8 \cdot 10^{18}$ см⁻³ (рис. 2, кривая 4) отсутствует излучение связанных экситонов. Наиболее интенсивная полоса люминесценции расположена при энергии 1.5445 эВ и соответствует оптическим переходам с донорного уровня энергии $E_{D_2}=E_c-0.0105$ эВ на акцепторный A_1 -уровень. Две другие близко расположенные полосы являются LO-фононным повторением данной полосы излучения. Проявление данного донорного уровня характерно также для излучения в длинноволновой области спектра. По сравнению с кристаллами CdTe : Ti полосы излучения в этой области спектра смещены в коротковолновую сторону на величину 5 мэВ, т. е. вместо донорного D_1 -уровня проявляется D_3 -уровень.

При более высоких концентрациях примеси ($N_{Sc}=5 \cdot 10^{19}$ см⁻³) излучение в экситонной области спектра также отсутствует (рис. 2, кривая 5). Наиболее интенсивная полоса расположена при 1.547 эВ и совпадает по энергии с коротковолновой компонентой полосы излучения в случае CdTe : Ti, т. е. данный оптический переход происходит с участием донорного уровня энергии $E_{D_2}=E_c-0.008$ эВ. В длинноволновой области спектра наблюдаемые полосы излучения являются размытыми, что, по-видимому, связано с наложением двух серий близко расположенных полос, обусловленных переходами с донорных уровней, имеющих близкие энергии связи.

В кристаллах CdTe : Ti в области 1 эВ наблюдается довольно широкая полоса излучения, которая обычно появляется в случае нелегированного CdTe p -типа [и в кристаллах n -типа с очень низкой концентрацией носителей ($n=10^7-10^8$ см⁻³), как показали наши исследования]. При $n=10^{17}$ см⁻³ люминесценция в области 1 эВ отсутствует, а при $n=10^{14}$ см⁻³ интенсивность ее довольно слабая. В CdTe : Sc излучения в области 1 эВ не наблюдается ($n=10^{17}$ см⁻³).

Кинетические эффекты. Образцы CdTe : Sc с $N_{Sc}=8 \cdot 10^{18}$ и $5 \cdot 10^{19}$ см⁻³ были низкоомными ($\rho \approx 5 \cdot 10^{-2}$ Ом·см), n -типа, концентрация свободных носителей составляла $1.5 \cdot 10^{17}$ см⁻³. В интервале 77—300 К коэффициент Холла не зависит от температуры.

Образцы CdTe : Ti с $N_{Ti}=10^{18}$ и $5 \cdot 10^{19}$ см⁻³ имели n -тип проводимости и $n=10^7-10^8$ см⁻³ ($\rho \approx 10^7-10^8$ Ом·см). По наклону температурных зависимостей $\log R_H=f(10^3/T)$ определено значение энергетического уровня $E=E_c-(0.73 \pm 0.03)$ эВ (рис. 3, кривые 1, 2).

Обсуждение результатов

Энергетическое положение $3d$ -элементов в матрице существенно зависит от степени заполнения $3d$ -оболочки [8]. Чем больше степень заполнения оболочки, тем больше локализация электронов, что связано с увеличением межэлектронного взаимодействия. Очевидно, этим объясняются наблюдаемые особенности в оптических спектрах и кинетических свойствах кристаллов CdTe : Sc и CdTe : Ti.

При легировании элементами группы железа соединений $A^{IV}B^{VI}$ имеет место катионное замещение [8]. Поскольку в свободном состоянии конфигурация иона Sc $3d^1 4s^2$, естественно предположить, что Sc^{2+} замещает Cd^{2+} . Однако нами не обнаружено парамагнетизма примесной системы CdTe : Sc, связанного с незаполненной $3d$ -оболочкой [9]. Отсутствие магнитного момента, а также проявление в спектрах краевой люминесценции при низкой температуре уровней с энергиями $E_c-0.0105$ при $N_{Sc}=8 \cdot 10^{18}$ и $E_c-0.008$ эВ при $N_{Sc}=5 \cdot 10^{19}$ см⁻³ служат доказательством того, что $3d^1$ -электроны атомов скандия становятся свободными и образуют примесную донорную зону. Наличие данной зоны приводит к размытию (а с ростом N_{Sc} и к отсутствию) спектров отражения и излучения свободных и связанных экситонов, что обусловлено образованием «хвостов» плотности состояний у потолка валентной зоны и некоторой деформацией зоны проводимости [10].

Результаты измерений магнитной восприимчивости [9], спектров отражения и люминесценции коррелируют с измерениями электропроводности и эффекта Холла: образцы CdTe : Sc являются низкоомными, и истощение примесных центров наступает при азотных температурах, что соответствует глубине залегания мелких донорных уровней. Аналогичный вывод сделан из исследования спектров поглощения и фотогальванического тока [11].

В отличие от CdTe : Sc, спектры отражения и люминесценции которых типичны для *n*-типа проводимости, в спектрах люминесценции CdTe : Ti имеются полосы, свойственные кристаллам *n*- и *p*-типа. В области температур 4.5 К вплоть до концентрации $N_{Ti} = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в спектрах отражения и люминесценции присутствуют свободные и связанные экситоны, что обычно наблюдается в CdTe — собственном или *p*-типа. В низкоомном CdTe : Sc излучение в области 1 эВ отсутствует.

