

ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ CdTe : Fe и Cd_{1-x}Fe_xTe

Ю. П. Гнатенко, И. А. Фарина, Р. В. Гамерник, А. С. Крочук, П. И. Бабий

Институт физики Академии наук Украины, 252650, Киев, Украина
(Получена 15 марта 1993 г. Принята к печати 5 апреля 1993 г.)

Проведены низкотемпературные исследования оптических (4.2 К) и фотоэлектрических (78 К) свойств кристаллов Cd, легированных Fe ($N_{Fe} \leq 10^{20} \text{ см}^{-3}$) и Cd_{1-x}Fe_xTe ($x \leq 0.025$). Установлено, что в кристаллах Cd_{1-x}Fe_xTe имеют место значительные флуктуации концентрации атомов Fe. Существуют макроскопические области кристалла, где образуются полупроводниковые твердые растворы замещения, и которые находятся в объеме кристалла с очень неравномерным распределением Fe. Атомы Fe в исследуемых кристаллах находятся в основном в двухзарядовом состоянии. Определены концентрационная зависимость энергетического положения свободного экситона, а также положение основного состояния иона Fe²⁺ в CdTe ($E_c - 1.08 \text{ эВ}$). Показано, что кристаллы CdTe : Fe ($N_{Fe} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$) представляют собой твердые растворы замещения, которые значительно более однородны, чем Cd_{1-x}Fe_xTe. Высокотемпературный отжиг кристаллов Cd_{1-x}Fe_xTe в парах Cd приводит к разрушению областей твердого раствора замещения и образованию примесных кластеров. В случае кристаллов CdTe : Fe ($N_{Fe} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$) такой отжиг приводит к некоторому уменьшению концентрации Fe в твердом растворе и улучшению структуры кристаллов.

Полупроводниковые твердые растворы замещения, одной из компонент которых являются атомы Fe, принадлежат к группе полумагнитных полупроводников, синтезированных лишь в последние годы. В отличие от ионов Mn²⁺, с участием которых синтезирована большая часть полумагнитных полупроводников, ионы Fe²⁺ при низких температурах находятся в магнитонеактивном состоянии A₁, являющемся спин-орбитальной компонентой основного ⁵E-состояния. При низких температурах это приводит к температурно-независимому парамагнетизму Ван-Флека [1].

В полупроводниковых соединениях группы A^{IV}B^{VI} атомы Fe замещают катионные узлы. Отмечено [2], что в селенидах этих соединений растворимость Fe составляет около 15 ат%, в то время как в случае теллуридов не превышает 2÷5 ат%. По-видимому, с этим обстоятельством связано то, что в настоящее время основное внимание уделяется исследованию кристаллов кадмия и цинка. Что касается кристаллов Cd_{1-x}Fe_xTe, то в настоящее время, насколько нам известно, в литературе имеется лишь несколько работ, посвященных исследованию спектров поглощения при $T = 300 \text{ К}$ в области края фундаментального поглощения [3] и в далекой ИК области при $T = 1.3 \div 300 \text{ К}$ [4], а также их магнитных свойств [5].

Цель настоящей работы — получение на основе исследования оптических и фотоэлектрических свойств, с учетом [6], данных о магнитных свойствах, сведений об особенностях внедрения атомов Fe в кристаллическую решетку CdTe, об образовании твердых растворов замещения Cd_{1-x}Fe_xTe, о влиянии атомов Fe на энергетическую структуру CdTe и, прежде всего, о расположении уровней ионов Fe²⁺ по отношению к энергетическим зонам кристалла.

Исследуемые кристаллы CdTe, легированные Fe ($N_{Fe} \leq 10^{20} \text{ см}^{-3}$), а также твердые растворы замещения $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ ($x \leq 0.025$) были выращены методом Бриджмена. Следует отметить, что при выращивании кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ в отличие от легирования при введении атомов железа добавлялось соответствующее количество атомов теллура. Приведенная в работе концентрация атомов Fe при легировании CdTe определялась по весовой загрузке содержимого ампулы, и поэтому является несколько завышенной, а в случае твердых растворов замещения — уточнялась с помощью рентгеновского микроанализатора «MS-46».

Исследование оптических спектров проводилось с использованием спектрометра СДЛ-1 и спектрального комплекса КСВУ-6. Измерения при низких температурах выполнены с помощью системы УТРЕКС, позволяющей стабилизировать температуру с точностью $\pm 0.01^\circ$. Спектры люминесценции возбуждались аргоновым лазером ($\lambda_{\text{возб.}} = 5144 \text{ \AA}$).

Измерения фотогальванического тока (ФГТ) проводились с помощью вольтметра-электронметра В7-30. Для таких измерений были использованы плоскопараллельные пластинки толщиной $3 \div 5 \text{ мм}$. Кольцевые контакты наносились пайкой индием на естественные сколы кристаллов и проверялись на омичность путем измерения вольт-амперных характеристик. Перед измерением ФГТ образцы прогревались до температуры 350 К и медленно (на протяжении около 2 ч) охлаждались в темноте в закороченном состоянии. Спектры ФГТ нормировались на одинаковое количество падающих квантов света.

Отжиг образцов проводился в кварцевых ампулах, графитизированных при помощи специально очищенного спирта или смеси спирта с ацетоном марки ОСЧ. После отжига ампула с образцами резко охлаждалась в воде, что способствовало замораживанию состояний примеси, установленных в процессе отжига.

