

Электронная структура кристаллов ZnS:Co и ZnSe:Co

© В.Р. Галахов, В. Гириат*, С. Бартковски**, М. Нойманн**, Т.П. Суркова

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

* Физический центр, 27827 Каракас, Венесуэла

** Университет Оснабрюка, Оснабрюк, Германия

(Поступила в Редакцию 7 апреля 1997 г.)

Исследованы рентгеновские фотоэлектронные спектры валентных полос и внутренних Co $2p$ -уровней твердых растворов широкозонных полупроводников ZnS, ZnS:Co, ZnSe, ZnSe:Co. Рентгеновский фотоэлектронный Co $2p$ -спектр кристалла ZnS:Co указывает на $3d$ -конфигурацию основного состояния кобальта и сильную ковалентность связи кобальт–сера, но несколько меньшую, чем для CoS. Установлено, что при переходе от ZnSe к ZnS край валентной полосы углубляется на 0.7 ± 0.1 eV.

Интерес к исследованию широкозонных полупроводников A^2B^6 (ZnS, ZnSe, CdTe и др.) значительно вырос в последние годы в связи с созданием на основе ZnSe полупроводникового лазера для сине-зеленой области спектра [1]. Несмотря на достигнутый в последние годы прогресс (см., например, обзор [2]), дальнейшие исследования электронной структуры данных материалов, особенностей рекомбинационных явлений, влияния на них примесей и дефектов чрезвычайно важны.

Особый интерес представляют примеси $3d$ -переходных металлов, которые изменяют как электронную структуру кристаллов, так и каналы рекомбинации носителей тока. Ранее для твердых растворов ZnMnSe:Ni, ZnCdSe:Ni, ZnSSe:Ni, ZnSSe:Co и ZnCdSe:Co были определены сдвиги краев валентной зоны и зоны проводимости по смещению полос фотоионизации $3d$ -примеси [3–5].

Кристаллы ZnS:Co и ZnSe:Co начали активно изучать в последнее время [6], когда научились выращивать кристаллы достаточно хорошего качества. Их свойства во многом существенно отличаются от аналогичных полумагнитных полупроводников, содержащих марганец: ZnMnSe и ZnMnS. Так, например, если в Mn-содержащих твердых растворах постоянная решетки резко изменяется при введении Mn, подчиняясь закону Вегарда, то легирование их Co не приводит к сколько-нибудь заметному ее изменению [7]. Это, по-видимому, связано с тем, что ковалентные радиусы цинка и кобальта одинаковы [6]. Однако многие проблемы еще не решены. Если положение основного состояния иона Co^{2+} относительно валентной зоны и зоны проводимости в ZnS и ZnSe можно считать надежно установленным [7,8], то сведения об электронной структуре и валентном состоянии иона Co весьма ограничены.

В данной работе на основании исследования рентгеновских фотоэлектронных спектров валентных полос и внутренних Co $2p$ -уровней твердых растворов широкозонных полупроводников ZnS, ZnS:Co и ZnSe получена информация о сдвиге края валентной полосы в ZnS относительно ZnSe и о валентном состоянии примесных Co-ионов.

Монокристаллические образцы ZnS, ZnS:Co, ZnSe и ZnSe:Co были выращены методом химической газотранспортной реакции. Концентрация Co в образцах составляла 2–4 at. %.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры получены на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI 5600 CI Multitechnique System с использованием монохроматизированного AlK_{α} -излучения. Образцы монокристаллов непосредственно перед измерениями ломались в вакууме, что обеспечивало достаточно чистую поверхность для исследования. Спектры калибровались по C $1s$ -линии углеводородов (285.0 eV), осаждающихся на поверхность образца в процессе измерения. Энергетическое разрешение спектрометра, определенное по уровню Ферми золотой фольги, составляло 0.4 eV.

Хорошо известно, что рентгеновские фотоэлектронные $2p$ -уровни $3d$ -металлов содержат информацию об электронной структуре и валентном состоянии ионов металла [9,10]. Их интерпретацию, как правило, проводят на основе модели Заанена–Савацкого–Аллена [11].

