

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

На правах рукописи

ГНАТЕНКО ЮРИЙ ПАВЛОВИЧ

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ДИНАМИКА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ  
ВОЗБУЖДЕНИЙ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ ГРУПП  $A^{II-VI}$  И  $A^{III-VI}$ ,  
СОДЕРЖАЩИХ  $Zd$  -ЭЛЕМЕНТЫ

01.04.07 - физика твердого тела

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Киев - 1992

Работа выполнена в Институте физики Академии наук Украины

Официальные оппоненты: член-корреспондент АН Украины,  
доктор физико-математических наук,  
профессор ГОРБАНЬ И.С.,

доктор физико-математических наук,  
профессор ВАЛАХ М.Я.,

доктор физико-математических наук,  
профессор ПАНЬКОВИЙ Э.А.

Ведущая организация: Физико-технический институт низких  
температур Академии наук Украины

Защита состоится "17" декабря 1992 г. в 11<sup>00</sup>  
часов на заседании специализированного совета Д 016.04.01  
при Институте физики Академии наук Украины по адресу:  
252028 Киев-28, проспект Науки, 46.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Автореферат разослан "16" ноября 1992 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета  
Д 016.04.01, кандидат  
физико-математических наук

ШОК П.А.

АНБ ім. В. Стефаніка  
АН УРСР

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00691459 (Y)

Актуальность проблемы. Физические свойства кристаллов, особенно энергетическая структура, элементарные возбуждения и процессы их взаимодействия, являются весьма чувствительными к наличию в них различных дефектов кристаллической структуры. Это позволяет путем введения в кристаллы заданных наборов примесей или собственных дефектов получать материалы с определенными и управляемыми свойствами.

Особый интерес представляет изучение примесных атомов группы железа ( $Z_4$ -элементы), которые образуют в кристаллах глубокие уровни, контролируемые многие оптические и электрические свойства полупроводников, в том числе и свойства, важные при создании электронных приборов.

Изучение физических свойств полупроводников  $A^{IV}B^{VI}$ , легированных указанными примесями, открывает перспективы более широко реализовать их потенциальные возможности как перспективных материалов для применения в фото- и оптоэлектронике.

Низкотемпературные оптические исследования таких кристаллов являются весьма эффективными для получения детальной информации о системе энергетических уровней примесей, процессах электронно-колебательного (ЭК) взаимодействия и динамических свойствах экситонов.

Полупроводниковые соединения  $A^{IV}B^{VI}$  при их легировании Mn или Fe больших концентраций образуют твердые растворы замещения, принадлежащие к новому классу полупроводников — полумангнитных или магнитосмешанных полупроводников. Их исследование позволяет решать ряд фундаментальных проблем физики разупорядоченных полупроводников, в частности, вопросы, касающиеся локализации экситонов, связанных как с флуктуациями потенциала кристаллической решетки, так и наличием обменного взаимодействия спинов носителей и локализованных магнитных моментов Mn или Fe.

Особенности электронной структуры  $Z_4$ -элементов позволяют использовать их в качестве "зондов" локальной симметрии кристаллической решетки. Так, оптические исследования слоистых полупроводников  $A^{III}B^{VI}$ , содержащих  $Z_4$ -элементы, предоставляют возможность решить вопрос о месторасположении примесей и их влиянии на

собственные структурные дефекты (точечные и дефекты упаковки) и тем самым исследовать изменение их физических свойств при введении таких примесей. Это имеет важное значение в целом для физики разупорядоченных систем, так как слоистые кристаллы могут рассматриваться как промежуточные объекты между трех- и двухмерными структурами.

К началу работ по теме диссертации было установлено оптическое проявление примесей  $Zn$ -элементов в виде структурных спектров, показана необходимость учета при их анализе процессов ЭВ, включая ян-теллеровское (ЯТ) взаимодействие. Отмечена перспективность исследований влияния  $Zn$ -элементов на экситоны в полупроводниках  $A^{II}B^{VI}$ . Имелись противоречивые сведения о глубине примесных состояний отдельных  $Zn$ -элементов в полупроводниках  $A^{II}B^{VI}$ . Информация о влиянии  $Zn$ -элементов на динамику экситонных возбуждений и собственные дефекты кристалла практически отсутствовала. В период выполнения работы были открыты полумангнитные полупроводники (ПМП). Систематические исследования влияния собственных дефектов и примесей на энергетическую структуру и экситонные процессы в слоистых полупроводниках  $A^{II}B^{VI}$  не проводились.

Диссертация является обобщением работ, выполненных в соответствии с планами, утвержденными Президиумом АН Украины по разделу I.3.3 - "Физика кристаллов" (темы "Исследование ян-теллеровских примесных центров в неметаллических кристаллах" и "Исследование энергетической структуры дефектов, их взаимодействия и влияния на элементарные возбуждения в разупорядоченных кристаллах", научным руководителем которых являлся автор). Диссертация выполнялась в период с 1972 по 1991 гг. в Институте физики АН Украины в отделе физики кристаллов, а затем в лаборатории оптических свойств кристаллов, которая была создана по инициативе и под руководством автора.

Исходя из вышесказанного определилась цель настоящей диссертационной работы: исследовать энергетическую структуру, динамику экситонов, колебательный спектр и характер ЭВ в широкозонных полупроводниках различной структуры и симметрии, содержащих  $Zn$ -элементы и структурные дефекты.

Для достижения этой цели потребовалось решение следующих задач:

-- разработать экспериментальную методику исследования спек-

тров фотоионизационных переходов для глубоких примесных центров в полупроводниках, позволяющую определить наряду с энергией перехода также и тип фотогенерируемых носителей;

- исследовать оптические и фотоэлектрические спектры фотоионизационных переходов  $Zd$  -элементов в полупроводниках группы  $A^{II}B^{VI}$  и установить закономерности расположения уровней этих примесей в запрещенной зоне данного типа полупроводников;

- изучить структуру низкотемпературных спектров внутрицентрового поглощения примесных ионов  $Zd$  -элементов и колебательный спектр изучаемых кристаллов; на основе современных представлений о процессах ЖВ получить сведения о ее природе и структуре примесных центров;

- исследовать влияние температуры, низкосимметричных кристаллических полей тригональной симметрии и аксиального давления на структуру бесфононных линий (БФЛ) внутрицентрового поглощения;

- исследовать экситонные спектры специально нелегированных и легированных  $Zd$  -элементами полупроводников групп  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{III}B^{VI}$  и ПМП на основе кристаллов теллурида кадмия;

- изучить расположение энергетических зон слоистых полупроводников группы  $A^{III}B^{VI}$ , влияние точечных дефектов и дефектов упаковки на их оптические свойства;

- установить особенности внедрения примесных атомов группы железа в слоистые полупроводники и при образовании ПМП.

Научная новизна диссертационной работы и результатов исследований состоит в том, что впервые:

1. Экспериментально определены энергии основных уровней  $Zd$ -ионов различных зарядовых состояний в кристаллах теллуридов кадмия и цинка, что позволило предсказать их положение в целом для полупроводниковых соединений группы  $A^{II}B^{VI}$ .

2. Обнаружено и исследовано перекрытие возбужденных состояний примесных  $Zd$ -ионов с зоной проводимости кристаллов  $CdTe$ , что позволило объяснить размытие структур спектров поглощения проявлением эффекта Фано для примесных центров.

3. Экспериментально, на примере кристаллов  $\text{CaS} : \text{Ni}$ , изучена структура БМ для примесного центра в кристалле в случае оптических переходов на орбитально синглетное  ${}^3A_2({}^3F)$ -состояние. Предложена и экспериментально обоснована модель возникновения такой структуры в результате наличия слабой вибронной связи о псевдолокальными колебаниями. Обнаружены анизотропия ЭКВ, зависимость энергии Яна-Теллера от величины аксиального давления, ослабление упругих постоянных вблизи примесного иона.

4. На основе систематических низкотемпературных измерений спектров поглощения в дальней ИК-области и внутрицентровых переходов ионов  $\text{Co}^{2+}$  в кристаллах теллурида кадмия установлено, что ЭК структура спектра обусловлена как взаимодействием с оптическими и акустическими колебаниями различных энергий, так и с низкочастотными псевдолокальными колебаниями, возникновение которых связано с введением примеси.

5. Экспериментально изучены механизмы уширения экситонных полос при низких температурах в ПМП  $\text{Ca}_{1-X}\text{Mn}_X\text{Te}$  ( $X \leq 0,20$ ). Установлено, что в области малых концентраций ( $0,0025 < X < 0,01$ ) уширение пропорционально  $X^2$  и обусловлено рассеянием экситонов на примесных ионах. При больших концентрациях значение полуширины ( $H$ ) экситонной полосы, в основном, определяется неоднородным уширением вследствие наличия статистических флуктуаций компонент состава ( $H \sim X^2$ ). При значениях  $X \geq 0,10$  эффективным становится рассеяние экситонов на антиферромагнитно упорядоченных кластерах ионов  $\text{Mn}^{2+}$ .

6. Проведены систематические низкотемпературные исследования локализации экситонных состояний в ПМП  $\text{Ca}_{1-X}\text{Mn}_X\text{Te}$ . Обнаружена и изучена дополнительная локализация экситонов: при  $X \approx 0,05$  вследствие образования связанного экситонного магнитного полярона, а при  $X \geq 0,10$  в результате локализации на флуктуациях намагниченности. Исследовано влияние слабого внешнего магнитного поля ( $H \leq 3,5 \text{ Кэ}$ ) на проявление в спектрах излучения эффекта магнитного полярона (МП).

7. Обнаружены и исследованы ферронные экситонные состояния в слоевом полупроводнике селенида галлия, связанные с локализацией экситонов в области примесных антиферромагнитно упорядочен-

ных кластеров ионов  $Mn^{2+}$ .