Экспериментальные результаты

а) Оптические свойства. Сведения об энергетической структуре полупроводников и ее изменениях при их легировании или в результате образования твердых растворов замещения могут быть получены на основе измерений таких оптических характеристик, как экситонные спектры отражения и люминесценции, край собственного поглощения, поскольку экситонные состояния весьма чувствительны к различным нарушениям кристаллической решетки. Поэтому в работе значительное внимание уделено исследованию оптических свойств кристаллов в экситонной области спектра.

На рис. 1 приведены результаты измерений экситонных спектров отражения при $T = 4.2 \text{ К}$ кристаллов CdTe, легированных Fe, а также твердых растворов замещения $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$. Видно, что при сравнительно небольших концентрациях легирования ($N_{Fe} \leq 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) наблюдается смещение энергетического положения экситонной полосы в сторону меньших энергий и некоторое ее уширение по сравнению со специально нелегированным кристаллом CdTe. Так для $N_{Fe} = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ величина такого смещения составляет 3.5 мэВ. При дальнейшем увеличении концентрации Fe экситонная полоса отражения смещается в сторону больших энергий и существенно уширяется. При $N_{Fe} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$ величина коротковолнового смещения экситонной полосы составляет 38 мэВ. Как видно из рис. 1, коротковолновое смещение экситонной полосы для кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ сопровождается более сильным уширением.

Для кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ при $T = 4.2 \text{ К}$ проведено исследование зависимости энергетического положения $E_{\text{экс}}$ экситонной полосы отражения от концентрации «x» атомов Fe. Установлено, что зависимость $E_{\text{экс}}(x)$ является прямолинейной

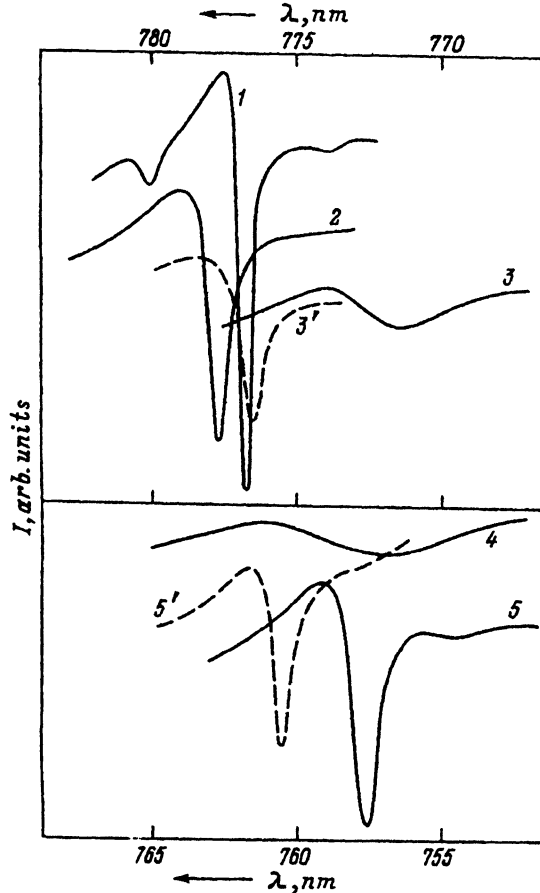


Рис. 1. Спектры экситонного отражения кристаллов $\text{CdTe}:\text{Fe}$ и $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ при $T = 4.2$ К. 1—5 соответствуют $x = 0$, $N_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $x = 0.009$, 0.018 , $N_{\text{Fe}} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$. 3' и 5' — $x = 0.009$ и $N_{\text{Fe}} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$ после отжига в парах Cd на протяжении 100 ч при $T = 800^\circ\text{C}$.

в области исследуемых концентраций ($0.0038 \leq x \leq 0.025$) и может быть описана следующим выражением:

$$E_{\text{экс}}(x) = E(0) + 2.0x \text{ (эВ)}, \quad (1)$$

где $E(0)$ определяет энергетическое положение экситонной полосы для специально нелегированного CdTe.

Исследуемые кристаллы подвергались высокотемпературному отжигу в парах Cd на протяжении 100 ч при $T = 800^\circ\text{C}$. Энергетическое положение экситонной полосы отражения кристалла $\text{Cd}_{0.991}\text{Fe}_{0.009}\text{Te}$ после их высокотемпературной обработки (рис. 1, кривая 3) приблизительно совпадает с энергетическим положением для специально нелегированного кристалла CdTe (рис. 1, кривая 1). При этом наблюдается сужение экситонной полосы. Аналогичная картина имеет место и для других исследуемых концентраций атомов Fe в кристаллах $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$. Высокотемпературный отжиг кристаллов CdTe:Te ($N_{\text{Fe}} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$) также приводит к длинноволновому сдвигу энергетического положения экситонной полосы (рис. 1, кривая 5) по сравнению с образцом, не подвергавшимся высокотемпературному отжигу. Одновременно наблюдается уменьшение ее ширины. В отличие от кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ для кристаллов CdTe:Fe ($N_{\text{Fe}} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$)

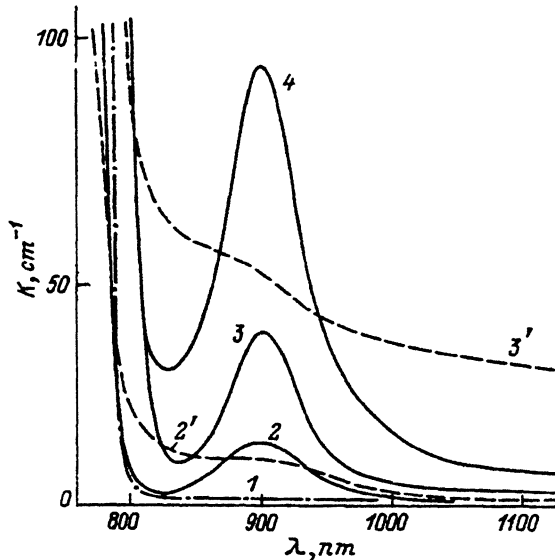


Рис. 2. Спектры оптического поглощения кристаллов $\text{CdTe}:\text{Fe}$ и $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ при $T = 4.2 \text{ K}$. 1—4 — $x = 0$, $N_{\text{Fe}} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$; $x = 0.009$, $x = 0.018$. 2' и 3' — $N_{\text{Fe}} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и $x = 0.009$ после отжига в парах Cd на протяжении 100 ч при $T = 800^\circ\text{C}$.

