

рениям линии излучения свободных экситонов и указывают на более высокие совершенство и чистоту данных образцов селенида цинка. Такая эволюция излучательных спектров может быть вызвана либо более высокой эффективностью очистки в цинке по сравнению с висмутом, либо уменьшением полной концентрации собственных дефектов. Естественно ожидать, что отжиг в средах, содержащих цинк, должен привести к перестройке ансамбля точечных дефектов за счет залечивания вакансий цинка и образования центров на основе  $Zn_i$ ,  $V_{Se}$ .

Опыт с  $ZnSe(Bi+Zn)$ , где эффективность очистки определялась висмутом, показал, что уже небольшая добавка цинка к висмуту ведет к появлению фоновое повторения линии  $E_x$  в спектре ФЛ (см. рисунок, *г*). Это означает, что отжиг кристаллов селенида цинка в жидких средах, содержащих цинк, приводит не только к перестройке ансамбля собственных дефектов, но и к уменьшению их полной концентрации. Кроме того, из вышеизложенного можно сделать вывод об идентичности эффективности очистки селенида цинка от чужеродных примесей и дефектов в расплаве цинка и висмута. Исчезновение второго фоновое повторения в спектрах ФЛ образца  $ZnSe(Bi+Zn)$  можно связать с внедрением части атомов висмута в образец. В частности, в работе [8] показано, что отжиг в висмуте порождает излучательные центры типа  $Bi_{Sc}$  и  $(Bi_{Se}D_{Zn})^-$ , вследствие чего в спектре ФЛ при 103 К наблюдаются полосы излучения с максимумами вблизи 640, 760 и 820 нм. Однако в наших экспериментах не удалось обнаружить прямых доказательств образования излучательных центров из внедренных атомов висмута.

На основе проведенных исследований можно сделать вывод о том, что отжиг кристаллов селенида цинка в расплаве висмута, как и в расплаве цинка [9], приводит к экстракции примесей, в частности меди, из образца в расплав. Проведенные термообработки селенида цинка в средах, содержащих цинк, приводят к уменьшению общей концентрации собственных дефектов.

Авторы признательны Э. А. Сенокосову за обсуждение результатов работы.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Yamaguchi M., Yamamoto A., Kondo M. // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. N 1. P. 196—202.
- [2] Гавриленко В. И., Грехов А. М., Корбутяк Д. В., Литовченко В. Г. Оптические свойства полупроводников. Справочник. Киев, 1987. 606 с.
- [3] Bhargava R. N., Seymour R. J., Fitzpatrick B. J., Herko S. P. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. N 6. P. 2407—2419.
- [4] Балтрамеюнас Р., Баубинас Р., Вайткус Ю., Гаврюшин В. // ФТТ. 1985. Т. 27. В. 2. С. 371—378.
- [5] Lukaszewicz T., Lee K. M., Dang L. M., Watkins G. D. // Phys. St. Sol. A. 1982. V. 74. N 1. P. 307—312.
- [6] Остапенко С. С., Тапатар М. А., Шейнкман М. К. // УФЯ. 1981. Т. 26. В. 9. С. 1522—1527.
- [7] Patel J. L., Davis J. J., Nicholls J. E. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1981. V. 14. N 35. P. 5545—5557.
- [8] Ваксман Ю. Ф., Корнсева Н. Н., Сердюк В. В. // ЖПС. 1981. Т. 34. В. 5. С. 843—846.
- [9] Swank R. K., Aven M., Devine J. Z. // J. Appl. Phys. 1968. V. 40. N 1. P. 89—97.

Кишиневский государственный университет им. В. И. Ленина

Получено 29.11.1988  
Принято к печати 30.11.1988

ФТТ, том 23, вып. 4, 1989

## ПРОЯВЛЕНИЕ ДОНОРНЫХ СВОЙСТВ ПРИМЕСИ СКАНДИЯ В КРИСТАЛЛАХ CdTe и ZnTe

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

1. Физические свойства полупроводниковых материалов и их практическое использование при разработке оптоэлектронных и других устройств в значительной степени определяются наличием в них собственных дефектов

и различных примесей, среди которых особый интерес представляют атомы группы железа. Присутствие таких примесей во многих случаях оказывает существенное влияние на оптические и фотоэлектрические свойства полупроводниковых материалов, поскольку они, как правило, выступают в качестве центров безызлучательной рекомбинации. Поэтому в настоящее время проводятся интенсивные исследования электронных свойств различных полупроводников, содержащих указанные примеси [1, 2].

