

Электронная структура полупроводниковых растворов халькогенидов кадмия

© Б.В. Габрельян, А.А. Лаврентьев, И.Я. Никифоров

Донской государственный технический университет,
344010 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: root@sintez.rnd.su

(Поступила в Редакцию 22 июня 1998 г.)

Исследована электронная структура полупроводниковых твердых растворов $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ для концентраций $x = (0, 0.17, 0.33, 0.5, 0.67, 0.83, 1.0)$. Проведено сравнение экспериментальных рентгеновских и рентгено-электронных спектров серы в CdS с рассчитанными. Расчеты проводились по программе *FEFF7* и с использованием пакета программ, реализующего кластерную версию приближения локального когерентного потенциала. Исследовано влияние вакансии электрона на $1s$ уровне на спектр рентгеновского поглощения. Проведены оценки изменения ширины запрещенной полосы при изменении концентраций анионов в растворе.

Интерес к твердым растворам $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, существующим при любых концентрациях x , связан с возможностью плавно изменять физические характеристики этих полупроводников, что создает перспективу их практического использования, например для создания лазеров с перестраиваемой частотой генерации. Хотя методам получения твердых растворов $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ посвящено значительное число работ [1,2], однако их электронно-энергетическое строение практически не изучено, особенно в области незанятых состояний, т.е. зоны проводимости. В настоящей работе проведено исследование тех изменений, которые происходят в локальных электронных плотностях состояний в твердых растворах $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ с изменением концентрации серы ($x = 1, 0.83, 0.67, 0.5, 0.33, 0.17, 0$). Кроме того, рассмотрено влияние остовой дырки на K -уровне на электронные состояния. Расчеты проведены по программе *FEFF7* [3] для свободных состояний и по методу локального когерентного потенциала (ЛКП), неоднократно применявшемуся прежде для полупроводников [4] и твердых растворов [5], для свободных и занятых состояний. Это позволило сравнить результаты, полученные в приближении полного многократного рассеяния (ЛКП) и в приближении многократного рассеяния высокого порядка, использующем алгоритм Rehr-Albers (программа *FEFF*).

Программа *FEFF7*, авторами которой являются Пер, Забински, Альберс и Анкудинов [3,6,7], основана на приближении многократного рассеяния (MS) высокого порядка, в котором проводится одноэлектронный расчет площади эффективного сечения рентгеновского фотопоглощения в дипольном приближении по золотому правилу Ферми с учетом остовой вакансии.

Кластерная версия приближения локального когерентного потенциала предложена Дьёрфи [8,9] и использует аппарат функций Грина для расчета локальных парциальных плотностей электронных состояний. Описание этого приближения и сравнение его с приближением когерентного потенциала и средней t -матрицы даны в работе [10].

В настоящей работе рассмотрены твердые растворы замещения CdS–CdSe с кубической решеткой сфалерита. Параметр решетки для растворов определялся по правилу Вегарда

$$a_x = xa^{\text{CdS}} + (1-x)a^{\text{CdSe}},$$

где x — концентрация серы в анионной подрешетке раствора, a^{CdS} — постоянная решетки "чистого" CdS [11], a^{CdSe} — постоянная решетки "чистого" CdSe [11]. Метод локального когерентного потенциала предполагает помещение в центр кластера рассеивающего потенциала атома конкретного типа, тогда как остальные рассеиватели могут быть "эффективными". Для рассматриваемых растворов это означает, что, кроме центрального, остальные атомы как серы, так и селена заменяются одной и той же одноузельной t -матрицей рассеяния вида

$$t_{\text{eff}}(E) = xt^{\text{S}}(E) + (1-x)t^{\text{Se}}(E).$$

Кристаллические потенциалы в расчетах занятых состояний (валентная полоса) строились по схеме [12]. Для свободных состояний (область XANES) использовалась следующая схема. Для выбранного x по программе *FEFF7* рассчитывались кристаллические потенциалы Cd и S "чистого" CdS и потенциалы Cd и Se "чистого" CdSe, но с постоянной решетки a_x (в обоих случаях). Затем принималось, что в растворе рассеивающие потенциалы V^{Cd} , V^{S} и V^{Se} равны соответственно

$$V^{\text{Cd}} = xV_{\text{CdS}}^{\text{Cd}} + (1-x)V_{\text{CdSe}}^{\text{Cd}}, \quad V^{\text{S}} = V_{\text{CdS}}^{\text{S}}, \quad V^{\text{Se}} = V_{\text{CdSe}}^{\text{Se}}.$$

Далее стандартным для приближения локального когерентного потенциала образом, с учетом концентраций S и Se, рассчитывались локальные парциальные плотности электронных состояний всех компонентов соединения.