после их отжига экситонная полоса остается смещенной в коротковолновую сторону по сравнению с чистым кристаллом, хотя величина такого смещения уменьшается и составляет 30 мэВ.

Результаты исследований спектров поглощения при $T = 4.2 \text{ K}$ как в экситонной, так и в более длинноволновой области спектра ($\lambda = 7800 \div 11000 \text{ \AA}$) представлены на рис. 2. Видно, что наряду с краем поглощения в области прозрачности чистого кристалла наблюдается также дополнительное поглощение с максимумом полосы $\lambda = 9000 \text{ \AA}$, интенсивность которой увеличивается с ростом концентрации атомов Fe. Согласно [7], эта полоса соответствует внутрицентровым переходам между 5E (5D)- и 3T_1 (3H)-состояниями иона Fe^{2+} .

Сравнение энергетического положения края поглощения кристаллов $\text{CdTe}:\text{Fe}$ и $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ со специально нелегированным кристаллом CdTe показывает, что в случае $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ имеет место его смещение в длинноволновую сторону (при $K = 100 \text{ см}^{-1}$, величина смещения составляет $\Delta_1 = 32 \text{ мэВ}$). Установлено, что в области значений $K = 40 \div 100 \text{ см}^{-1}$ положение края поглощения мало зависит от концентрации Fe. Однако при больших значениях коэффициента поглощения наблюдается некоторое его смещение в коротковолновую сторону с ростом значения « x », хотя по отношению к нелегированному кристаллу он по-прежнему остается смещенным в длинноволновую сторону. Для кристаллов $\text{CdTe}:\text{Fe}$ ($N_{\text{Fe}} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$) (рис. 2, кривая 1) край поглощения несколько смещен в коротковолновую сторону по сравнению с нелегированным кристаллом (при $K = 100 \text{ см}^{-1}$ величина такого смещения $\Delta_2 = 14 \text{ мэВ}$).

Высокотемпературный отжиг исследуемых кристаллов в парах Cd приводит к существенному уменьшению интенсивности внутрицентрового поглощения ионов Fe^{2+} и одновременному увеличению фона как в области прозрачности кристалла, так и примесного поглощения. При этом фоновое поглощение для кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ является намного больше, чем в случае кристаллов $\text{CdTe}:\text{Fe}$ ($N_{\text{Fe}} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$). Высокотемпературная обработка кристаллов также приводит к некоторому смещению края поглощения в коротковолновую сторону по сравнению с образцами до отжига в парах Cd. Для нелегированных кристаллов

CdTe отжиг в парах Cd вызывает смещение (около 3 мэВ) смещение в длинноволновую сторону и повышение фонового поглощения.

Результаты измерения спектров люминесценции кристаллов CdTe : Fe ($N_{Fe} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и $Cd_{1-x}Fe_xTe$ ($x=0.004$) при $T=4.2 \text{ К}$ показаны на рис. 3. При малых концентрациях примесных атомов Fe ($N_{Fe} \leq 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) в спектре фотолюминесценции достаточно четко проявляются линии излучения экситонов, связанных с нейтральными донорами и акцепторами, а также линия, соответствующая излучению многоэкситонного примесного комплекса. В спектре также наблюдается дублетная структура в коротковолновой области, обусловленная излучением продольных и поперечных экситонов. Преобладающим в спектре люминесценции этих кристаллов является излучение донорно-акцепторных пар с участием как мелкого, так и более глубокого акцепторных уровней. При увеличении концентрации Fe излучение донорно-акцепторных пар сильно уменьшается по интенсивности. При $N_{Fe} = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ наиболее интенсивной в спектре является несколько уширенная D^0X -линия излучения экситонов, связанных с нейтральными донорами.

Для кристаллов $Cd_{1-x}Fe_xTe$ ($x=0.004$) в спектре люминесценции наблюдается сильно уширенная D^0X -линия, на коротковолновом крыле которой видна особенность (рис. 3, кривая 2), соответствующая излучению локализованных экситонов (M^0X -линия). Аналогичная структура в спектре излучения имеет место также и в случае кристаллов CdTe : Fe ($N_{Fe} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$). Однако уширение спектра в данном случае является заметно меньшим.

Высокотемпературный отжиг кристаллов в парах Cd приводит к длинноволновому смещению экситонных полос излучения, величина которого соответствует смещению экситонных полос отражения. При этом наблюдается более четкое разделение D^0X - и M^0X -линий. В области спектра $8500 \div 9500 \text{ \AA}$ возникает слабое излучение.

б) *Фотоэлектрические свойства.* Исследования спектров фотогальванического тока наряду с измерениями спектров примесного поглощения в кристаллах CdTe, содержащих 3d-элементы, позволяют определить глубину залегания основного состояния примесного центра, обнаружить резонанс возбужденных уровней с зоной проводимости [8, 9]. С этой целью такие измерения были проведены для кристаллов CdTe с различной концентрацией атомов железа.