В литературе практически отсутствуют какие-либо сведения о влиянии примеси скандия, характерной особенностью которой является наличие одного электрона на  $3d^n$ -оболочке, на электронные свойства полупроводников группы  $A^{II}B^{VI}$ . Исключение составляет лишь работа [3], где на основе результатов исследований фото-ЭПР кристаллов  $ZnS\langle Sc \rangle$  сделан вывод о возникновении в них донорного уровня. Работы, посвященные ис-

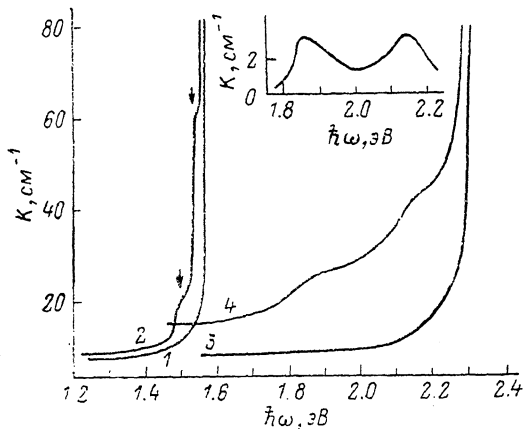


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов  $CdTe\langle Sc \rangle$  (1, 2) и  $ZnTe\langle Sc \rangle$  (3, 4).  
 $T=4.5$  К.  $N$ ,  $см^{-3}$ : 1 —  $10^{17}$ , 2 —  $5 \cdot 10^{19}$ , 3 —  $10^{17}$ , 4 —  $10^{20}$ .

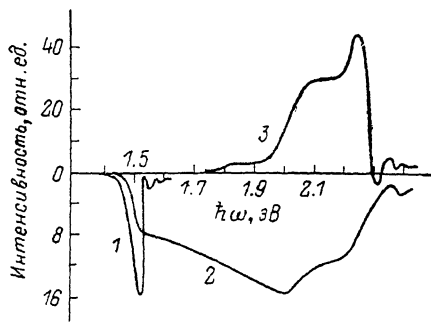


Рис. 2. Спектры фотогальванического тока кристаллов  $CdTe\langle Sc \rangle$  (1) и  $ZnTe\langle Sc \rangle$  (2, 3).  
 $N$ ,  $см^{-3}$ : 1 —  $5 \cdot 10^{19}$ , 2 —  $10^{17}$ , 3 —  $10^{20}$ .

следованию оптических или фотоэлектрических свойств кристаллов группы  $A^{II}B^{VI}$ , легированных Sc, в литературе отсутствуют [1, 2].

В настоящей работе проведено исследование оптических и фотоэлектрических свойств кристаллов  $CdTe$  и  $ZnTe$ , содержащих примесные атомы скандия, с целью получения сведений о влиянии легирования данной примесью на их электронные свойства.

2. Исследуемые в настоящей работе кристаллы получены методом Бриджмена. Концентрация примеси рассчитывалась по загрузке в шихту. Для измерения спектров поглощения и фотогальванического тока короткого замыкания (ФГТ) изготовлялись 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. Измерение спектров поглощения и ФГТ проводилось на установке КСВУ-23. Сигнал ФГТ регистрировался электрометром В7-30. Спектры ФГТ нормировались на одинаковое количество падающих квантов.

3. На рис. 1 представлены результаты измерений края собственного поглощения при 4.5 К для исследуемых кристаллов. При концентрации Sc  $N=10^{17}$   $см^{-3}$  измеренный край поглощения (рис. 1, кривая 1) по форме и энергетическому положению практически совпадает с краем поглощения специально не легированных кристаллов, а для  $N=5 \cdot 10^{19}$   $см^{-3}$  наблюдается смещение в длинноволновую сторону (рис. 1, кривая 2). При этом на краю поглощения наблюдаются две особенности в виде перегибов (на рис. 1 показаны стрелками), энергетические положения которых соответствуют 1.51 и 1.55 эВ. В случае кристаллов  $ZnTe\langle Sc \rangle$  ( $N=10^{20}$   $см^{-3}$ ) край поглощения также смещен в длинноволновую сторону, и в отличие от кристаллов  $CdTe\langle Sc \rangle$  в области прозрачности кристалла наблюдаются две широкие размытые полосы, которые накладываются на край собственного поглощения. На вставке к рис. 1 представлены выделен-

ные из фона непрерывного поглощения данные полосы, положения максимумов которых соответствуют энергиям 1.85 и 2.15 эВ.