8. Установлена природа структуры низкотемпературных спектров фотолюминесценции слоистых полупроводников  $CaSe$  и  $InSe$  и ее зависимость от наличия в кристаллах собственных дефектов (точечных и дефектов упаковки) и примесных  $Zn$ -элементов, а также высокотемпературного отжига кристаллов.

9. Показана важность учета в процессах экситон-фононного взаимодействия в слоистых кристаллах  $CaSe$  и  $InSe$  наряду с изгибными акустическими колебаниями низкочастотных оптических колебаний, соответствующих относительному колебанию отдельных слоев пакетов. Изучено изменение характера такого взаимодействия при легировании и интеркалировании данных кристаллов  $Zn$ -элементами.

Научная и практическая значимость работы заключается в следующем.

Представленные в диссертации результаты носят, прежде всего, фундаментальный характер и важны для понимания механизмов рассеяния и локализации экситонов в разупорядоченных полупроводниках (содержащих различные типы собственных дефектов, сильно легированных  $Zn$ -элементами, ГМП), процессов ЭКВ в случае примесных  $Zn$ -ионов и дальнейшего развития теории глубоких примесных центров.

Практическая значимость диссертационной работы определяется тем, что:

- предложенный метод измерения фотогальванического тока является эффективным способом определения энергии и типа фотоионизационных переходов;

- полученные сведения об энергетическом положении уровней различных зарядовых состояний  $Zn$ -элементов в кристаллах теллуридов кадмия и цинка позволили предсказать их энергии для других полупроводников группы  $A^{II}B^{VI}$  и могут быть использованы при рассмотрении процессов фото- и электропроводимости данных кристаллов;

- показана возможность изменения типа проводимости кристаллов теллуридов кадмия и цинка с p- на n-тип путем их легирования скандием;

- результаты о внутрицентровом поглощении  $Zn$ -элементов и их влиянии на собственные структурные дефекты в кристаллах  $CdTe$  и  $ZnTe$  могут служить основой целенаправленного управления прозрачностью полупроводников группы  $A_{II}^{IV}$  в ИК-области спектра;

- изучение структуры экситонных линий излучения слоистых полупроводников группы  $A_{III}^{VI}$  позволяет оперативно определить качество синтезированных кристаллов, установить наличие в них точечных дефектов и дефектов упаковки кристаллических слоев;

- установлены особенности внедрения примесных атомов  $Fe$  в кристаллы  $CdTe$  при образовании нового класса  $III$ , предложен способ изменения их оптических свойств с помощью высокотемпературного отжига;

- разработан способ управления собственными структурными дефектами в слоистых полупроводниках  $A_{III}^{VI}$  путем их легирования  $Zn$ -элементами и в результате высокотемпературного отжига данных кристаллов.

#### На защиту выносятся.

1. Результаты комплексных исследований низкотемпературных оптических спектров и спектров фотогальванического тока кристаллов теллурида кадмия и цинка, содержащих  $Zn$ -элементы, свидетельствующие о том, что в таких кристаллах возникают глубокие примесные уровни; под действием фотовозбуждения происходит перезарядка примесных центров; ряд дискретных возбужденных состояний перекрывается с зоной проводимости; уровни одинаковых зарядовых состояний конкретных  $Zn$ -элементов находятся на одинаковом расстоянии по отношению к валентным зонам, что позволяет предсказать их положение в целом для полупроводников группы  $A_{II}^{IV}$ .

2. Установление природы БЛ в спектре внутрицентрового поглощения, которая для орбитального невырожденного  $^3A_2(^3P)$ -состояния обусловлена проявлением слабой вибронной связи с тригональными колебаниями, а в случае переходов на орбитальное вырожденное  $^3T_1(^3P)$ -состояние - как расщеплением слабым тригональным КП, так и наличием туннельного расщепления; обнаружение анизотропии вибронной связи и ее изменение при воздействии аксиального давления.

3. Модель структуры примесного центра  $Mn^{2+}$  в кристалле со структурой вкртцита, согласно которой вблизи примесного атома происходит ослабление упругих постоянных, что приводит к удлинению тетраэдра, состоящего из ближайших 4 атомов серы, вдоль С-оси.

4. Результаты систематических экспериментальных исследований спектров внутрицентрального поглощения ионов  $Co^{2+}$  в  $CdTe$  и  $ZnTe$  и поглощения в дальней ИК-области, указывающие на то, что в процессе электронно-колебательного взаимодействия участвует практически весь колебательный спектр кристалла.

5. Механизмы уширения экситонных полос отражения в полуметаллических полупроводниках  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ , учитывающие рассеяние экситонов на примесных ионах при малых и на магнитоупорядоченных кластерах - при больших концентрациях; установление особенностей локализации экситонных состояний в таких кристаллах, обусловленных проявлением эффекта магнитного полярона для связанных ( $X \approx 0.05$ ) и локализованных ( $X \geq 0.10$ ) экситонов, а также в результате их локализации на флуктуациях намагниченности и влияние на эти процессы слабого магнитного поля.

6. Обнаружение проявления в спектрах люминесценции слоистых кристаллов селенида галлия, сильно легированных  $Mn$ , ферронных экситонных состояний, возникающих при локализации экситонов в областях с магнитным упорядочением примесных ионов  $Mn^{2+}$ .

7. Результаты низкотемпературных исследований оптических спектров слоистых кристаллов группы  $A^{III}B^{VI}$  как чистых, так и содержащих  $Zn$ -элементы, позволивших установить природу наблюдаемых линий излучения; определить энергию прямых и непрямых экситонных переходов; выяснить влияние структурных дефектов и  $Zn$ -элементов на оптические свойства; изучить особенности экситон-фононного взаимодействия в чистых, легированных и интеркалированных марганцем кристаллах селенида галлия.

Апробация работы. Результаты, изложенные в диссертации, были представлены и обсуждены на 12 Международных и 22 Всесоюзных и Республиканских конференциях, совещаниях и семинарах:

Международной конференции по люминесценции (Лос-Анжелес, США, 1983), III (Цюрих, Швейцария, 1984) и IV (Цюрих, Швейцария, 1988) Международной конференции по ИК-физике, Международной

конференции по физике полумангнитных полупроводников (Варшава, ПНР, 1987), 8<sup>011</sup> Чехословацкой спектроскопической конференции (Чешско Будойовице, ЧССР, 1988), П (Ойско, Франция, 1985) и IV Международной конференции по соединениям П-УI (Западный Берлин, 1989), IX Международной конференции по физике полупроводников (Варшава, ПНР, 1988), XXVI Международном спектроскопическом коллоквиуме (София, БНР, 1989), Международной конференции по науке и технологии контроля дефектов в полупроводниках (Йокогама, Япония, 1989), X Международном симпозиуме по эффекту Яна-Теллера (Кишинев, 1989), УI Международной школе по физике конденсированного состояния "Новые физические проблемы в электронных материалах" (Варна, БНР, 1990).

IV Всесоюзном совещании по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных элементов (Свердловск, 1973), IV Всесоюзном совещании "Физика, химия и технические применения полупроводников А<sup>ПВУI</sup>" (Киев, 1976), У Всесоюзном симпозиуме по спектроскопии кристаллов, активированных редкими землями и элементами группы железа (Казань, 1976), XXV Совещании по люминесценции (кристаллофосфоры) (Львов, 1978), XIV Всесоюзном совещании "Экситоны в кристаллах" (Львов, 1979), Всесоюзной конференции "Материалы для оптоэлектроники" (Ужгород, 1980), XV Всесоюзном семинаре "Экситоны в кристаллах" (Черновцы, 1981), XIX (Томск, 1983) и XX Всесоюзном съезде по спектроскопии (Киев, 1988), У Всесоюзном совещании "Физика и техническое применение полупроводников А<sup>ПВУI</sup>" (Вильнюс, 1983), УШ Всесоюзном Беофиловском симпозиуме по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов (Свердловск, 1985), П Всесоюзной конференции "Материаловедение халькогенидных и кислородосодержащих полупроводников" (Черновцы, 1986), УШ Всесоюзном семинаре "Экситоны-86" (Киев, 1986), Всесоюзном совещании "Экситоны в полупроводниках-88" (Вильнюс, 1988), IX Всесоюзном симпозиуме по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов (Ленинград, 1990), XII Всесоюзной конференции по физике полупроводников (Киев, 1990), У (Черкассы, 1981), УI (Чернигов, 1983), УП (Одесса, 1985), УШ (Полтава, 1987), IX (Тернополь, 1989) Республиканской школе-семинаре "Спектроскопия молекул и кристаллов".

Публикации. Основные результаты, изложенные в диссертации, опубликованы более, чем в 40 работах, список которых приведен в

конце автореферата.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и основные задачи работы; охарактеризована новизна результатов, их научная и практическая значимость, приведены основные защищаемые положения, а также краткое содержание диссертации. В начале каждого раздела во введении изложено состояние рассматриваемого вопроса до начала проведения исследований автором.

### РАЗДЕЛ I. ПРИМЕСИ В СОСТОЯНИИ $Zd$ -ИОНОВ В КРИСТАЛЛАХ ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ И ЦИНКА.

Во введении I рассмотрены вопросы, касающиеся расщепления термов  $Zd$  -ионов в кристаллическом поле (КП), представлены сведения об электронных состояниях примесных  $Zd$  -элементов в полупроводниках, описаны фотоионизационные процессы и спектроскопические методы определения энергии фотоионизационных переходов.

Исследования, результаты которых представлены в I и 2 главах настоящего раздела, направлены на получение, исходя из данных оптических (низкотемпературные спектры поглощения, отражения и люминесценции) и фотоэлектрических (спектры фотогальванического тока) измерений, информации о влиянии примесных  $Zd$  -элементов на энергетическую структуру кристаллов  $CdTe$  и  $ZnTe$  (определение глубины залегания основных уровней примесных ионов различных зарядовых состояний, изменение собственных донорных и акцепторных уровней).