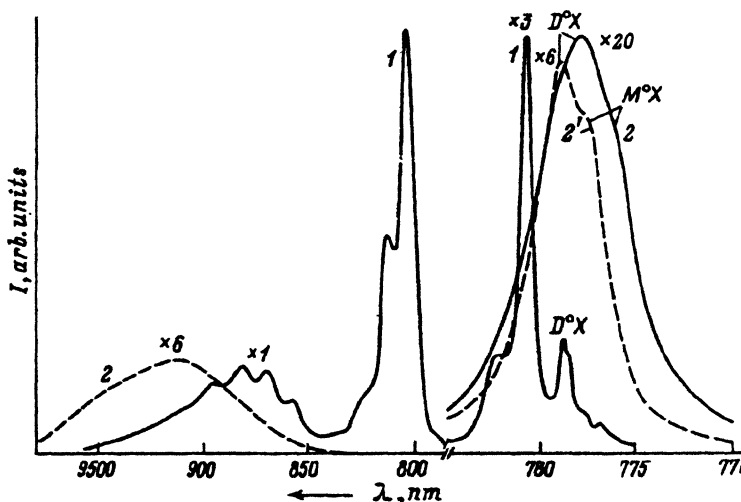


Рис. 3. Спектры люминесценции при $T=4.2 \text{ К}$. 1 и 2 — CdTe : Fe, $N_{Fe} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $Cd_{1-x}Fe_xTe$ $x=0.004$. 2' — $x=0.004$ после отжига в парах Cd на протяжении 100 ч при $T=800 \text{ }^\circ\text{C}$.

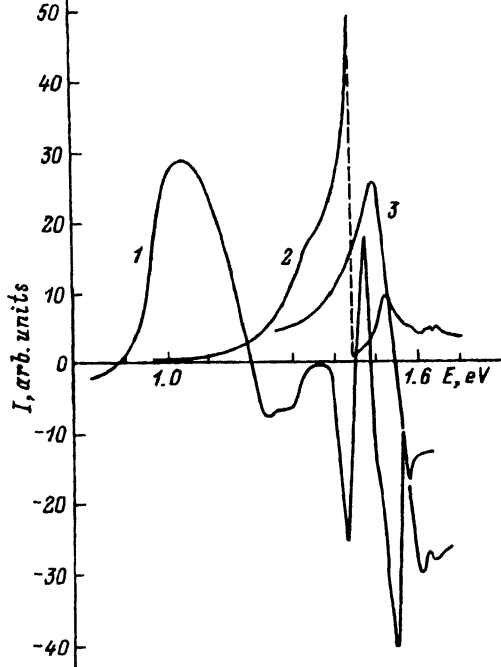


Рис. 4. Спектры ФГТ кристаллов CdTe:Fe и $Cd_{1-x}Fe_xTe$ при $T = 78$ К. 1–3 — $N_{Fe} = 5 \cdot 10^{19}$, 10^{20} cm^{-3} и $x = 0.018$.

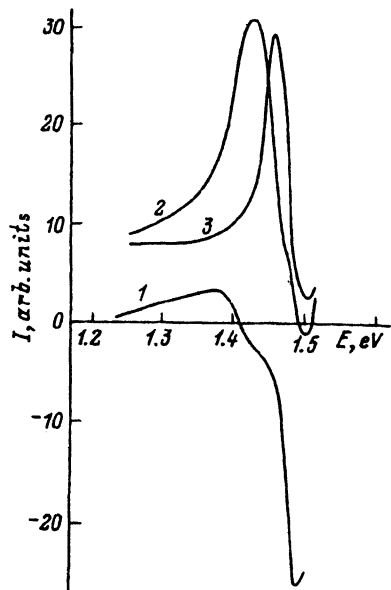
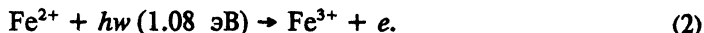


Рис. 5. Спектры ФГТ кристалла CdTe:Fe, $N_{Fe} = 5 \cdot 10^{19}$ cm^{-3} . 1–3 — $T = 300, 170, 78$ К.

На рис. 4 представлены спектры ФГТ кристаллов CdTe:Fe при $T = 78$ К. При концентрации примеси $N = 5 \cdot 10^{19}$ cm^{-3} в спектре наблюдаются полосы положительной (1.08 и 1.48 эВ) и отрицательной (1.43 и 1.56 эВ) полярностей, а в области зона-зонных переходов — нарастание сигнала отрицательной полярности (знак соответствует знаку заряда на передней грани кристалла). Увеличение концентрации примеси до $N_{Fe} = 10^{20}$ cm^{-3} приводит к изменению типа проводимости в области 1.2÷1.6 эВ с дырочной на электронную.

В спектрах ФГТ кристаллов $Cd_{1-x}Fe_xTe$ наблюдаются полосы только в области зона-зонных переходов. При увеличении значения x эти полосы смещаются в коротковолновую сторону и уширяются, а при концентрации $x = 0.018$ наблюдаются две полосы, расстояние между которыми составляет около 40 мэВ. В данном случае низкоэнергетическая полоса расположена в области края поглощения кристаллов $Cd_{0.982}Fe_{0.018}Te$, в то время как высокоэнергетическая практически совпадает с положением экситонной полосы отражения.