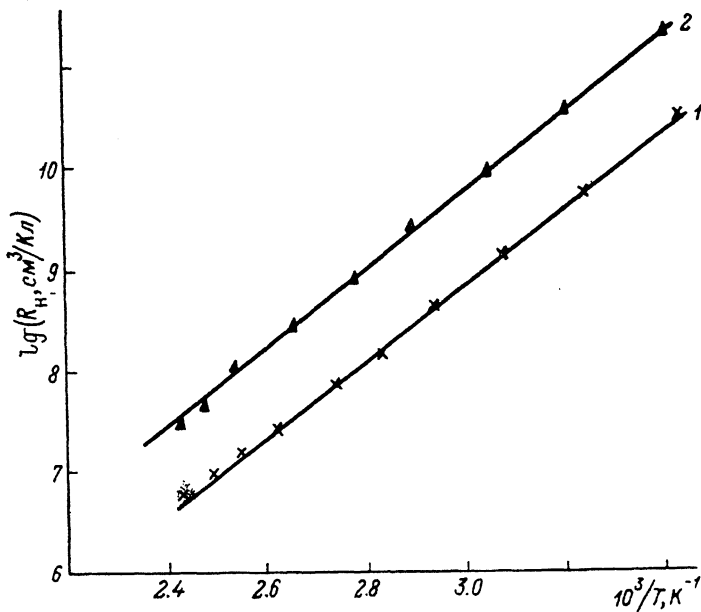
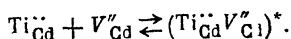


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента Холла кристаллов CdTe : Ti.
 $N_{Ti}, \text{ см}^{-3}$: 1 — 10^{18} , 2 — $5 \cdot 10^{19}$.

Из измерений эффекта Холла и электропроводности следует, что кристаллы CdTe : Ti имеют *n*-тип проводимости и по своим свойствам приближаются к собственному полупроводнику ($n=p$). Последнее и предопределяет наличие в спектрах люминесценции двух типов полос.

По температурной зависимости эффекта Холла кристаллов CdTe : Ti найден глубокий уровень $E = E_c - (0.73 \pm 0.03) \text{ эВ}$, который нельзя связывать с изолированными ионами Ti. Известно, что одним из свойств глубоких центров является склонность к образованию ассоциатов. В связи с этим интересным является тот факт, что в CdTe : Ti (конфигурация иона Ti $3d^2 4s^2$) также не обнаружено локализованных магнитных моментов примеси [9]. Поскольку кристаллы получены методом Бриджмена, основными дефектами в них являются вакансии кадмия (V_{Cd}) и ионы Ti в узлах Cd (Ti_{Cd}). Можно предположить, что между этими дефектами происходит взаимодействие, которое приводит к образованию нейтральных ассоциатов, ответственных за глубокий уровень. Очевидно, $3d^2$ -электроны становятся валентными и насыщают некомпенсированные связи вакансий кадмия. В этом случае ионы Ti в CdTe можно рассматривать как четырехвалентные (находящиеся в катионных узлах) по аналогии с примесью Ge в CdTe [12]:



Отметим, что значения глубин залегания уровней Sc^{2+} и Ti^{2+} удовлетворительно вписываются в предназначенные им места в схеме энергетических уровней примесей 3d-элементов в соединениях $A^{IV}B^{VI}$ [4].

Список литературы

- [1] Дейбук В. Г. // Автореф. канд. дис. Черновцы, 1984.
- [2] Омеляновский Э. М., Фистуль В. И. Примеси переходных металлов в полупроводниках. М., 1983. 193 с.
- [3] Мастеров В. Ф. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 1. С. 3—23.
- [4] Соколов В. И. // ФТТ. 1987. Т. 29. В. 6. С. 1848—1852.
- [5] Бабий П. И., Гавалешко Н. П., Гнатенко Ю. П., Скубенко П. А., Олейник В. И. // ФТП. 1978. Т. 12. В. 11. С. 2202—2206.
- [6] Матлак В. В., Савицкий А. В., Никонюк Е. С., Товстюк К. Д. // Фізична електроніка. 1969. Т. 1. В. 1. С. 36—41.
- [7] Паносян Ж. Р. // Тр. ФИ АН СССР им. П. Н. Лебедева. 1973. Т. 68. С. 146—202.
- [8] Мастеров В. Ф. // Физика и материаловедение полупроводников с глубокими уровнями / Под ред. В. И. Фистуля. М., 1987. С. 29—32.
- [9] Бабий П. И., Гавалешко Н. П., Гнатенко Ю. П., Иванчук Р. Д., Савицкий А. В., Слынько В. В., Слынько Е. И. // Препринт ИФ АН УССР. Киев, 1983. № 3.
- [10] Бродин М. С., Гнатенко Ю. П., Курик М. В., Матлак В. В. // ФТП. 1969. Т. 3. В. 7. С. 991—995.
- [11] Бабий П. И., Гамерник Р. В., Гнатенко Ю. П., Крочук А. С. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 4. С. 739—742.
- [12] Панчук О. Э., Щербак Л. П., Никонюк Е. С., Савицкий А. В. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1980. Т. 15. В. 4. С. 638—643.

Институт проблем материаловедения АН УССР
Черновицкое отделение

Получена 13.03.1990
Принята к печати 13.04.1990