#### Глава I. Влияние примесных ионов $Sc$ , $Ti$ и $V$ на энергетическую структуру кристаллов $CdTe$ и $ZnTe$ .

В настоящей главе исследованы электронные состояния примесных  $Zd$  -элементов ( $Sc$ ,  $Ti$  и  $V$ ), содержащих несколько ( $n \leq 3$ ) электронов на незаполненной  $Zd$  -оболочке, в кристаллах теллурида кадмия и цинка.

Установлены донорные свойства примеси скандия в исследуемых кристаллах, что проявляется в уширении экситонных полос отражения,

размיתии и смещении в длинноволновую сторону края собственного поглощения, а также в уменьшении относительной интенсивности экситонных полос излучения.

Концентрации примеси скандия, при которых происходят указанные изменения, заметно превышают величины в случае обычных донорных примесей ( $\sim 10^{17}$  см<sup>-3</sup> для элементов III или VП групп), особенно в случае кристаллов ZnTe:Sc. Показано, что последнее обстоятельство связанное с образованием в кристаллах ZnTe более глубоких уровней донорного типа, чем в случае CdTe, о чем свидетельствуют результаты измерений ФТТ.

Исходя из анализа спектров ФТТ и поглощения определено энергетическое положение донорных уровней Sc в кристаллах CdTe и ZnTe, соответственно,  $E_C - 0,035$  и  $E_C - 0,065$  эВ. Отмечено, что легирование скандием позволяет изменить проводимость исследуемых кристаллов с p- на n-тип.

Результаты измерений спектров поглощения и ФТТ для кристаллов CdTe:Ti свидетельствуют о том, что примесные ионы находятся в двухзарядовом состоянии и образуют в запрещенной зоне глубокий примесный уровень с энергией  $E_C - 0,98$  эВ.

Найдено, что возбужденное  $^3T_1(^3P)$ -состояние иона  $Ti^{2+}$  перекрывается с континуумом зоны проводимости. Наличие такого резонанса приводит к заметному уширению полосы внутрицентрального поглощения и возникновению в спектре ФТТ провала при энергии, соответствующей максимуму данной полосы. Повышение температуры кристалла CdTe:Ti вызывает сглаживание провала в спектре ФТТ, что обусловлено размитием  $^3T_1(^3P)$ -уровня в результате возрастания величины электронно-колебательного взаимодействия для этого термина.

Длительное освещение кристаллов CdTe:Ti в области полосы примесного поглощения (1,15 эВ) вызывает переход ионов титана в трехзарядовое состояние.

Легирование титаном оказывает существенное влияние на тип и концентрацию собственных структурных дефектов в кристалле CdTe, приводя к уменьшению количества междузельных атомов Cd или вакансий Te.

Для кристаллов ZnTe:Ti обнаружено присутствие примесных ионов Ti в двух зарядовых состояниях ( $Ti^+$  и  $Ti^{2+}$ ). Определено положение уровней основных состояний ионов  $Ti^+$  и  $Ti^{2+}$  в запрещенной зоне кристалла ZnTe:  $E_C - 0,95$  и  $E_C - 1,65$  эВ, соответственно. Для ионов  $Ti^+$  имеет место перекрытие возбужденного  $^4T_1(^4P)$ -

состояния с зоной проводимости.

Примесные ионы ванадия проявляются в кристаллах  $\text{CdTe}$  в двух зарядовых состояниях. Энергия однократной донорной ионизации примесного центра  $v^{2+}$  составляет 1,08 эВ. Освещение кристаллов  $\text{CdTe}:\text{V}$  в области 1,1 + 1,3 эВ приводит к перезарядке примесных ионов в состояние  $v^{3+}$ . Это сопровождается уменьшением количества двухкратно заряженных вакансий кадмия. Происходит образование сложных примесных центров.

## Глава 2. Глубокие примесные центры $\text{Cr}$ , $\text{Co}$ и $\text{Ni}$ в кристаллах теллурида кадмия и цинка.

В главе 2 изучено образование глубоких примесных уровней в кристаллах  $\text{CdTe}$  и  $\text{ZnTe}$  при их легировании атомами  $\text{Cr}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$ . При этом значительное внимание уделено специфике влияния на энергетическую структуру кристаллов примесных ионов  $\text{Cr}$ .

Показано, что легирование  $\text{Cr}$  приводит к образованию в кристаллах  $\text{ZnTe}$  глубоких примесных центров  $\text{Cr}^+$  и  $\text{Cr}^{2+}$ . Определены энергии электронных переходов между примесным состоянием иона  $\text{Cr}^+$  и зоной проводимости, валентной зоной и состоянием  $\text{Cr}^{2+}$ , которые составляют 1,35 и 1,6 эВ, соответственно.

Обнаружено поглощение, обусловленное внутрицентровыми переходами между  ${}^6\text{A}_1$ - и  ${}^4\text{G}$ -состояниями иона  $\text{Cr}^+$ , которое проявляется на фоне фотоионизационного поглощения в виде антирезонанса, что свидетельствует о слабом взаимодействии возбужденного  ${}^4\text{G}$ -состояния с непрерывным спектром зоны проводимости. Наблюдение в спектре фотолуминесценции (ФЛ) полосы, соответствующей оптическим переходам между  ${}^4\text{G}$ - и  ${}^6\text{A}_1$ -состояниями иона  $\text{Cr}^+$  указывает на то, что время излучательной рекомбинации электронов в  ${}^4\text{G}$ -состоянии меньше времени их автоионизации, т.е. образования свободных электронов.

При введении в кристалл  $\text{ZnTe}$  атомов  $\text{Cr}$  происходит сильное уменьшение нейтральных одно- и двухкратно заряженных вакансий  $\text{Zn}$ . Это обусловлено как замещением примесью катионных узлов, так и эффективным захватом ионами  $\text{Cr}^{2+}$  свободных электронов, в результате чего в области зона-зонных переходов происходит изменение проводимости с электронной на дырочную.

Легирование кристаллов  $\text{CdTe}$  и  $\text{ZnTe}$  атомами  $\text{Cr}$  приводит

к сильному размытию экситонных полос в спектре отражения и их исчезновению в спектрах ФЛ. Такие изменения в спектрах могут быть связаны с проявлением специфических свойств данной примеси: наличием сильной деформации кристаллической решетки вблизи примеси вследствие наличия статического эффекта Яна-Теллера для основного состояния иона  $\text{Cr}^{2+}$ , а также различия ионных радиусов данного иона и замещаемого катиона.

Для кристаллов  $\text{CdTe}:\text{Cr}$  обнаружено проявление фотоионизационного процесса  $\text{Cr}^{2+} + h\nu / 1,35 \text{ эВ} / \rightarrow \text{Cr}^+ + h$ . При  $n = 10^{19} \text{ см}^{-3}$  восстановление ионов  $\text{Cr}$  в двухзарядовое состояние происходит, в основном, путем излучательной рекомбинации, а не в результате возбуждения электронов с уровня  $\text{Cr}^+$  в зону проводимости.

Определены энергии однократных донорной и акцепторной ионизации ионов  $\text{Co}^{2+}$  /1,05 и 1,4 эВ для  $\text{CdTe}$ ; 0,85 и 1,85 эВ для  $\text{ZnTe}$ , соответственно/. Показано, что эффективная энергия Мотта-Хаббарда для ионов  $\text{Co}^{2+}$  в кристалле  $\text{CdTe}$  больше, чем для  $\text{ZnTe}$  /0,86 и 0,35 эВ, соответственно/, что обусловлено большей ковалентностью кристаллов  $\text{ZnTe}$ .

Примесные ионы  $\text{Ni}$  в кристаллах  $\text{CdTe}$  и  $\text{ZnTe}$  находятся в одно- и двухзарядовом состояниях. Положение основного состояния иона  $\text{Ni}^+$  в этих кристаллах соответствует энергии 0,92 эВ выше потолка валентной зоны.

Для кристаллов  $\text{ZnTe} : \text{Ni}, \text{Al}$  в результате их длительного освещения квантами 0,92 эВ происходит перезарядка ионов с  $\text{Ni}^{2+}$  в состояние  $\text{Ni}^+$ .

Исходя из полученных значений энергий основных состояний  $3d$ -ионов в кристаллах  $\text{CdTe}$  и  $\text{ZnTe}$ , а также имеющихся в литературе аналогичных сведений для других кристаллов данной группы, построена схема расположения уровней  $3d$ -ионов различных зарядовых состояний относительно энергетических зон кристаллов, позволяющая предсказать их положение в целом для полупроводников группы А<sub>II</sub>В<sub>VI</sub>.

## РАЗДЕЛ II. СПЕКТРОСКОПИЯ ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИХ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ $3d$ -ЭЛЕМЕНТОВ В КРИСТАЛЛАХ ГРУППЫ А<sub>II</sub>В<sub>VI</sub>.

Во введении II рассмотрены вопросы, касающиеся определения

энергетического спектра ЯТ систем при учете взаимодействия примесных 3d-элементов с колебаниями кристаллов. Рассмотрено ожидаемое проявление эффектов ЯТ взаимодействия в спектроскопических свойствах, связанных с оптическими переходами между электронными состояниями примесных центров.

Исследования, результаты которых изложены в главах 3 и 4 настоящего раздела, направлены на получение на основе анализа структуры низкотемпературных спектров внутрицентрового поглощения примесных ионов  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$  в полупроводниках группы  $A^{II}B^{VI}$  (кристаллы  $CdS$  и  $CdTe$ ) сведений об особенностях ЭК взаимодействия для оптических переходов на вырожденные электронные состояния, изучение природы тонкой структуры БМЛ для таких переходов и установление, исходя из полученных результатов, структуры примесных центров.