Широкая интенсивная полоса ФГТ 1.08 эВ (рис. 4, кривая 1) может быть отнесена к переходам с примесного уровня в зону проводимости. Согласно данным фото-ЭПР, для кристаллов CdTe:Fe переходы с такой энергией приводят к проявлению сигнала ЭПР для иона Fe^{3+} [10]. Следовательно, полосу ФГТ с энергией 1.08 эВ можно приписать следующему фотоионизационному процессу:



Полосы ФГТ, расположенные в области 1.40÷1.59 эВ, обусловлены фотопереходами с участием собственных структурных дефектов [8, 9]. Так, полосы отрицательной полярности 1.43 и 1.56 эВ, по-видимому, соответствуют переходам

электронов на уровне межузельных атомов Cd и однократно заряженных вакансий теллура, а полоса положительной полярности 1.48 эВ — ионизации электронов с однократно заряженной вакансией Cd $[^{11}]$.

При концентрации примесных атомов $N_{Fe} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (рис. 4, кривая 2) в спектре ФГТ в области 1.35 эВ наблюдается особенность в виде перегиба, которая по энергии совпадает с положением полосы внутрицентрального поглощения (рис. 2). При повторном измерении такой перегиб исчезает и длинноволновый край спектра ФГТ сдвигается в коротковолновую область. Очевидно, при первоначальном освещении (во время первого измерения спектра ФГТ) происходит перезарядка ионов Fe^{2+} в состояние Fe^{3+} , что уменьшает концентрацию ионов Fe^{2+} . Отсутствие сигнала ФГТ в области 1.35 эВ при повторном измерении свидетельствует о том, что процесс обратной перезарядки ионов железа является медленным.

Появление сигнала ФГТ в области внутрицентрального поглощения является результатом резонанса возбужденного 3T_1 -состояния иона Fe^{2+} с зоной проводимости. Сигнал ФГТ в области 1.38 эВ проявляется также в спектре кристалла с концентрацией $N_{Fe} = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, однако его интенсивность на фоне других полос является слабой.

На рис. 5 представлена коротковолновая часть спектра ФГТ для CdTe:Fe ($N_{Fe} = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) в области 1.2÷1.5 эВ при различных температурах. Видно, что при $T = 300 \text{ К}$ (кривая 1) четко проявляется полоса положительной полярности 1.38 эВ, которая обусловлена автоионизацией электронов с возбужденного 3T_1 -уровня иона Fe^{2+} в зону проводимости. При понижении температуры до 170 К в спектре ФГТ сильно возрастает интенсивность полосы 1.44 эВ, на фоне которой в явном виде полоса 1.38 эВ не наблюдается (о присутствии такой полосы в спектре ФГТ свидетельствует наличие длинноволновой асимметрии полосы 1.44 эВ). При $T = 78 \text{ К}$ для данного образца кристалла полоса 1.38 эВ в спектре ФГТ не проявляется.

Следствием резонанса возбужденного 3T_1 -уровня с зоной проводимости являются наблюдение широкой бесструктурной полосы внутрицентрального поглощения и увеличение ее полуширины с повышением температуры как результат возрастания вероятности автоионизации примесных центров Fe^{2+} при увеличении электронно-колебательного взаимодействия.

Высокотемпературный отжиг кристаллов в парах Cd Cd $_{1-x}$ Fe $_x$ Te приводит к сильному возрастанию темновой проводимости исследуемых образцов, что связано с резким повышением концентрации доноров в кристалле, появление которых связано с наличием межузельных атомов Cd. Это практически исключает проведение измерений спектров ФГТ. В связи с этим для образцов, подвергнутых высокотемпературной обработке в парах Cd, были проведены измерения спектров поверхностной фотопроводимости вблизи края поглощения. Результаты таких измерений при $T = 78 \text{ К}$ для кристаллов Cd $_{1-x}$ Fe $_x$ Te ($x = 0.01$) представлены на рис. 6. Видно, что отжиг кристаллов приводит к длинноволновому смещению полосы соответствующей диссоциации экситонов и сильному уменьшению сигнала ФГТ в области 1.48÷1.56 эВ.

Обсуждение экспериментальных результатов

Наблюдаемое в работе уширение экситонной полосы отражения и ее длинноволновое смещение в области относительно небольших концентраций атомов Fe ($N = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) качественно согласуется с выводами теории $[^{12}]$, где рассмотрен случай низких температур, когда процессы экситон-фононного взаимодействия можно не учитывать и концентрации примеси относительно малы ($N/n \ll 1$, где N и n — количество атомов примеси и узлов в единице объема кристалла). Учитывается нескоррелированное рассеяние экситонов на совокупности примес-

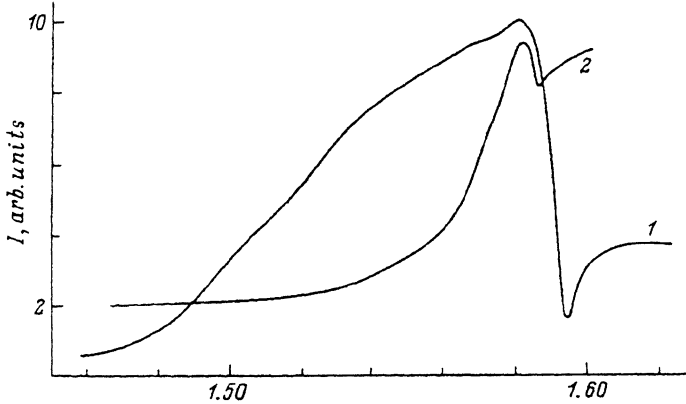


Рис. 6. Спектры поверхностной фотопроводимости кристалла $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$, $x=0.01$ при $T=78$ К. 1 и 2 — до и после отжига в парах Cd на протяжении 100 ч при $T=800^\circ\text{C}$.