Рентгеновский фотоэлектронный Co $2p$ -спектр легированного полупроводника ZnSe:Co показан на рис. 1. Здесь же для сравнения приведены Co $2p$ -спектры оксидов CoO и LiCoO₂, исследованные нами ранее [14], и Co $2p$ -спектр моносulfида CoS, воспроизведенный по работе [12]. Спектры приведены после вычитания фона, образованного рассеянием вторичных электронов.

Рентгеновские фотоэлектронные Co $2p$ -спектры состоят из интенсивных $2p_{3/2}$ - и $2p_{1/2}$ -максимумов и спутников при больших энергиях связи. Сложная структура Co $2p$ -спектра связана главным образом с эффектом переноса заряда: в конечном состоянии рентгеновской фотоэмиссии электроны лиганда могут переходить к ионам $3d$ -металла, чтобы экранировать дырку на $2p$ -оболочке. Хорошо экранированные $2p^5 3d^{n+1}$ L-состояния соответствуют главным максимумам (A и C), а плохо экранированные $2p^5 3d^n$ -состояния — спутникам (B и D) [9,10,15]. Здесь L означает дырку на лиганде ($n = 7$ для двухвалентных ионов кобальта и $n = 6$ для Co^{3+}), а $2p^5$ отражает заполнение внутренней $2p$ -оболочки металла после эмиссии электрона под воздействием рентгеновского излучения. Энергетические расстояния между

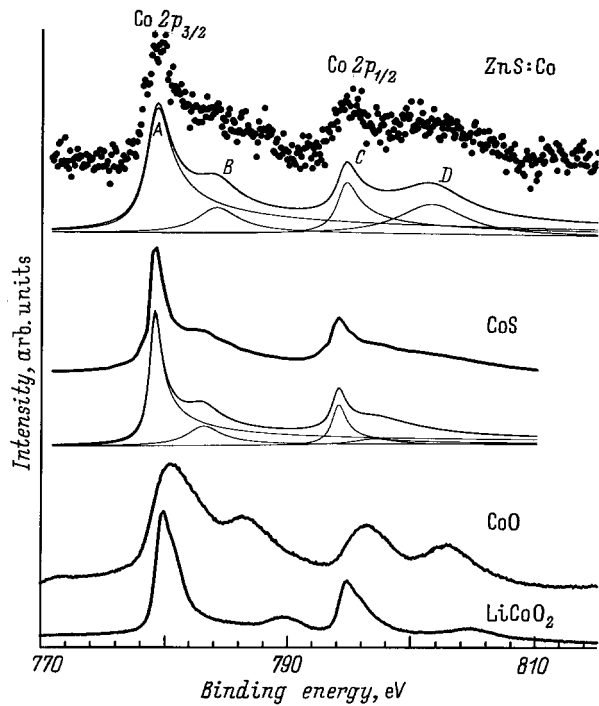


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные Co 2*p*-спектры соединений ZnS:Co, CoS, CoO и LiCoO₂. Спектр моносульфида кобальта взят из работы [12]. Спектры исправлены на фон, созданный вторичными электронами. Спектры ZnS:Co и CoS разложены на составляющие по методу [13].

главными линиями и сателлитами в Co 2*p*-спектрах CoO, CoS и ZnS:Co примерно равны, в то время как для LiCoO₂ (где конфигурация основного состояния ионов кобальта 3*d*⁶) это расстояние заметно больше. Это свидетельствует о том, что для ZnS:Co в основном состоянии ионы кобальта имеют конфигурацию 3*d*⁷.

Энергетическое расстояние между сателлитом и главной линией зависит от энергии переноса заряда лиганд → 3*d*-металл (Δ), энергии гибридизации *p*-состояний лиганда и *d*-состояний металла (T) и кулоновского отталкивания между 2*p*-дыркой и 3*d*-дыркой на одном и том же атоме (U_{pd}). Расчет рентгеновских фотоэлектронных спектров внутренних уровней обычно проводят на базе примесной модели, например на основе примесной модели Андерсона, выбрав соответствующий гамильтониан. Варьированием параметров Δ , T и U_{pd} достигается согласие теоретического спектра с экспериментальным. Однако в экспериментальном спектре изменяются всего две величины: энергетическое положение и относительная интенсивность сателлитной структуры. Поэтому задача определения трех неизвестных величин имеет множество решений. Можно лишь говорить об области изменения того или иного параметра. Для спектров, содержащих сателлитную структуру с более чем одним пиком, область возможных решений ограничена более строго.