### Глава 3. Проявление вибронного взаимодействия в структуре спектров поглощения ионов $Ni^{2+}$ в кристаллах $CdS$ .

В главе 3 исследована структура спектра поглощения при низких температурах в случае оптических переходов на  ${}^3A_2({}^3F)$ -состояние иона  $Ni^{2+}$  в  $CdS$ , что позволило установить проявление слабого динамического эффекта Яна-Теллера для орбитального синглетного, но трехкратно вырожденного по спину электронного состояния.

Показано, что активными колебаниями в вибронном взаимодействии являются низкочастотные тригональные колебания с энергией близкой к частоте  $TA(K)$ -фонона ( $\omega_{эфф} = 22 \text{ см}^{-1}$ ), а энергия такого взаимодействия  $E_{ЯТ} = 13 \text{ см}^{-1}$ . Наличие указанных низкочастотных колебаний обнаружено также в спектрах комбинационного рассеяния кристаллов  $CdS:Ni$ .

Вибронное взаимодействие для  $\Gamma_5 - {}^3A_2({}^3F)$ -состояния приводит к возникновению в спектре поглощения эквидистантной структуры БМЛ с шагом дискретности  $2/3 E_{ЯТ} = 10 \text{ см}^{-1}$ .

Обнаружена анизотропия вибронного взаимодействия для вертцильных кристаллов  $CdS:Ni$ . Показано, что константа связи с тригональными колебаниями для  $\Gamma_5$ -уровня зависит от поляризации падающего света и является большей для поляризации  $E \perp C$ , чем для  $E \parallel C$  ( $C$ -оптическая ось кристалла). Отмечено расщепление триплет-

ных состояний слабым низкосимметричным КП  $C_{3v}$ -симметрии.

Установлено, что аксиальное давление вдоль  $\bar{C}$ -оси приводит к линейному увеличению энергии  $E_{ЯТ}$ , в то время как при  $\bar{P} \perp \bar{C}$  наблюдается уменьшение  $E_{ЯТ}$ . Аппроксимация полученных зависимостей показывает, что при  $P = \sqrt{2}, 1$  Кбар вибронное взаимодействие может быть подавлено внешним аксиальным давлением. Аксиальное давление приводит также к уменьшению анизотропии вибронного взаимодействия, что проявляется в сближении положений БФЛ для двух поляризаций.

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что отклонение примесного кластера  $NiS_4$  от правильного тетраэдра при  $\bar{P} \parallel \bar{C}$  уменьшается. Поэтому расстояние между примесным ионом и ионом серы вдоль  $\bar{C}$ -оси при  $P = 0$  является несколько большим, чем для отдельных трех направлений. Такая ситуация, очевидно, связана с ослаблением упругих постоянных вблизи примесного центра.

Установлено, что структура спектра поглощения для перехода на  $\Gamma_5 - A_2(\Gamma_6)$ -уровень обусловлена не только участием в ЭК взаимодействии низкочастотных тригональных колебаний, но также полностью симметричных ТА- и LO-фононов.

Изучение структуры спектра поглощения вблизи БФЛ для переходов на  $\Gamma_5 - T_1(\Gamma_6)$ -уровень свидетельствует о том, что она обусловлена наличием взаимодействия с тригональными колебаниями.

Сравнение такой структуры со схемой расположения вибронных состояний, рассчитанной при рассмотрении линейного вибронного взаимодействия  $T_2$ -состояния с тригональными колебаниями позволило определить величину  $E_{ЯТ} / \hbar \omega_{\phi} \approx 2$ , т.е. свидетельствует об относительно сильном вибронном взаимодействии.

Структура БФЛ обусловлена не только расщеплением основного вибронного состояния слабым тригональным КП, но также проявлением дополнительной  $\Gamma_1$ -компоненты в результате туннельного расщепления БФЛ ( $\Delta_T(\Gamma_5) = 4 \text{ см}^{-1}$ ). Увеличение туннельного расщепления для возбужденного  $2\Gamma_5$ -состояния ( $\Delta_T(2\Gamma_5) = 8 \text{ см}^{-1}$ ) связано с уменьшением высоты и ширины потенциальных барьеров между тригональными минимумами адиабатического потенциала по сравнению с основным вибронным состоянием.

Выполнены пьезоспектроскопические измерения наблюдаемой вблизи БФЛ структуры спектра при различных геометриях опыта по отношению к  $\bar{C}$ -оси кристалла. Показано, что для  $\bar{P} \perp \bar{C}$ ,  $\bar{k} \parallel \bar{C}$  изменения в спектре (расщепление уровней E-симметрии и деполаризация оптических переходов на  $A_1$ - и E-уровни) обусловлены пониже-

нием симметрии примесного центра от  $C_{3v}$ - до  $C_1$ -симметрии, а также в результате частичного снятия ориентационного вырождения для примесных центров  $C_3$ -симметрии. В данном случае также происходит усиление случайных деформаций тетрагонального типа для примесного тетраэдра, а при  $\vec{P} \parallel \vec{C}$  - их ослабление и уменьшение величины тригонального нарушения вдоль  $\vec{C}$ -оси.

#### Глава 4. Электронно-колебательная структура в спектрах поглощения ионов $Co^{2+}$ в кристаллах теллурида кадмия.

Исследована структура низкотемпературных спектров поглощения ионов  $Co^{2+}$  в кристаллах теллурида кадмия в случае оптических переходов на различные возбужденные состояния. Определены параметры КП ( $Dq = 298 \text{ см}^{-1}$ ), межэлектронного ( $B = 525 \text{ см}^{-1}$  и  $C = 1430 \text{ см}^{-1}$ ), а также спин-орбитального (СО) взаимодействий, которые отличаются для разных возбужденных состояний.

Наряду с линиями, обусловленными оптическими переходами на различные СО компоненты возбужденных состояний, в спектрах поглощения ионов  $Co^{2+}$  в сате наблюдается богатая структура, вызванная проявлением ЖК взаимодействия.

Для  ${}^4T_1(4F)$ -терма структура спектра является несколько замкнутой. Сравнение с теоретическими расчетами показывает, что такая структура хорошо описывается в рамках промежуточной вибронной связи преимущественно с тетрагональными колебаниями, эффективная частота которых составляет  $38 \text{ см}^{-1}$ .

Детальный анализ структуры спектра поглощения для переходов на различные СО компоненты  ${}^4T_1(4F)$ -состояния и его сопоставление с результатами измерений поглощения кристаллов сате:со в дальней ИК-области спектра показывает, что наблюдаемая структура обусловлена участием в процессе ЖК взаимодействия практически всего колебательного спектра кристалла (акустических и оптических колебаний с энергиями, соответствующими разным точкам зоны Бриллюэна).

Серия линий поглощения для перехода на изолированный СО  $\Gamma_8$  - уровень  ${}^4T_1(4F)$ -состояния, как показывают имеющиеся расчеты, может быть описана в рамках многомодового эффекта Яна-Теллера при рассмотрении близкой к слабой вибронной связи. Согласование расчетных значений положения линий относительно БМ  $\Gamma_8$  с экспериментальными

значениями имеет место при учете сдвига спроектированных плотностей состояний в результате изменения силовых постоянных при легировании, а также перераспределения плотностей колебательных состояний, вызванных вибронным взаимодействием.

В области температур 15–30 К на длинноволновом крыле БЛЛ, соответствующих переходам на различные СО компоненты  ${}^4T_1(4F)$ -состояния иона  $Co^{2+}$  в  $CdTe$  обнаружена структура, возникновение которой обусловлено оптическими переходами с ЭК состояний основного  ${}^4A_2(4F)$ -терма при участии низкочастотных колебаний 34 и 56  $cm^{-1}$ . Такие частоты соответствуют положению первых максимумов в однофононной плотности состояний кристалла  $CdTe$ .

Колебание с частотой  $\omega = 54 + 56 \text{ cm}^{-1}$  возникает только в случае кристаллов  $CdTe$ , легированных примесными атомами 3d-элементов ( $Co$ ,  $Fe$ ,  $Mn$ ) и проявляется в дальней ИК-области спектра в виде очень узкой ( $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ ) линии на фоне сплошного поглощения акустическими ТА-фононами. Это свидетельствует о том, что такое колебание является псевдолокальным или резонансным, а его возникновение обусловлено изменением силовых постоянных при легировании.

Обнаружена аномальная температурная зависимость интенсивности БЛЛ, соответствующих оптическим переходам на основное вибронное состояние возбужденных термов ионов  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ , в различных полупроводниках группы  $AB^{IV}$ . Показано, что при повышении температуры интенсивность БЛЛ уменьшается медленней, чем ближайших к ней линий связанных с переходами на возбужденные вибронные состояния (кристаллы  $CdS:Ni$ ,  $CdTe:Co$ ,  $ZnTe:Co$ ), а в случае кристаллов  $ZnSe:Ni$  и  $ZnSe:Co$  в области температур 20 + 25 К имеет место увеличение интенсивности БЛЛ.

Анализ наблюдаемой температурной зависимости интенсивности БЛЛ и ближайших вибронных линий в спектре поглощения ионов  $Co^{2+}$  в  $ZnSe$  для перехода на  ${}^4T_1(4F)$ -терм с учетом результатов расчета изменения их интенсивности в зависимости от величины энергии ЯТ взаимодействия показал, что такие изменения обусловлены некоторым уменьшением величины  $E_{ЯТ}$  при повышении температуры, что, очевидно, является следствием уменьшения константы вибронной связи в результате усиления ЭК взаимодействия с другими неактивными в ЯТ взаимодействии колебаниями.

РАЗДЕЛ III. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУМАГНИТНЫХ  
ПОЛУПРОВОДНИКОВ  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}(\text{Fe})_x\text{Te}$ .