На рис. 1 проводится сравнение экспериментальных рентгеноэлектронного спектра в CdS из [13] (кривая 1), наших рентгеновских K -спектров испускания (кривая 2) и поглощения (кривая 3) серы в CdS (подробности эксперимента описаны в [4]) с рассчитанным по программе *FEFF7* теоретическим K -спектром поглощения

(кривая 4) и рассчитанными по методу ЛКП плотностью свободных p -состояний серы в том же самом потенциале из *FEFF7*, учитывающем вакансию электрона на K -уровне (кривая 5), и плотностью занятых и незанятых p -состояний S в CdS (кривая 6), рассчитанной с использованием потенциала, построенного по схеме из [12]. Рассчитанный по программе *FEFF7* K -спектр поглощения серы (кривая 4) хорошо воспроизводит положение и форму основных максимумов экспериментального спектра, но ряд небольших по интенсивности элементов тонкой структуры на высокоэнергетической стороне первых главных максимумов экспериментального спектра (кривая 3) получить в таком расчете не удалось. Многочисленные детали плотности свободных p -состояний S (кривая 5), рассчитанные в приближении полного многократного рассеяния, достаточно хорошо соотносятся с особенностями экспериментального спектра.

Расчеты показали, что наличие дырки на K -уровне не существенно влияет на форму свободных p -состояний серы и приводит лишь к незначительному (~ 0.3 eV) смещению положений характерных пиков в сторону меньших энергий.

Кривые плотности свободных p -состояний S и Se для твердых растворов весьма схожи по форме и имеют близкие по энергии максимумы, интенсивности которых из-

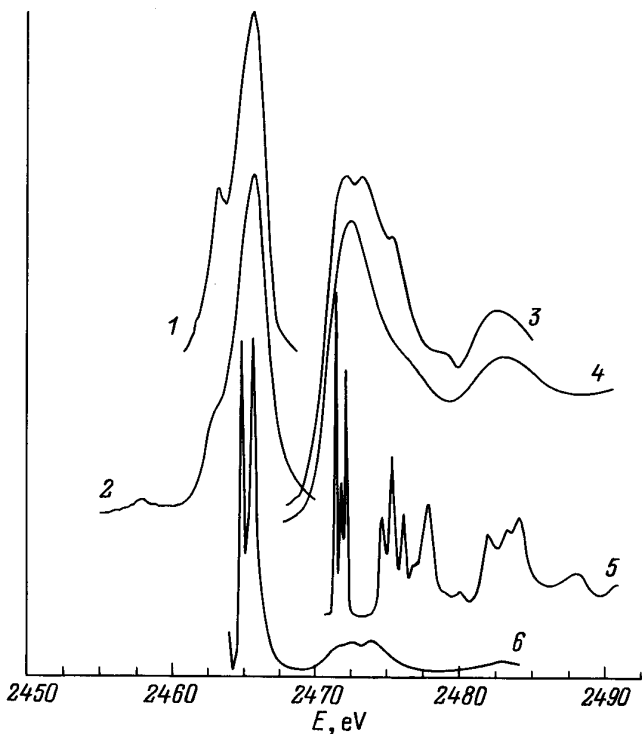


Рис. 1. Результаты исследования верхней части валентной полосы и дна полосы проводимости в CdS. 1 — рентгено-электронный спектр (XPS) [13], 2 — рентгеновская эмиссионная K -полоса S, 3 — рентгеновский K -спектр поглощения S, 4 — рассчитанный рентгеновский K -спектр поглощения серы (*FEFF7*), 5 — плотность свободных p -состояний S с учетом основной вакансии, 6 — плотность p -состояний S.