ных центров. Рассмотрение проведено для случаев короткодействующего и далекодействующего примесных потенциалов.

Показано, что в случае короткодействующего потенциала, форма которого характерна для изовалентных примесей ($3d$ -элементы в полупроводниках группы $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ являются примесями такого типа), характер рассеяния экситонов существенно зависит от концентрации примеси. Так, в области концентраций $N < N_k$ (N_k — определенная критическая концентрация) уширение экситонной полосы не наблюдается. Однако происходит ее смещение в сторону низких энергий. При $N \geq N_k$ имеет место сильное уширение полосы, а длинноволновое смещение выходит на насыщение. Для далекодействующего потенциала концентрационное уширение описывается квадратичной зависимостью, а направление смещения определяется знаком потенциала примесного центра.

В реальной ситуации, как отмечено в работе [12], потенциальное поле примесного центра может быть представлено в виде суперпозиции короткодействующего и далекодействующего потенциалов. При этом для определенных областей концентраций примеси определяющим является учет той или иной компоненты примесного потенциала.

Полученные в работе результаты свидетельствуют, что наблюдаемое смещение и уширение экситонной полосы при $N_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ может быть объяснено при рассмотрении рассеяния экситонов в основном на короткодействующем потенциале примесного центра. Следует отметить, что аналогичное длинноволновое смещение экситонной полосы, обусловленное рассеянием экситонов на далекодействующем примесном потенциале, ранее наблюдалось для кристаллов CdTe с примесью Mn [13].

При дальнейшем увеличении концентрации атомов Fe, когда возможным становится образование твердых растворов замещения, происходит коротковолновое смещение экситонной полосы. Кроме того, даже если концентрация атомов Fe недостаточна для образования твердого раствора, обратный сдвиг экситонной полосы (с длинноволновой в коротковолновую сторону спектра) может быть связан с рассеянием экситонов на далекодействующем примесном потенциале при учете его положительного знака. При этом сильное уширение экситонной полосы может исчезнуть, если в данном случае роль короткодействующего потенциала уменьшается в смысле определения величин уширения и смещения экситонной полосы. Такие особенности концентрационного поведения экситонной полосы в области относительно малых концентраций атомов Fe ($N < 10^{20} \text{ см}^{-3}$) наблюдались в настоящей работе.

Для кристаллов $\text{CdTe} : \text{Fe}$ ($N_{\text{Fe}} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$) коротковолновое смещение экситонной полосы является существенным и, очевидно, связано с образованием твердого раствора замещения, который является достаточно однородным, о чем свидетельствуют форма и, в частности, полуширина экситонной полосы отражения, и наблюдение особенностей в спектре отражения, соответствующей возбужденному экситонному состоянию ($n = 2$).

В случае кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$, когда при выращивании одновременно с атомами Fe добавлялось соответствующее количество атомов Te, значительное уширение экситонной полосы отражения свидетельствует о том, что однородность таких кристаллов явно хуже, чем $\text{CdTe} : \text{Fe}$ ($N_{\text{Fe}} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$). Так, при $x = 0.018$ и $N_{\text{Fe}} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (или $x \approx 0.003$) положение экситонных полос практически совпадает, однако ее ширина в первом случае в 2.5 раза больше. Это также свидетельствует о том, что в кристаллах $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ только часть атомов образует твердый раствор замещения, для которого в спектре отражения проявляется экситонная полоса.

Результаты исследования внутрицентрового поглощения в зависимости от концентрации атомов Fe указывает на то, что они в основном находятся в двухзарядовом состоянии Fe^{2+} как в кристаллах $\text{CdTe} : \text{Fe}$, так и в $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$. Поэтому причиной неоднородности кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ не может быть образование металлических включений или магнитоупорядоченных кластеров ионов Fe в состоянии, отличном от двухзарядового.

Как отмечалось выше, край положения для кристаллов $\text{CdTe} : \text{Fe}$ ($N_{\text{Fe}} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$) сдвинут по отношению к чистому кристаллу в коротковолновую сторону на 14 мэВ, в то время как коротковолновый сдвиг экситонной полосы отражения составляет 38 мэВ. Это является следствием образования «хвостов» плотности состояний у энергетических зон кристалла при образовании твердых растворов замещения [14]. Для кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ ($x = 0.018$) наблюдается значительное длинноволновое смещение края поглощения, хотя положение экситонной полосы такое же, как в кристалле $\text{CdTe} : \text{Fe}$ ($N_{\text{Fe}} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$). Эти результаты наряду с сильным уширением экситонной полосы также свидетельствуют о значительно большей деформации энергетических зон кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ вследствие сильно неоднородного размещения в них атомов Fe и соответственно об образовании более глубоких хвостов плотности состояний для экситонной зоны. Форма края поглощения исследуемых кристаллов в области малых значений коэффициента поглощения ($< 30 \text{ см}^{-1}$) также определяется перекрытием с внутрицентровым и фотоионизационным поглощением.

Образование твердых растворов замещения и возникновение хвостов плотности состояний как в случае кристаллов $\text{CdTe} : \text{Fe}$ ($N_{\text{Fe}} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$), так и $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$, а также отличие в однородности этих кристаллов подтверждается результатами измерения их спектров люминесценции, где наблюдаются линии излучения экситонов, локализованных на флуктуациях потенциала кристаллической решетки и связанных на нейтральном доноре.