Во введении III рассмотрены вопросы, касающиеся кристаллической и энергетической структуры исследуемых ПМП, отличие таких кристаллов от обычных полупроводниковых твердых растворов замещения на основе соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ . Значительное внимание уделено основным физическим свойствам ПМП: магнитным, оптическим и магнитооптическим. Отмечено, что ряд важных физических свойств и, прежде всего, проявление и роль эффекта МП в оптических спектрах кристаллов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  недостаточно изучены. Работы, касающиеся ПМП на основе  $\text{Fe}$ , в настоящее время находятся на начальной стадии их изучения.

Исследования, результаты которых представлены в главах 5 и 6 настоящего раздела, направлены на получение сведений об особенностях образования твердых растворов замещения  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ , их энергетическом спектре и динамических свойствах экситонов, процессах их локализации на флуктуациях потенциала КП и намагнитченности кристалла, проявлении в экситонных спектрах образования антиферромагнитных кластеров ионов  $\text{Mn}^{2+}$  при низких температурах и эффекта МП для экситонно-примесных комплексов и локализованных экситонов, его изменении в условиях слабого внешнего магнитного поля.

Глава 5. Энергетическая структура и динамика  
экситонов в кристаллах  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}(\text{Fe})_x\text{Te}$ .

В настоящей главе проведено изучение концентрационной и температурной зависимостей полуширины ( $\text{H}$ ) экситонных полос (ЭП) отражения для кристаллов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ , что позволило исследовать процессы рассеяния экситонов в таких кристаллах.

Показано, что уширение ЭП при малых значениях  $x$  ( $\leq 0,01$ ) является однородным и описывается зависимостью  $\text{H} \sim \text{H}_0 + \Delta \text{H}$ , где  $\Delta \text{H} \sim x^2$  ( $\Delta \text{H} \leq \text{H}_0$ ), что свидетельствует о независимом механизме рассеяния экситонов.

Уменьшение полуширины ЭП отражения при  $n \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$  по сравнению с нелегированным кристаллом  $\text{CdTe}$  связано с уменьшением количества собственных дефектов при введении атомов  $\text{Mn}$  и,

в частности, междуузельных атомов  $\text{Co}$ , являющихся дефектами донорного типа.

Установлено, что сужение ЭП может быть достигнуто и в случае специально легированных кристаллов  $\text{CdTe}$ , для которых количество доноров является существенно меньшим, чем для кристаллов стехиометрического состава. Для таких кристаллов рассеяние экситонов на дефектах донорного типа при низких температурах является незначительным, что позволило обнаружить при низких уровнях возбуждения  $300 \text{ мВт/см}^2$  зародышеобразование небольших локализованных на нейтральных акцепторах электронно-дырочных капель.

При более высоких концентрациях ( $X > 0,01$ ) важным становится учет неоднородного рассеяния  $\text{Mn}$  в кристаллах  $\text{Cd}_{1-X}\text{Mn}_X\text{Te}$  и зависимость  $\text{H}(X)$ , в основном, определяется неоднородным уширением в результате наличия флуктуаций компонент состава твердого раствора. В области  $0,017 \leq X \leq 0,09$  значение  $\text{H}(X)$  хорошо описывается линейной зависимостью, характерной при уходе рожденного светом экситона в т.  $\bar{k} \approx 0$  в состояния с большими величинами квазимпульса при рассеянии его на флуктуациях потенциала кристаллической решетки. В области  $X > 0,09$  эффективным становится рассеяние экситонов на магнитоупорядоченных кластерах ионов  $\text{Mn}^{2+}$ .

На основе исследования оптических и фотоэлектрических свойств кристаллов  $\text{CdTe}$ , легированных  $\text{Fe}$  ( $N_{\text{Fe}} \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) и твердых растворов замещения  $\text{Cd}_{1-X}\text{Fe}_X\text{Te}$  ( $X \leq 0,04$ ) получены сведения об особенностях внедрения атомов  $\text{Fe}$  в кристаллы теллурида кадмия, энергетической структуре таких кристаллов.

Предложена модель внедрения атомов  $\text{Fe}$  в кристаллическую решетку  $\text{CdTe}$ , согласно которой при образовании кристаллов  $\text{Cd}_{1-X}\text{Fe}_X\text{Te}$  имеют место значительные флуктуации  $\text{Fe}$  по объему кристалла. Существуют макроскопические области, где образуется твердый раствор замещения и которые находятся в объеме кристалла с сильно неоднородно распределенным  $\text{Fe}$ . Високотемпературный отжиг кристаллов  $\text{Cd}_{1-X}\text{Fe}_X\text{Te}$  приводит к разрушению областей твердого раствора и сосредоточению атомов  $\text{Fe}$  в примесных кластерах, что вызывает сильное рассеяние света проходящего через кристалл. При этом возможно также небольшое образование металлических включений атомов  $\text{Fe}$ .

Для кристаллов легированных  $\text{Fe}$  ( $N_{\text{Fe}} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) характерно достаточно однородное распределение атомов  $\text{Fe}$ . В результате

высокотемпературного отжига таких кристаллов эффективная концентрация Fe, принимающих участие в образовании твердого раствора замещения, несколько уменьшается.

### Глава 6. Особенности локализации экситонных состояний в кристаллах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ .

Проведено исследование проявления в экситонных спектрах кристаллов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  эффекта МП для связанных на дефектах и локализованных на флуктуациях КП и намагниченности кристалла экситонов, образования при низких температурах антиферромагнитных кластеров ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , влияния слабого магнитного поля на характер обменного взаимодействия между спинами носителей, связанных в экситоне и локализованными магнитными моментами (ЛММ) ионов  $\text{Mn}^{2+}$ .

Установлено, что коротковолновое смещение энергетического положения свободного экситона для кристаллов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  ( $0,04 \leq x \leq 0,20$ ) при низких температурах ( $T \leq 15$  К) связано с тем, что часть ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , образующих антиферромагнитные кластеры, не принимает участия в обменном взаимодействии с носителями энергетических зон кристалла.

Обнаруженное при  $T \approx 10$  К длинноволновое смещение  $D^0X$ - и  $A^0X$ -линий излучения относительно положения свободного экситона вызвано проявлением дополнительной локализации экситонно-примесных комплексов в результате наличия обменного взаимодействия между спинами носителей, входящими в состав связанных экситонов и ЛММ ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в пределах сферы с радиусом равным борновскому радиусу донора или акцептора.

Определены температурные зависимости спинового расщепления донорного электрона для кристаллов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  ( $x = 0,05$ ) в нулевом магнитном поле, вклады в такое расщепление среднего обменного поля и термодинамических флуктуаций намагниченности. Найденны значения характеристической энергии МП для донорного электрона при различных температурах с учетом образования в кристалле антиферромагнитных кластеров ионов  $\text{Mn}^{2+}$ .

Наблюдаемое длинноволновое смещение  $D^0X$ -линии излучения относительно положения свободного экситона достаточно хорошо описывается в рамках модели МП для донорного электрона, если использовать эффективное значение характеристической энергии МП. Показано,

что вклад в смещение  $D^0X$ -линии от флуктуаций намагниченности практически отсутствует при  $T < 8$  К, а в области  $T = 8 + 20$  К линейно возрастает, в то время как вклад от среднего обменного поля уменьшается с температурой.

Исследовано влияние слабого внешнего магнитного поля ( $H \leq 3,5$  Кэ) на проявление в спектрах экситонного излучения эффекта МП для кристаллов  $Cd_{1-X}Mn_XTe$  ( $X = 0,05$ ). Показано, что в условиях внешнего магнитного поля происходит уменьшение величины спинового расщепления донорных или акцепторных уровней обусловленного нулевым магнитным полем. Для  $D^0X$ -комплекса при  $T \leq 4,5$  К наблюдается сильное уменьшение вклада в расщепление от флуктуаций намагниченности.

В рамках существующих моделей экситонно-примесных комплексов проведен анализ уменьшения энергии их связи в условиях внешнего магнитного поля.

Обнаружено сильное уменьшение проявления эффекта МП для  $A^0X$ -комплекса в области  $T \leq 7$  при  $H \leq 3,5$  Кэ. Величина такого изменения определяется значением магнитного поля, а также зависит от величины локализации экситонно-примесного комплекса, вызванной проявлением магнитополяронного эффекта.

Дополнительная информация о характере локализации экситонных состояний в кристаллах  $Cd_{1-X}Mn_XTe$  ( $X \approx 0,05$ ) при низких температурах получена на основе анализа результатов температурных зависимостей интенсивностей экситонных линий излучения. Показано, что в магнитном поле  $H = 3,5$  Кэ имеет место диссоциация  $D^0X$ -комплекса при  $T < 15$  К. Этот процесс является более быстрым, чем возбуждение экситонов с локализованных в делокализованные состояния. Диссоциация  $A^0X$ -комплекса при таком значении магнитного поля происходит при  $T = 1,8$  К. В области более высоких температур ( $T < 10$ К) вероятность образования  $A^0X$ -комплекса в магнитном поле возрастает.

Анализ температурной зависимости формы и энергетического положения  $M^0X$ -линии излучения локализованных экситонов показывает, что при  $X \approx 0,05$  оно обусловлено излучательной рекомбинацией экситонов локализованных на флуктуациях потенциала КП, для которых эффект МП практически не проявляется. При  $\bar{H} \neq 0$  особенностью кристаллов  $Cd_{0,95}Mn_{0,05}Te$  является то, что  $M^0X$ -линия, в основном, обусловлена излучением делокализованных экситонов. При  $\bar{H} = 3,5$  Кэ вклад таких экситонов является определяющим в широком температурном интервале ( $1,8 \leq T \leq 50$  К). При  $\bar{H} = 1,5$  Кэ это происходит

лишь при  $T = 1,8$  и  $4,5$  К.