Ситуация с параметрами конфигурационного взаимодействия для Co-содержащих соединений несколько неопределенна. Так, для монооксида кобальта CoO из расчетов конфигурационного взаимодействия в работе [15] получены следующие значения параметров: $\Delta(e_g) = 2.5$ eV, $T(e_g) = 2$ eV, $U_{dd} = 7$ eV, $U_{pd} = 7$ eV. Несколько иные параметры приводятся в работе [16]: $\Delta = 5.5$ eV, $T(e_g) = 1.3$ eV, $U_{dd} = 5.3$ eV. Здесь U_{dd} — энергия кулоновского отталкивания между *d*-электронами. Для моносульфида CoS такого рода расчеты отсутствуют. Тем не менее из интерполяции данных для оксидов и сульфидов 3*d*-металлов, представленных в [17], для CoS можно предположить следующие значения: $\Delta = 3-3.2$ eV, $T(e_g) = 1.15$ eV, $U_{dd} = 5.7$ eV. В работе [17] параметры для монооксида CoO не определялись, однако из анализа данных для FeO и NiO следует, что для CoO искомые параметры лежат в пределах $\Delta = 5-5.4$ eV, $T(e_g) = 1.17-1.2$ eV, $U_{dd} = 7.2$ eV. Таким образом, имеется некоторая неоднозначность определения параметров Δ и T из сателлитной структуры Co 2*p*-спектров. Поскольку только в [17] можно найти параметры Δ , T и U_{dd} для сульфидов, все дальнейшие наши рассуждения в основном будут основываться на оценках, сделанных в этой работе.

Электроотрицательность S²⁻-лиганда меньше, чем O²⁻-лиганда. Уменьшение электроотрицательности повышает энергетическое положение *p*-полосы относительно *d*-полосы металла. Этот вывод подтверждается сравнительным анализом структуры валентной полосы оксидов и сульфидов переходных металлов (см., например, [18,19]). Поэтому в CoS энергия переноса заряда Δ меньше, чем в CoO. Кулоновское взаимодействие между *d*-электронами U_{dd} также уменьшается при переходе от оксидов к сульфидам, что объясняется, вероятно, большей поляризуемостью электронных оболочек лиганда [17]. Большая степень ковалентности связи 3*d*-металл-лиганд в CoS по сравнению с CoO, определяемая отношением T/Δ , приводит к уменьшению относительной интенсивности сателлита. Зависимость относительной интенсивности сателлита и энергетического расстояния сателлит-главная линия от параметров Δ , T и U_{dd} показана в работе [20]. При фиксированных значениях T и U_{dd} для двухвалентного иона Co²⁺ уменьшение Δ до 4–5 eV приводит к росту интенсивности сателлита и увеличению энергетического отщепления сателлита от основной линии. Дальнейшее уменьшение Δ ведет к уменьшению интенсивности сателлита.

Энергия U_{pd} связана с кулоновским взаимодействием U_{dd} , и обычно отношение U_{dd}/U_{pd} берется в пределах от 0.7 до 1.0 [10,16,20,21]. Величина интеграла переноса T определяется расстоянием 3*d*-металл-лиганд (r) и, согласно работе Харрисона [22], $T \sim 1/r^{3.5}$. Следовательно, равные межатомные расстояния Co-S для CoS и ZnS:Co предполагают одинаковые значения интегралов переноса.