Исходя из результатов измерения экситонного отражения края поглощения, а также внутрицентрового поглощения, можно предположить, что образцы $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ представляют собой кристаллы, в которых часть атомов Fe образуют макроскопические области твердого раствора, находящиеся в объеме кристалла, где остальные атомы Fe распределены очень неоднородно [15]. При этом имеются области с достаточно низкой концентрацией Fe, которые вносят соответствующий вклад в формирование края поглощения. Об этом свидетельствуют результаты измерения спектра ФГТ кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ ($x = 0.018$), представленные на рис. 4, кривая 3, где в экситонной области спектра наблюдаются две полосы отрицательной полярности (1.61 и 1.64 эВ), одна из которых совпадает с положением экситонной полосы нелегированного CdTe , а другая соответствует кристаллу $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$. Следует отметить, что подобное неоднородное распреде-

ление примесных атомов ранее наблюдалось в спектрах экситонного отражения и люминесценции кристаллов $\text{CdS} : \text{Mn}$ [1⁶].

Смещение экситонных полос отражения в длинноволновую сторону после высокотемпературного отжига образцов в парах Cd свидетельствует о том, что в кристаллах $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ происходит разрушение областей твердого раствора с переходом одиночных ионов Fe^{2+} в другое зарядовое состояние. Об этом свидетельствует сильное уменьшение (практически исчезновение) полосы внутрицентрального поглощения.

Заключение о том, что в кристаллах $\text{CdTe} : \text{Fe}$ и $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ ионы Fe в основном входят как одиночные ионы и находятся в двухзарядовом состоянии, что согласуется с результатами измерения магнитных свойств этих кристаллов [5, 6].

Использование методов измерения магнитной восприимчивости и анизотропии магнитной восприимчивости позволяет получить дополнительную информацию о механизмах вхождения примеси в решетку кристалла CdTe в зависимости от условий их термической обработки и концентрации примеси [6]. Такие измерения позволяют обнаружить магнитное упорядочение в образцах, легированных магнитными примесями, о чем свидетельствует возникновение магнитной анизотропии в кристалле.

Такие изменения наблюдались ранее для кристаллов $\text{CdTe} : \text{Fe}$ и представлены в работе [6]. Результаты, полученные на неотожженных и отожженных образцах с реальной концентрацией $N_{\text{Fe}} < 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, отвечают всем требованиям модели одиночного внедрения примеси (магнитная восприимчивость описывается законом Кюри—Вейсса, образцы являются магнитоизотропными). При $N_{\text{Fe}} \geq 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в неотожженных образцах температурная зависимость парамагнитной составляющей восприимчивости $X (I/T)$ отклоняется от закона Кюри—Вейсса, появляется незначительная магнитная анизотропия (около $10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}$), которая после отжига образцов резко возрастает (на 1—2 порядка). Эти факты уже не укладываются в модель одиночного внедрения примеси и дают основания полагать, что термическая обработка кристаллов $\text{CdTe} : \text{Fe}$ ($N_{\text{Fe}} \geq 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) приводит к некоторому магнитному упорядочению примеси, что связано с образованием магнитоупорядоченных кластеров [6]. О наличии в отожженных образцах $\text{CdTe} : \text{Fe}$ областей с повышенной концентрацией атомов железа свидетельствуют также измерения, проведенные с использованием метода цветных реакций [17].

С помощью метода анизотропии магнитной восприимчивости, исследуя диаграммы вращения образцов в однородном магнитном поле, можно не только обнаружить, но и изучить слабые магнитные взаимодействия электронов. Анализ результатов измерения угловых зависимостей вращательных моментов кристаллов $\text{CdTe} : \text{Fe}$ ($N_{\text{Fe}} \geq 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), отожженных в парах Cd, показал, что число высших гармоник не является постоянным и изменяется от 1 до 6 (в большинстве случаев). При этом не обнаружено четкой закономерности в ориентационной зависимости вращательных моментов относительно кристаллических осей. Это свидетельствует о том, что магнитное упорядочение не охватывает весь кристалл, а реализуется в отдельных его областях — кластерах, которые произвольно распределены в объеме кристалла. Магнитное упорядочение, обнаруженное в отожженных образцах, не связано с металлическими включениями железа в кластеры, поскольку в данном случае угловая зависимость магнитной анизотропии должна описываться только двумя гармониками. Как было отмечено выше, для кластеров $\text{CdTe} : \text{Fe}$ число таких гармоник в основном составляет 6. Наличие магнитного упорядочения в кластерах примесных ионов, очевидно, связано с обменным взаимодействием между магнитными ионами через атомы матрицы. Косвенным доказательством существования примесных кластеров является наблюдение их диссоциации при термической обработке в парах Te с последующим восстановлением после отжига в парах Cd.

Наличие кластерных образований в отожженных в парах Cd кристаллах, а также межузельных атомов Cd, вызывает рассеяние света в них, о чем свиде-

тельствует сильное увеличение фонового поглощения в области прозрачности нелегированного кристалла CdTe.

Уменьшение ширины экситонных полос отражения в отожженных в парах Cd кристаллах по сравнению с неотожженными, очевидно, вызвано уменьшением хвостов плотности соединений вследствие разрушения твердого раствора замещения.

При этом экситонные полосы отражения остаются заметно уширенным по сравнению с нелегированным кристаллом, что связано с некоторой неоднородностью кристаллов и рассеянием как на кластерах, аналогично ранее наблюдаемому для кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ [13], так и на межузельных атомах Cd, являющихся донорами [18]. Поскольку отжиг в парах Cd нелегированных кристаллов CdTe приводит к длинноволновому смещению края поглощения, то, видимо, определенный вклад в уширение экситонной полосы как нелегированных, так и содержащих атомы Fe кристаллов вносит также некоторая деформация энергетических зон и в результате сильного увеличения концентрации доноров.