Установлено, что для кристаллов  $\text{Ca}_{1-X}\text{Mn}_X\text{Te}$  ( $X = 0,127$ ) форма  $M^0X$ -линии излучения в области  $T = 1,8 + 4,5$  К определяется вкладами от излучения экситонов локализованных на флуктуациях потенциала КП и намагниченности. При этом последнее практически определяет излучение при  $T = 1,8$  К, а при повышении температуры до  $4,5$  К  $M^0X$ -линия, в основном, определяется излучением экситонов локализованных на флуктуациях потенциала КП, для которых проявляется эффект МП. При  $T \geq 20$  К  $M^0X$ -линии характерно возникновение коротковолновой асимметрии, обусловленной возрастанием вклада делокализованных экситонных состояний.

#### РАЗДЕЛ IV. СПЕКТРОСКОПИЯ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ ГРУППЫ $A^{III}B^{VI}$ СОДЕРЖАЩИХ ДЕФЕКТЫ И ПРИМЕСИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.

Во введении IV рассмотрены вопросы, касающиеся кристаллической и энергетической структуры исследуемых кристаллов, особенностей их колебательного спектра, природы наблюдаемой тонкой структуры в экситонной области, возможности проявления точечных дефектов и дефектов упаковки в оптических спектрах слоистых кристаллов.

Исследования, результаты которых представлены в главах 7 и 8 настоящего раздела, направлены на получение сведений об энергетической структуре (расположении прямой и непрямой экситонных зон) слоистых кристаллов селенида галлия и индия, природе наблюдаемой тонкой структуры спектров излучения в экситонной области, роли дефектов упаковки и точечных дефектов в проявлении такой структуры и получении с учетом результатов этих исследований сведений об особенностях введения примесных атомов переходных металлов группы железа в слоистые кристаллы  $\text{GaSe}$  и  $\text{InSe}$  и их влияния на энергетическую структуру и динамику экситонов в таких полупроводниках.

##### Глава 7. Влияние дефектов и примесей Zn-элементов на оптические свойства кристаллов $\text{GaSe}$ .

На основе результатов температурных и поляризационных зависимостей края поглощения слоистых кристаллов  $\text{GaSe}$  определена энергия бесфононного непрямого экситонного перехода, которая при

$T = 4,2$  К составляет 2,039 эВ. Показано, что для такого типа переходов при низких температурах ( $T \leq 77$  К) активными являются колебания с энергией  $7 \pm 7,5$  мэВ.

Введение в кристаллы GaSe путем легирования примесных Zr-элементов оказывает существенное влияние на количество структурных дефектов в них: при  $N \leq 0,1$  вес.% примесь, в основном, замещает вакансии Ga, что приводит к уменьшению структурных дефектов, а при больших концентрациях — располагается также и в междоузлиях, что приводит к увеличению количества дефектов.

Исследована структура спектров излучения кристаллов GaSe с модификации, количество структурных дефектов в которых уменьшено путем легирования Co. Показано, что широкая полоса (2,031 эВ) связана с наличием в кристалле структурных дефектов, а другие полосы (2,039 и 2,008 эВ) обусловлены прямыми экситонными переходами с излучением TO-фононов.

Установлено, что высокотемпературный отжиг нелегированных и легированных Zr-элементами кристаллов GaSe уменьшает количество структурных дефектов. Определены оптимальные условия такого отжига.

Исходя из температурных зависимостей полуширин ЭП поглощения и излучения получены сведения о процессах экситон-фононного взаимодействия в кристаллах GaSe для прямых и непрямых переходов. Отмечено, что при низких температурах важным является учет характерных для слоистых кристаллов низкочастотных изгибных колебаний.

На основе результатов измерения комбинационного рассеяния света установлено, что интеркалирование GaSe примесью Mn приводит к появлению локального колебания с частотой  $44 \text{ см}^{-1}$ . Такое колебание принимает активное участие в экситон-фононном взаимодействии и приводит при низких температурах к уширению и росту интегральной интенсивности ЭП поглощения.

Для кристаллов GaSe легированных Mn ( $N = 0,5$  вес.%) положение линии излучения в области прямого свободного экситона, а также интенсивность примесного излучения Mn, вызванного внутрицентровыми переходами зависит от места возбуждения кристалла. Это обусловлено неоднородным распределением примеси при  $N \geq 0,5$  вес.% и образованием антиферромагнитно упорядоченных кластеров ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . В областях с повышенной концентрацией примеси проявляется зародышеобразование кристаллических фаз отличных по структуре от

GaSe. Такие изменения вызывают деформацию энергетических зон и возникновение в спектрах излучения линий, соответствующих локализованным экситонным состояниям.

Для областей с магнитным упорядочением ионов  $Mn^{2+}$  установлено проявление эффекта МП для локализованных экситонных состояний, который в данном случае следует рассматривать как образование ферронных состояний в результате обменного взаимодействия спинов носителей экситона и локализованных магнитных моментов ионов  $Mn^{2+}$ . При повышении температуры ( $20 < T \leq 40$  K) ферронное состояние в значительной мере разрушается, что способствует увеличению скорости спектральной диффузии локализованных экситонных состояний и установлению их полной термализации в результате излучения межзональных низкочастотных изгибных и оптических колебаний.

В кристаллах GaSe:Ni обнаружено примесное поглощение, обусловленное внутрицентровыми переходами между  $^3F$ - и  $^3P$ -состояниями иона  $Ni^{2+}$ , находящегося в КП гексагональной симметрии. Анализ наблюдаемой тонкой структуры поглощения позволил определить колебания, принимающие активное участие в процессе внутрицентрального поглощения, которые практически охватывают весь колебательный спектр кристалла GaSe.

## Глава 8. Энергетическая структура и оптические свойства кристаллов InSe.

На основе результатов измерений низкотемпературных оптических спектров кристаллов InSe  $U$ -модификации предложена схема энергетической структуры, согласно которой дно непрямой зоны проводимости при  $T = 4,5$  K соответствует энергии 1,330 эВ и находится ниже энергии прямых экситонных переходов.

Установлено, что при  $T = 4,5$  K в кристалле InSe происходит излучательная рекомбинация как прямых, так и непрямых свободных и связанных экситонов.

При повышении температуры в результате увеличения кинетической энергии электронов непрямой зоны проводимости происходит их рассеяние на дефектах или колебаниях кристаллической решетки. Это создает условия образования прямых свободных экситонов, что в случае достаточно совершенных кристаллов вызывает возгорание соответствующей линии излучения. Колебаниями кристаллической решетки, способствующими эффективному процессу рассеяния электронов непрямой

мой зоны проводимости являются низкочастотные оптические колебания ( $\omega = 17 \text{ см}^{-1}$ ).

Показано, что излучательная рекомбинация в области непрямых экситонных переходов происходит с участием  $\text{LO}$ -фононов, энергия которых зависит от направления распространения света по отношению к  $\bar{C}$ -оси кристалла.

Изучены особенности экситонных спектров люминесценции кристаллов  $\gamma$ - $\text{InSe}$ , содержащих дефекты упаковки типа двойникования (смесь  $\gamma$ - и  $\epsilon$ -модификаций), контроль за которыми проводился с помощью изучения рентгенограмм качания.

Показано, что при внешней деформации типа изгиба, возникающие дефекты упаковки неоднородно распределены по кристаллу и степень смешивания  $\gamma$ - и  $\epsilon$ -модификаций в них является разной. Образование дефектов упаковки более эффективно при сильном легировании кристаллов  $\text{InSe}$ . В спектрах излучения это приводит к возникновению тонкой структуры в области прямого свободного экситона. Образование указанной структуры происходит также вследствие наличия в кристалле  $\text{InSe}$  точечных дефектов, которыми, как правило, являются вакансии  $\text{In}$ . Количество точечных дефектов может быть уменьшено путем легирования кристаллов  $\text{InSe}$  примесями группы железа или в результате высокотемпературного отжига.

Обнаружена дублетная структура в области излучения свободного экситона. Величина расщепления зависит от концентрации примеси  $\text{Cu}$  и обусловлена расщеплением валентной зоны вследствие межслоевого взаимодействия.

Найдено, что температурное уширение ЭП обусловлено взаимодействием экситонов с низкочастотными оптическими фононами. Участие таких фононов в экситон-фононном взаимодействии также приводит к температурной зависимости (увеличению) интегральной интенсивности ЭП поглощения.

Важным следствием экситон-фононного взаимодействия является уменьшение подвижности свободных экситонов при повышении температуры, что обусловлено ростом эффективной массы экситона вследствие увеличения с температурой среднего числа оптических фононов, взаимодействующих с экситонами. Данный эффект обнаружен экспериментально для кристаллов  $\text{InSe}$  и заключается в увеличении с повышением температуры энергии связи экситона.

## Основные результаты и выводы.

1. Проведены комплексные исследования низкотемпературных оптических спектров и спектров фотогальванического тока кристаллов  $\text{CdTe}$  и  $\text{ZnTe}$ , содержащих  $\text{Zn}$ -элементы. Показано, что основным состоянием примесных ионов является двухзарядовое, которое под действием фотовозбуждения переходит в одно- или трехзарядовое состояние. При этом существенно изменяется количество и тип структурных дефектов в кристаллах, возникают сложные примесные центры. Введение  $\text{Zn}$ -элементов приводит к образованию в кристаллах сильно локализованных состояний. Обнаружен резонанс дискретных возбужденных состояний  $\text{Zn}$ -элементов с зоной проводимости, в результате чего происходит автоионизация электронов примесных центров.

2. Предложен и реализован экспериментальный метод определения энергии и типа фотоионизационных переходов для глубоких примесных центров в полупроводниках, содержащих  $\text{Zn}$ -элементы. Определены энергии основных уровней  $\text{Zn}$ -ионов различных зарядовых состояний в кристаллах теллурида кадмия и цинка, построена схема их расположения относительно уровня вакуума, предсказано положение таких уровней в целом для полупроводниковых соединений группы  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ .

3. На примере кристаллов  $\text{CdS} : \text{Ni}$ , исходя из детального изучения структуры низкотемпературных спектров внутрицентрового поглощения, исследованы процессы вибронного взаимодействия для орбитального синглетного  ${}^3\text{A}_2({}^3\text{F})$ - и орбитального вырожденного  ${}^3\text{T}_1({}^3\text{P})$ -состояний. Предложена и экспериментально обоснована модель возникновения тонкой структуры БМ для переходов на  ${}^3\text{A}_2({}^3\text{F})$ -состояние как результат слабой вибронной связи с тригональными псевдолокальными колебаниями энергии  $22 \text{ см}^{-1}$ , т.е. проявления динамического эффекта Яна-Теллера для орбитального невырожденного состояния. Обнаружена анизотропия электронно-колебательного взаимодействия для вюрцитных кристаллов  $\text{CdS} : \text{Ni}$ . Установлено изменение энергии ян-теллеровского взаимодействия под воздействием аксиального давления.

Показано, что вибронная структура спектра внутрицентрового поглощения для переходов на  $\Gamma_5 - {}^3\text{T}_1({}^3\text{P})$ -уровень обусловлена линейным вибронным взаимодействием с тригональными колебаниями, а структура БМ вызвана не только расщеплением основного вибронного состояния слабым тригональным КП, но также проявлением туннельного

расщепления.

4. На основе анализа результатов изучения вибронного взаимодействия для кристаллов  $\text{CdS:Mn}$  и его изменения при аксиальном давлении предложена структура примесного центра, образованного при введении  $\text{Zn}$ -элементов в кристаллы типа вуртцита. Установлено, что вблизи такого примесного центра имеет место ослабление упругих постоянных кристалла, в результате чего тетраэдр, включающий примесный центр и окружающих его 4 атома серы удлиняется вдоль  $\bar{C}$ -оси. При воздействии аксиального давления ( $\bar{P} \perp \bar{C}$ ) происходит понижение его симметрии и усиление деформаций тетрагонального типа.

5. Выполнены систематические экспериментальные исследования спектров примесного поглощения, обусловленных внутрицентровыми переходами и поглощением в дальней ИК-области спектра для кубических кристаллов  $\text{CdTe}$  и  $\text{ZnTe}$ , легированных  $\text{Co}$ . Показано, что электронно-колебательная структура спектра обусловлена участием в процессе электронно-колебательного взаимодействия практически всего колебательного спектра кристалла (акустических и оптических колебаний с энергиями, соответствующими разным точкам зоны Бриллюэна), а также низкочастотных псевдолокальных колебаний.

Сравнение с теоретическими расчетами показывает, что для  $^4T_1(^4F)$ -состояния наблюдаемая структура хорошо описывается в рамках промежуточной вибранной связи с тетрагональными колебаниями, эффективная частота которых  $38 \text{ см}^{-1}$ , а в случае  $\Gamma_8$ -уровня  $^4T_1(^4F)$ -состояния может быть описана в рамках многомодового эффекта Яна-Теллера при рассмотрении близкой к слабой вибронной связи.

6. Изучены основные механизмы уширения при низких температурах экситонных полос отражения в полумагнитных полупроводниках  $\text{Cd}_{1-X}\text{Mn}_X\text{Te}$ . Установлено, что в области относительно малых концентраций ( $0.0025 \leq X \leq 0.01$ ) такое уширение обусловлено рассеянием экситонов на примесных ионах, а при больших ( $0.01 < X \leq 0.09$ ) значение полуширины экситонной полосы, в основном, определяется неоднородным уширением в результате наличия статистических флуктуаций концентрации состава твердого раствора. При  $X \geq 0.10$  существенным становится учет рассеяния экситонов на магнитоупорядоченных кластерах.

7. Установлены особенности локализации экситонных состояний в кристаллах  $\text{Cd}_{1-X}\text{Mn}_X\text{Te}$  ( $X \leq 0.20$ ). Показано, что дополнительная

по сравнению с обычными твердыми растворами полупроводников локализация экситонных состояний происходит вследствие проявления эффекта магнитного полярона для экситонно-примесных комплексов при  $X \approx 0,05$ , а для локализованных экситонов при  $X \geq 0,10$ . В последнем случае в области  $T \leq 4,5$  К обнаружена локализация экситонов на флуктуациях намагниченности. Исследовано влияние слабого магнитного поля ( $H \leq 3,5$  Кэ) на проявление в спектрах излучения эффекта МП.

8. Выполнен цикл исследований низкотемпературных спектров поглощения и люминесценции слоистых кристаллов селенида галлия и индия чистых и содержащих  $Zn$ -элементы. Выяснена природа наблюдаемых линий излучения. Определены энергии прямых и непрямых экситонных переходов. Предложены схемы энергетических зон кристаллов. Изучено влияние собственных структурных дефектов (точечных и дефектов упаковки) на оптические свойства слоистых кристаллов. Определены закономерности внедрения примесных  $Zn$ -элементов и их влияние на структурные дефекты. Показано, что количество дефектов в полупроводниках группы  $A_3B_5VI$  может быть существенно уменьшено путем их легирования  $Zn$ -элементами определенных концентраций ( $\leq 0,01$  вес.%), а также в результате высокотемпературного отжига в инертной атмосфере.

9. Изучены процессы локализации экситонов в слоистых кристаллах селенида галлия сильно легированных марганцем. Показано, что локализация экситонов происходит в областях деформации кристаллической решетки вследствие неоднородного внедрения  $Mn$ . Для областей кристалла с антиферромагнитным упорядочением ионов  $Mn$  при  $T < 20$  К обнаружено проявление ферронных экситонных состояний. Повышение температуры приводит к разрушению таких состояний, что способствует увеличению скорости спектральной диффузии локализованных экситонов с участием межслоевых оптических и изгибных колебаний.

10. Показано, что электронно-колебательное взаимодействие для внутрицентрового поглощения ионов  $Ni^{2+}$  в селениде галлия происходит с участием колебаний различной энергии и имеет промежуточный характер.

II. Изучено экситон-фононное взаимодействие в слоистых полупроводниках группы  $A_2B_6^{III-VI}$  и его изменение при введении примесных атомов Mn. Показано, что для непрямых экситонных переходов смещение экситонных полос и их уширение связано с эффективным участием в экситон-фононном взаимодействии изгибных колебаний, а увеличение интегральной интенсивности — с участием низкочастотных оптических фононов. Легирование марганцем не изменяет характер экситон-фононного взаимодействия, в то время как интеркалирование такими примесями приводит к возникновению локального колебания с частотой  $44 \text{ см}^{-1}$ , которое активно взаимодействует с экситонами.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Витриховский Н.И., Гнатенко Ю.П., Курик М.В., Рожко А.Х. Электронно-фононное взаимодействие в кристаллах  $CdS:Ni$ . — В кн. "Проблемы физики соединений  $A_2B_6$ ", Вильнюс, 1972, с. 106-111.
2. Верцимаха Я.И., Гнатенко Ю.П., Рожко А.Х. Оптическое поглощение кристаллов  $CdS$  с примесью  $Ni$ . — ФТТ, 1974, т.16, № II, с. 3456-3460.
3. Гнатенко Ю.П., Рожко А.Х. Структура бесфононной линии ян-теллеровской системы при слабой вибронной связи с псевдолокальными колебаниями. — Письма в ЖЭТФ, 1976, т.24, в.3, с.125-128.
4. Гнатенко Ю.П., Курик М.В., Рожко А.Х. Спектры экситонного отражения кристаллов  $CdS$ , активированных примесью никеля. — ФТТ, 1977, т.19, в. II, с. 3458-3461.
5. Гнатенко Ю.П., Рожко А.Х. Структура спектров поглощения кристаллов  $CdS$ , активированных  $Co$ , при низких температурах. — Оптика и спектроскопия, 1977, т.42, № 6, с.1202-1204.
6. Бабий П.И., Гавалешко Н.П., Гнатенко Ю.П., Скубенко П.А., Слейник В.И. Оптические свойства кристаллов  $GaTe$ , легированных примесями  $V$  и  $Cr$ . — ФТТ, 1978, т.12, в. II, с.2202-2206.
7. Gnatenko Yu.P., Kovalyuk Z.D., Skubenko P.A., Exciton absorption of  $GaSe$  crystals in the indirect transition region. — Phys. Stat.Sol. (b), 1981, v.105, n.2, p.K9-K12.
8. Gnatenko Yu.P., Kovalyuk Z.D. and Skubenko P.A. Influence of  $Ni$  impurity on the absorption spectrum of layered  $GaSe$  crystals. — Phys.Stat.Sol. (b), 1981, v.106, n.2, p.621-626.