Интенсивность Co 2*p*-сателлита для соединения ZnS:Co несколько больше, чем для моносульфида CoS

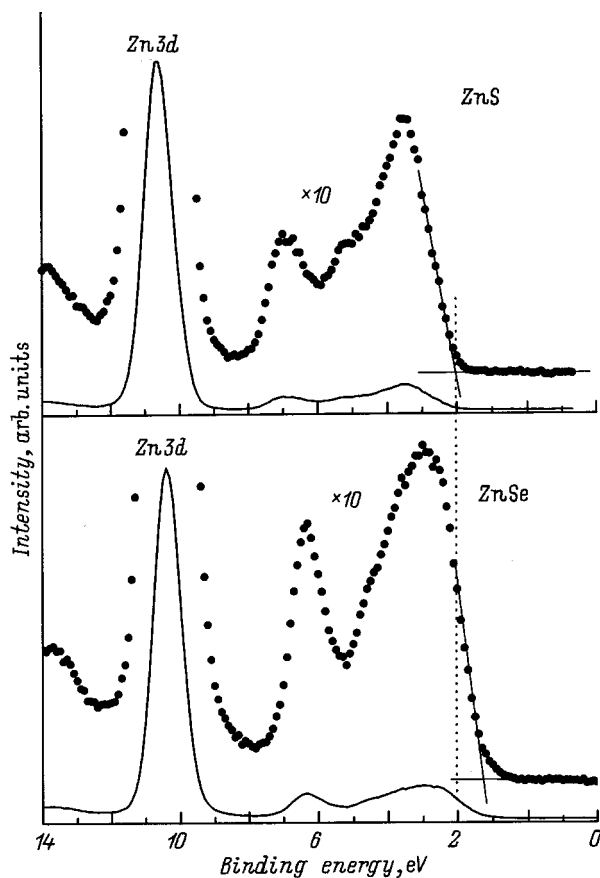


Рис. 2. Рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной полосы монокристаллов ZnS и ZnSe.

(рис. 1). Поскольку для CoS величина Δ лежит в пределах $\Delta = 3-3.2$ eV, при одинаковых значениях интегралов переноса T увеличение относительной интенсивности сателлита и энергетического расстояния между главной линией и сателлитом в ZnS:Co, по всей видимости, обусловлено некоторым возрастанием энергии переноса заряда Δ [20]. Рост величины энергии Δ означает уменьшение степени ковалентности. Отсюда следует, что химическая связь Co-S в ZnS:Co более ионная, чем в CoS. Это не удивительно, поскольку ионность химической связи, согласно Полингу [23], определяется разностью электроотрицательностей компонентов: $f_i = 1 - \exp[-0.25(\xi_M - \xi_L)^2]$. Здесь ξ_M и ξ_L — электроотрицательности металла и лиганда. Для CoS доля ионной составляющей химической связи $f_i(\text{CoS}) = 0.12$. Для соединения ZnS:Co с малой концентрацией примеси кобальта ионность связи Co-S определяется ионностью связи Zn-S, и, согласно приведенной выше формуле $f_i(\text{ZnS:Co}) = 0.18$.

На рис. 2 приведены рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной полосы монокристаллов полупроводников ZnSe и ZnS в шкале энергий связи. Наиболее интенсивные пики соответствуют Zn 3d-состояниям. Энергия связи Zn 3d-электронов практически одна и та

же для ZnS и ZnSe и равна 10.41 ± 0.05 и 10.63 ± 0.05 eV для ZnS и ZnSe соответственно. Валентная полоса в области энергий связи от 0 до 8 eV определяется Se 4p- и S 3p-состояниями, гибридованными с Zn 4s4p-состояниями. Из рис. 2 видно, что положение вершины валентной полосы изменяется примерно на 0.7 ± 0.1 eV при замещении серы селеном. Данное значение сдвига края валентной полосы при переходе от ZnS к ZnSe хорошо согласуется с результатами, полученными по сдвигу полосы фотоионизации Co [5], и близко к значению, рассчитанному в [24]. Легирование кобальтом не приводит к какому-либо сдвигу края валентной полосы, а лишь уширяет спектр.

Таким образом, на основании исследования рентгеновских фотоэлектронных спектров валентной полосы полупроводников ZnS и ZnSe получены данные о сдвиге зон: при переходе от ZnSe к ZnS край валентной полосы углубляется на 0.7 ± 0.1 eV. Рентгеновский фотоэлектронный Co 2p-спектр кристалла ZnS:Co указывает на 3d⁷-конфигурацию основного состояния кобальта и сильную ковалентность связи кобальт-сера. Степень ковалентности несколько меньше, чем для CoS.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-02-16496) и частичной поддержке INTAS (грант № 93-3657).