Результаты измерений спектров ФГТ для кристаллов  $\text{CdTe}\langle\text{Sc}\rangle$  и  $\text{ZnTe}\langle\text{Sc}\rangle$  при 77 К представлены на рис. 2. Для кристаллов  $\text{CdTe}\langle\text{Sc}\rangle$  ( $N=5\cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>) спектр ФГТ (рис. 2, кривая 1) характеризуется наличием трех полос отрицательной полярности (знак соответствует знаку заряда на передней грани кристалла), наиболее коротковолновая из которых обусловлена собственным поглощением кристалла. Возникновение двух других полос с энергиями 1.515 и 1.550 эВ, очевидно, связано с наличием в кристалле примеси скандия, поскольку в случае специально не легированных кристаллов  $\text{CdTe}$ , а также легированных другими примесями переходных металлов группы железа такие полосы не проявляются.

Дальнейшее увеличение концентрации Sc приводит к увеличению темновой проводимости кристалла  $\text{CdTe}$ , что затрудняет измерение спектров ФГТ при  $N \geq 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Поэтому для получения сведений о глубине примесных уровней, возникающих при введении больших концентраций примеси Sc, проводилось измерение температурной зависимости темновой проводимости для кристалла  $\text{CdTe}\langle\text{Sc}\rangle$  ( $N=5\cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>). На основе полученных результатов установлено наличие в кристалле  $\text{CdTe}\langle\text{Sc}\rangle$  донорного уровня с глубиной  $\sim 0.10$  эВ по отношению к зоне проводимости.

Спектр ФГТ кристаллов  $\text{ZnTe}\langle\text{Sc}\rangle$  ( $N=10^{18}$  см<sup>-3</sup>), представленный на рис. 2 (кривая 2), характеризуется сигналом отрицательной полярности в исследуемой области спектра и, так же как в случае кристаллов  $\text{CdTe}\langle\text{Sc}\rangle$  (кривая 1), указывает на *p*-тип проводимости. При увеличении концентрации примеси Sc до  $N=10^{20}$  см<sup>-3</sup> (рис. 2, кривая 3) спектр ФГТ, за исключением полосы в области 2.315 эВ, проявляет положительную полярность. В данном случае в спектре ФГТ видны особенности в виде плато, энергетические положения которых совпадают с ранее наблюдаемыми в спектре поглощения данных кристаллов (рис. 1, кривая 4). Природа таких особенностей в настоящее время является неопределенной, и в дальнейшем предполагается провести специальное их изучение. Полоса с энергией 2.38 эВ соответствует зона-зонным переходам. Интенсивная полоса с энергией 2.26 эВ, наблюдаемая также и в спектрах фотопроводимости специально не легированных кристаллов [4], обусловлена оптическими переходами с участием однократно заряженной вакансии Zn. Изменение знака сигнала ФГТ для кристаллов  $\text{ZnTe}\langle\text{Sc}\rangle$  при  $N \geq 10^{19}$  см<sup>-3</sup>, за исключением полосы в области 2.315 эВ, свидетельствует об изменении фотопроводимости с дырочной на электронную.

Наблюдаемые на краю поглощения кристаллов  $\text{CdTe}\langle\text{Sc}\rangle$  особенности в виде перегибов (рис. 1, кривая 2) практически совпадают по энергии (1.515 и 1.550 эВ) с дополнительными полосами в спектре ФГТ (рис. 2, кривая 1). Знак ФГТ свидетельствует о том, что указанные особенности в спектрах обусловлены оптическими переходами между валентной зоной и примесными уровнями. Глубины примесных уровней в данном случае составляют  $E_c-0.035$  и  $E_c-0.09$  эВ. Следует отметить, что в последнем случае значение энергии близко к величине  $E_c-0.10$  эВ, полученной на основе измерений температурной зависимости темновой проводимости кристаллов  $\text{CdTe}\langle\text{Sc}\rangle$  ( $N=5\cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>).

Для кристаллов  $\text{CdTe}\langle\text{Sc}\rangle$  и  $\text{ZnTe}\langle\text{Sc}\rangle$  одна из полос в спектре ФГТ по энергии (1.51 эВ) и знаку совпадает. Это свидетельствует о том, что при легировании Sc в обоих кристаллах образуется примесный уровень, расположенный на одинаковом расстоянии по отношению к валентным зонам кристаллов. Известно [1], что энергетические положения валентных зон кристаллов  $\text{CdTe}$  и  $\text{ZnTe}$ , а также примесных уровней одинакового зарядового состояния конкретных атомов переходных металлов группы железа по отношению к уровню вакуума совпадают. Учитывая эти обстоятельства и донорные свойства Sc, можно предположить, что энергия 1.51 эВ соответствует фотоионизационному переходу типа  $\text{Sc}^{3+} + \hbar\omega$  (1.51 эВ)  $\rightarrow \text{Sc}^{2+} + h$ .