9. Гнатенко Ю.П., Ковалек З.Д., Скубенко П.А. Краевая люминесценция кристаллов GaSe, легированных примесями группы железа. - УФЖ, 1982, т.27, в.6, с.838-842.
10. Гнатенко Ю.П., Ковалек З.Д., Жирко Ю.И., Скубенко П.А. Излучение свободных и связанных экситонов в слоистых кристаллах селенида галлия. - ФТТ, 1983, т.25, в.2, с.445-449.
11. Фялковская О.В., Скубенко П.А., Гнатенко Ю.П., Ковалек З.Д. Влияние примесей редкоземельных элементов на излучение кристаллов GaSe в области непрямых переходов. - УФЖ, 1983, т.28, № 9, с.1351-1354.
12. Гнатенко Ю.П., Скубенко П.А., Рожко А.Х. Комбинационное рассеяние света в кристаллах CdS, активированных Ni. - УФЖ, 1983, т.28, № 8, с.1257-1258.
13. Gnatenko Yu.P., Kovalyuk Z.D., Skubenko P.A. and Zhirko Yu.I. Emission of free and bound excitons in layered GaSe crystals. - Phys.Stat.Sol. (b), 1983, v.117, n.1, p.283-287.
14. Гнатенко Ю.П., Жмурко А.И., Глубокое примесное состояние никеля в теллуриде цинка. - УФЖ, 1984, т.29, № 8, с.1182-1185.
15. Gnatenko Yu.P., Skubenko P.A., Zhirko Yu.I., Fialkovskaya O.V. Emission of free and bound excitons in GaSe and JnSe crystals in direct and indirect transition region. - Journal of Luminescence, 1984, v.31-32, n.1, p.472-475.
16. Гнатенко Ю.П., Скубенко П.А., Ковалек З.Д., Каминский В.М. Влияние изотермического отжига на спектры люминесценции монокристаллов GaSe. - ФТП, 1984, т.18, в.7, с.1300-1303.
17. Гнатенко Ю.П., Жирко Ю.И., Ковалек З.Д., Скубенко П.А. Экситонное поглощение и люминесценция кристаллов селенида индия. - ФТТ, 1984, т.26, в.8, с.2487-2491.
18. Гнатенко Ю.П., Жирко Ю.И., Гаваленко Н.П., Гасий П.И. О возможности образования электронно-дырочных капель на нейтральных акцепторах в кристалле GaSe. - 1984, т.26, в.11, с.3431-3433.
19. Гнатенко Ю.П., Жмурко А.И., Потыкивич И.В., Фарины И.А. Энергетическая структура ZnTe/Co/. - ФТП, 1984, т.18, в.6, с.1105-1107.
20. Gnatenko Yu.P., Skubenko P.A., Kovalyuk Z.D. and Kaminski V.M. An isothermal annealing effect on the luminescence spectra of GaSe single crystals. - Phys.Stat.Sol. (b), 1984, v.123, n.2, p.K63-K67.

21. Гнатенко Ю.П., Жмурко А.И. Оптические проявления примеси Mn в кристаллах ZnTe. - УФЖ, 1985, т.30, № 6, с. 843-848.
22. Фялковская О.В., Скубенко П.А., Гнатенко Ю.П., Ковалек З.Д., Жирко Ю.И. Экситон-фононное взаимодействие в слоистых кристаллах селенида галлия и индия. - ФТТ, 1985, т.27, в.7, с.2196-2198.
23. Gnatenko Yu.P.; Rozhko A.Kh. Jahn-Teller effect for the  $^3A_2$ -term Infrared phys., 1985, v.25, n.1/2, p.385-392.
24. Gnatenko Yu.P., ZHIRKO Yu.I., Gavaleshko N.P. and Babij P.I. On the possibility of electron-hole drop formation on neutral acceptors in CdTe crystal. - Phys.Stat.Sol. (b), 1985, v.227; n.2, p.K125.
25. Гнатенко Ю.П., Жирко Ю.И., Ковалек З.Д., Каминский В.М. Особенности экситонных спектров люминесценции кристаллов  $\text{-JnSe}$ , содержащих дефекты упаковки. - ФТТ, 1986, т.28, в.12, с.3591-3594.
26. Бабий П.И., Букивский П.Н., Гнатенко Ю.П. Энергетическая структура и динамика экситонов в кристаллах  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ . - ФТТ, 1986, т.28, в.11, с.3358-3363.
27. Гнатенко Ю.П., Жирко Ю.И. Люминесценция монокристаллов  $\text{-JnSe}$  в области непрямого перехода. - УФЖ, 1987, т.32, № 8, с.1180 - 1185.
28. Гнатенко Ю.П., Жирко Ю.И., Ковалек З.Д., Недедя С.В., Скубенко П.А., Влияние примеси Mn на экситон-фононное взаимодействие в кристаллах GaSe. - ФТТ, 1987, т.29, в.7, с.1921-1927.
29. Гнатенко Ю.П., Скубенко П.А., Ковалек З.Д., Каминский В.М., Гаврилик С.В. Влияние базисных дефектов кристаллической решетки на экситонные спектры люминесценции селенида галлия. - ФТТ, 1987, т.29, в.9, с.2163-2165.
30. Gnatenko Yu.P., Zhirko Yu.I. Exciton absorption and luminescence of indium selenide crystals. - Phys.Stat.Sol. (b), 1987, v.142, n.1, p.595-604.
31. Бабий П.И., Гамерник Р.В., Крочук А.С., Гнатенко Ю.П. Глубокие примесные центры в кристаллах  $\text{CdTe:V}$ ,  $\text{CdTe:Ti}$ . - В сб. "Диэлектрики и полупроводники", Киев, 1988, в.33, с.55-59.
32. Бабий П.И., Букивский П.Н., Гнатенко Ю.П., Фарина И.В. Влияние примесей группы железа на энергетическую структуру и динамику экситонов в кристаллах CdTe. - В сб. "Диэлектрики и полупроводники" Киев, 1988, в.34, с.58-59.

33. Мозоль П.Е., Скубенко Н.А., Скубенко П.А., Гнатенко Ю.П., Сальков Е.А., Ковалюк З.Д. Влияние лазерного облучения на низкотемпературные спектры фотопроводимости селенида галлия. - ФТП, 1988, т.22, в.9, с.1595-1600.
34. Гнатенко Ю.П., Жирко Ю.И., Скубенко П.А. Люминесценция кристаллов GaSe легированных и интеркалированных марганцем. - ФТТ, 1988, т.30, в.9, с.2673-2678.
35. Блажков В.С., Гамерник Р.В., Гнатенко Ю.П., Крочук А.С., Смишко Е.В. Влияние примеси Sr на энергетическую структуру кристаллов ZnTe. - УФЖ, 1988, т.33, № 5, с.714-718.
36. Букивский П.Н., Гнатенко Ю.П., Рожко А.Х. Особенности локализации экситонных состояний в кристаллах  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ . - ФТТ, 1988, т.30, в.3, с.683-689.
37. Гнатенко Ю.П., Емурко А.И., Фарина И.А. Энергетическая структура и электронно-колебательное взаимодействие в кристаллах ZnTe:Co. - УФЖ, 1988, № 1, с.24-28.
38. Гамерник Р.В., Гнатенко Ю.П., Крочук А.С., Пославский З.С. Фотоионизация ионов титана в кристаллах CdTe. - УФЖ, 1988, т.33, № 8, с.1167-1171.
39. Bukivski P.N., Gamernik R.V., Gnatenko Yu.P., Pogorely V.I., Farina I.A., Deep impurity centers in CdTe and ZnTe crystals containing iron group elements.- Proc. 19-th International conference on the Physics of semicond., Warsaw, Poland, 1988, v.11, p.1103-1106.
40. Бабий П.И., Гамерник Р.В., Гнатенко Ю.П., Крочук А.С. Проявление донорных свойств примеси скандия в кристаллах CdTe и ZnTe. - ФТП, 1989, т.23, в.4, с.739-742.
41. Bukivski P.N., Gnatenko Yu.P., Rozhko A.Kh. and Farina I.A. IR-spectroscopy of crystals containing Jahn-Teller impurity centers. - Infrared Phys., 1989, v;29, n.2-4, p.753-764.
42. Gnatenko Yu.P., Bukivskij P.N., Farina I.A., Babij P.I., Gamernik R.V. Electronic states of transition metal impurities in II-VI group semiconductors. - The international conference on the science and technology of defect control in semiconductors. Abstr. The Yokohama 21-st century Forum, 1989, p.159.
43. Gnatenko Yu.P., Bukivskij P.N., Gamernik R.V., Farina I.A., Babij P.I. Optical and photoelectronic properties of  $Cd_{1-x}Fe_xTe$  semi-magnetic semiconductors.- Fourth International conference on II-VI compounds: Abstr., Berlin (West), 1989, Th-P-29.

44. Bukivskij P.N., Gnatenko Yu.F., Rozhko A.Kh. Spectroscopy of crystals containing Jahn-Teller impurity centers. 6<sup>th</sup> International symposium on the Jahn-Teller effect: Abstr., Kishinev, 1989, p.54.
45. Gnatenko Yu.F., Zhirko Yu.I. Raman scattering of intercalated GaSe crystal. - XXVI Colloquium Spectroscopicum internationale; Abstr., Sofia, 1989, v.11, p.131.
46. Крипчук И.Н., Мельничук С.В., Гнатенко Ю.П., Букивский П.Н. Электрон-колебательное взаимодействие  $4T_1(4F)$ -терма Co в CdTe. - ФТТ, 1990, т.32, № 7, с.1996-2000.
47. Gnatenko Yu.F., Zhirko Yu.I., Kovalyuk Z.D. Optical properties of GaSe crystals containing Mn impurity atoms I. Exciton-phonon interaction. - Phys.Stat.Sol. (b), 1990, v.161, n.2, p.419-426.
48. Gnatenko Yu.F., Zhirko Yu.I., Kovalyuk Z.D. Optical properties of GaSe crystals containing Mn impurity atoms. II Excitonic and impurity emission. - Phys.Stat.Sol. (b), 1990, v.161, n.2, 427-434.

### ГНАТЕНКО КРИЙ ПАВЛОВИЧ

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ДИНАМИКА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ  
ВОЗБУЖДЕНИЙ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ ГРУППЫ  $A^{II}V^{VI}$  И  $A^{III}V^{VI}$ ,  
СОДЕРЖАЩИХ  $Zn$ -ЭЛЕМЕНТЫ.

Подписано в печать 27.10.1992 г. Формат бумаги 60x84/16. Бумага  
офсетная 72 гр/м<sup>2</sup>. Офсетная печать. Усл.-печ. листов 1,86. Уч.-  
изд. листов 1,63. Тираж 110. Зак.193. Бесплатно.

Институт физики АН Украины, ОНП  
252028 Киев-28, ГСП, проспект Науки, 46.

469139

Бесплатно

№ 26.274

**АВ 26.274**