Характер смещения края поглощения в отожженных в парах Cd кристаллах CdTe : Fe и $Cd_{1-x}Fe_xTe$ определяется двумя факторами: сильным уменьшением хвостов плотности состояний, обусловленных наличием флуктуаций потенциала кристаллической решетки вследствие неоднородного распределения атомов Fe и рассеянием экситонов на магнитоупорядоченных кластерах и донорах. Наблюдаемое некоторое коротковолновое смещение края поглощения после отжига образцов, а также сужение экситонной полосы свидетельствует о том, что кристаллическая решетка становится более совершенной. Это заключение подтверждается результатами измерения поверхностной фотопроводимости, где наблюдается уменьшение сигнала ФГТ в области края поглощения.

Наряду с возрастанием фонового поглощения в отожженных образцах более сильной становится его спектральная зависимость. Это связано с тем, что фотоионизационное поглощение становится более четко выраженным. Следует также отметить, что ослабление примесного поглощения, наблюдаемое в отожженных кристаллах, является следствием не только уменьшения количества одиночных ионов Fe^{2+} , но также вызвано сильным размытием примесной полосы в результате возрастания автоионизации электронов с возбужденного 3T_1 -уровня иона Fe^{2+} . Возможно, это связано с деформацией зоны проводимости, с которой находится в резонансе возбужденное состояние ионов Fe^{2+} .

Для кристаллов CdTe : Fe ($N_{Fe} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$) отжиг в парах Cd также приводит к некоторому уменьшению концентрации Fe в твердом растворе, о чем свидетельствует длинноволновое смещение экситонной полосы. Поскольку такое смещение является небольшим, количество атомов Fe, образующих кластеры, незначительно. По-видимому, это связано с тем, что образцы CdTe : Fe ($N_{Fe} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$) являлись достаточно однородными и до их отжига. Наблюдаемая в спектре поглощения этого кристалла после его отжига слабо выраженная полоса внутризонного поглощения, как и в случае кристаллов $Cd_{1-x}Fe_xTe$, обусловлена как уменьшением ее интенсивности, так и увеличением автоионизации примесных электронов.

Таким образом, исследования оптических и фотоэлектрических свойств кристаллов CdTe : Fe и $Cd_{1-x}Fe_xTe$, проведенные в настоящей работе, позволили получить сведения об особенностях внедрения атомов Fe в CdTe в зависимости от их концентрации и технологии получения кристаллов. Показано, что использование высокотемпературного отжига в парах Cd позволяет существенно влиять на характер распределения атомов Fe в исследуемых кристаллах. В принципе это открывает возможность улучшения однородности полумагнитных полупроводников, синтезированных на основе кристаллов CdTe с участием атомов Fe.

- [1] N. B. Brandt, V. V. Moshchalkov. *Adv. Phys.*, **33**, 193 (1984).
- [2] A. Mycielski. *Acta Phys. Polon.*, **A73**, 839 (1988).
- [3] N. V. Joshi, Leticia Mogollon. *Progr. Cryst. Growth a. Charact.*, **10**, 65 (1985).
- [4] A. M. Witowski, A. Wieck, A. Twardowski, W. J. M. de Jonge, A. Mycielski, M. Demianiuk. *Acta Phys. Polon.*, **A75**, 269 (1989).
- [5] C. Testelin, A. Mauger, C. Rigaux, M. Gnilot, A. Mycielski. *Sol. St. Commun.*, **71**, 923 (1989).
- [6] П. И. Бабий, Н. П. Гавалешко, Ю. П. Гнатенко, Р. Д. Иванчук, А. В. Савицкий, В. В. Слынько, Е. И. Слынько. Препринт ИФ АН Украины, № 3, 43 (1983).
- [7] Б. М. Вул, В. С. Иванов, В. А. Рукавишников и др. *ФТП*, **6**, 1264 (1972).
- [8] П. И. Бабий, Р. В. Гамерник, Ю. П. Гнатенко, А. С. Крочук. *ФТП*, **23**, 739 (1989).
- [9] Р. В. Гамерник, Ю. П. Гнатенко, А. С. Крочук, З. С. Пославский. *УФЖ*, **33**, 1167 (1988).
- [10] G. Brunthaler, U. Kaufmann, J. Schneider. *J. Appl. Phys.*, **56**, 2974 (1984).
- [11] F. A. Kroger. *Rev. Phys., Appl.*, **12**, 205 (1977).
- [12] В. Н. Ермаков, В. В. Ницович, Б. М. Ницович. Препринт ИФ АН УССР, № 7, 19 (1982).
- [13] П. И. Бабий, П. Н. Букивский, Ю. П. Гнатенко. *ФТТ*, **28**, 3358 (1986).
- [14] С. Д. Барановский, А. Л. Эфрос. *ФТП*, **12**, 2233 (1978).
- [15] Yij. P. Glatenko, P. N. Bukivskij, R. V. Gamernik, J. A. Farina, P. I. Babij. *IV Int. Conf. on A₁₁B_{VI} compounds*. Th-P-29. Abstr.-Berlin (West) (1989).
- [16] Л. П. Процюк, А. Х. Рожко. *УФЖ*, **21**, 1849 (1976).
- [17] Р. Д. Иванчук. Автореф. канд. дис. Черновцы (1977).
- [18] Ю. П. Гнатенко, Ю. И. Жирко, П. И. Бабий, Н. П. Гавалешко. *ФТТ*, **26**, 3431 (1984).

Редактор Т. А. Полянская