Список литературы

- [1] M. Haase, J. Qui, J. Depuydt, H. Cheng. Appl. Phys. Lett. **59**, 11, 272 (1991).
- [2] A.J. Ishibashi. Cryst. Growth **159**, 1-4, 555 (1996).
- [3] V.R. Galakhov, T.P. Surkova, V.I. Sokolov, E.Z. Kurmaev, Chr. Zubragel, H. unli, M. Neumann, S.A. Permogorov, L.N. Tenishev. Solid State Commun. **91**, 4, 279 (1994).
- [4] T.P. Surkova, W. Giriat, M. Godlewski, P. Kaczor, S.A. Permogorov, L.N. Tenishev. J. Cryst. Growth **159**, 1-4, 471 (1996).
- [5] T.P. Surkova, W. Giriat, S.A. Permogorov, L.N. Tenishev, M. Godlewski, P. Kaczor, A. Zakrewski. Proc. 23 Int. Conf. on Physics of Semiconductors. World Scientific, Singapore (1996). V. 4. P. 2981.
- [6] A. Lewicki, A.I. Schindler, J.K. Furdyna, T.M. Giebultowicz. In: Diluted Magnetic Semiconductors / Ed. M. Jain. World Scientific, Singapore (1991). P. 409.
- [7] A. Lewicki, A.I. Schindler, J.K. Furdyna, W. Giriat. Phys. Rev. **B40**, 4, 2379 (1989).
- [8] A. Ehlert, I. Dreyhsig, H.-E. Gumlich, I.W. Allen. J. Lumin. **60 & 61**, 1, 21 (1994).
- [9] G. van der Laan, C. Westra, C. Haas, G.A. Sawatzky. Phys. Rev. **B23**, 9, 4369 (1981).
- [10] J. Zaanen, C. Westra, G.A. Sawatzky. Phys. Rev. **B33**, 12, 8060 (1986).
- [11] J. Zaanen, G.A. Sawatzky, J.W. Allen. Phys. Rev. Lett. **55**, 4, 418 (1985).
- [12] T. Riesterer, L. Schlapbach, S. Hufner. Solid State Commun. **57**, 2, 109 (1986).
- [13] S. Doniach, M.J. Sunjia. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **3**, 2, 375 (1970).

- [14] V.R. Galakhov, E.Z. Kurmaev, St. Uhlenbrock, M. Neumann, D.G. Kellerman, V.S. Gorshkov. *Solid State Commun.* **99**, 4, 221 (1996).
- [15] K. Okada, A. Kotani. *J. Phys. Soc. Jap.* **61**, 2, 449 (1992).
- [16] J. van Elp, J.L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, G.A. Sawatzky, F.M.F. de Groot, T.S. Turner. *Phys. Rev.* **B44**, 12, 6090 (1991).
- [17] A.E. Bocquet, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, A. Fujimori. *Phys. Rev.* **B46**, 7, 3771 (1992).
- [18] K. Terakura, T. Oguchi, A.R. Williams, J. Kübler. *Phys. Rev.* **B30**, 8, 4734 (1984).
- [19] A. Fujimori, M. Matoba, S. Anzai, K. Terakura, M. Taniguchi, S. Ogava, S. Suga. *J. Magn. Magn. Mater.* **70**, 1, 67 (1987).
- [20] A.E. Bocquet, A. Fujimori. *J. Electron. Spect. Relat. Phen.* **82**, 1, 87 (1996).
- [21] K. Okada, A. Kotani. *J. Phys. Soc. Jap.* **61**, 12, 4619 (1992).
- [22] W.A. Harrison. *Electronic Structure and the Properties of Solids.* Freeman, San Francisco (1980).
- [23] L. Pauling. *The Nature of Chemical Bond.* Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y.(1960). P. 91.
- [24] Su-Huai Wei, A. Zunger. *Phys. Rev.* **B53**, 16, R10457 (1996).