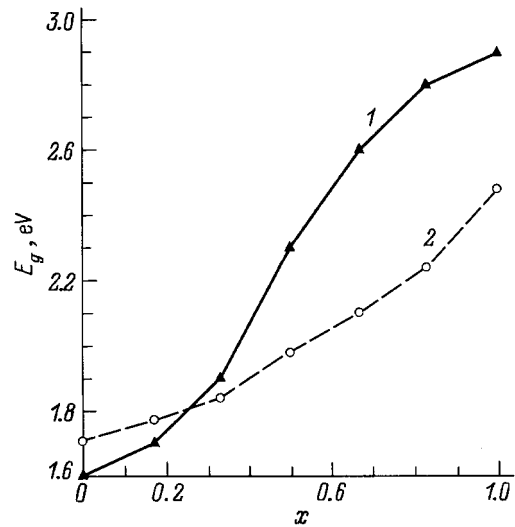


Рис. 2. Зависимость ширины запрещенной зоны E_g от концентрации серы в анионной подрешетке (x) в твердых растворах $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$. 1 — расчет, 2 — эксперимент [2].

меняются в зависимости от концентрации, что указывает на значительное смешивание свободных p -состояний S и Se во всех исследованных растворах.

Для того чтобы провести оценку ширины запрещенных зон в твердых растворах $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, необходимо знать полные плотности электронных состояний в валентной полосе и полосе проводимости. Результаты расчетов полных плотностей состояний для чистых CdS и CdSe и их твердых растворов показали, что имеется хорошо выраженная область плотности состояний, практически спадающая до нуля и принятая за оценку E_g . При переходе от чистого CdS к чистому CdSe эта область уменьшается, причем по энергии хорошо коррелирует с экспериментальными данными из работы [2]. Как видно из рис. 2, различие между рассчитанными и экспериментальными значениями E_g составляет в среднем 0.25 eV, а величина E_g в растворе не может быть определена путем простой линейной интерполяции (подобной правилу Вегарда) по ее значениям для чистых CdS и CdSe, как показали расчеты и эксперимент.

Список литературы

- [1] Ю.А. Варвас, М.Э. Альтосар, М.Т. Нычес, Т.Л. Кукк. Тр. Таллин. политехн. ин-та. (1969). А. с. 3.
- [2] И.Б. Мидецкая, Г.С. Олейник, Л.Д. Буденная и др. Физико-химические основы синтеза монокристаллов полупроводниковых твердых растворов соединений $A^{II}B^{VI}$. Наук. думка, Киев (1986). 160 с.
- [3] S.I. Zabinsky, J.J. Rehr, A. Ankudinov et al. Phys. Rev. **B52**, 4, 2995 (1995).
- [4] А.А. Лаврентьев, И.Я. Никифоров, А.Б. Колпачев, Б.В. Габрельян. ФТТ **38**, 8, 2347 (1996).
- [5] В.В. Илясов, И.Я. Никифоров. ФТТ **39**, 2, 211 (1997).
- [6] J.J. Rehr, R.C. Albers. Phys. Rev. **B41**, 12, 8139 (1990).

- [7] J. Mustre de Leon, J.J. Rehr, S.I. Zabinsky, R.C. Albers. Phys. Rev. **B44**, 9, 4146 (1991).
- [8] B.L. Gyorffy, M.J. Stott. Band structure spectroscopy of metals and alloys / Ed. D. Fabian. London–N.Y. (1973). P. 385–403.
- [9] D. House, B.L. Gyorffy, G.M. Stocks. J. de Phys. **35**, 5, C4-81 (1974).
- [10] I.Ya. Nikiforov, E.V. Stern. Proc. 9th Annual Symp. "Electronic structure of metals and alloys". Gaussig, GDR (1979). P. 141–149.
- [11] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник / Под ред. А.В. Новоселевой и В.Б. Лазарева. Наука, М. (1979) 340 с.
- [12] Г.В. Вольф, В.В. Дякин, В.П. Широковский. ФММ **38**, 6, 949 (1974).
- [13] L. Ley, R.A. Pollak, F.R. Mc Feely, S.P. Kowalczyk, D.A. Shirley. Phys. Rev. **B9**, 2, 600 (1974).