Другой характерной особенностью спектров ФГТ исследуемых кристаллов является наличие примесных полос, соответствующих переходам с валентной зоны на уровни, близкие к дну зоны проводимости (0.035 и 0.065 эВ для  $\text{CdTe}$  и  $\text{ZnTe}$  соответственно). Возникновение таких донорных уровней может быть

связано с наличием в кристаллах междоузельных атомов скандия. Аналогичные результаты были получены ранее при легировании  $\text{CdTe}$  другими примесями группы железа ( $\text{V}$  и  $\text{Ni}$ ) [5, 6].

Таким образом, на основе проведенных в работе комплексных исследований низкотемпературных спектров поглощения, ФГТ и температурной зависимости темновой проводимости впервые для кристаллов  $\text{CdTe}$  и  $\text{ZnTe}$  установлена инверсия типа проводимости при введении в них скандия в больших концентрациях.

Авторы выражают благодарность И. А. Фарине за оказанную помощь при измерении спектров поглощения.

### Л и т е р а т у р а

- [1] Zunger A. // Sol. St. Phys. 1986. V. 39. P. 275—464.
- [2] Nobuhiro Gemma // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1984. V. 17. N 13. P. 2333—2356.
- [3] Godlewski M. // Acta Phys. Polon. 1985. V. 67. N 1. P. 39—42.
- [4] Suto K., Aoki M. // J. Soc. Japan. 1967. V. 22. N 1. P. 149—155.
- [5] Бабий И. И., Гаваленко Н. П., Скубенко И. А., Олейник В. И. // ФТП. 1978. Т. 12. В. 11. С. 2202—2206.
- [6] Kaufman U., Windscheit J., Brunthaler G. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1984. V. 17. N 34. P. 6169—6176.

Львовский государственный университет  
им. И. Франко

Получено 24.11.1987  
Принято к печати 7.12.1988

ФТП, том 23, вып. 4, 1989

## ФЛУКТУАЦИИ ДНА ЗОНЫ ПРОВОДИМОСТИ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ СВИНЕЦ—ОЛОВО—СЕЛЕН

Каширская Л. М., Кучеренко И. В., Свистов А. Е.

Твердые растворы типа  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  характеризуются большими диэлектрическими проницаемостями и малыми эффективными массами, поэтому амплитуда флуктуаций в них, по ряду оценок, не превышает 3 мэВ [1]. Систематически влияния флуктуаций на гальваномагнитные свойства кристаллов  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  ранее не исследовались. В работе [2] указывается, однако, что в сильно компенсированном  $\text{PbS}$  амплитуда флуктуаций  $\gamma \approx 50 \pm 20$  мэВ.

В данной работе изучались кристаллы  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ , в которых минимально достижимая концентрация носителей составляет  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . При низкой температуре этой концентрации соответствует энергия Ферми  $E_F \sim 10$  мэВ. Поскольку флуктуации должны сказываться на явлениях переноса, когда  $E_F \approx \gamma$ , мы уменьшили  $E_F$  до значений  $\sim \gamma$ .

Для изучения энергетической зависимости подвижности носителей  $\mu$  в области малых энергий  $E_F$  использовался метод гидростатического давления. Исследовались кристаллы с инвертированным спектром, поскольку в этом случае давление приводит к увеличению энергетической щели  $E_g$ , плотности состояний и уменьшению  $E_F$  до нескольких миллиэлектронвольт.

Параметры образцов приведены в таблице. Измерялись барические зависимости коэффициента Холла ( $R_H$ ) и проводимости ( $\sigma$ ) в интервале  $0 \div 26$  кбар при  $4.2 \leq T \leq 300$  К. На рис. 1 представлены зависимости  $\mu$  от  $P$  при 4.2 К в кристаллах различного состава. Из рисунка видно, что  $\mu$  является функцией состава и давления. При изменении концентрации олова от 6 до 33 ат% подвиж-

Параметры исследованных образцов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$

№ образца	x	$(n, p) \cdot 10^{-17}, \text{ см}^{-3} (4.2 \text{ К})$
1	0.06	3.67 (n)
2	0.15	5.7 (n)
3	0.20	5.2 (n)
4	0.33	5.2 (p)
5	0.33	24.4 (n)
6	0.31	4.3 (n)