

Оптическая ширина запрещенной зоны полупроводников $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ и $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

© П.В. Жуковский, Я. Партыка, П. Венгерэк, Ю.В. Сидоренко*, Ю.А. Шостак*, А. Родзик

Люблинский технический университет,
Люблин, Польша

* Белорусский государственный университет,
220050 Минск, Белоруссия

(Получена 22 января 2001 г. Принята к печати 30 января 2001 г.)

Методами катодоллюминесценции и отражения света исследована зависимость оптической ширины запрещенной зоны полупроводниковых соединений $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ и $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Установлено, что в соединениях $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в области $x \lesssim 0.2$ появляется дополнительное уширение запрещенной зоны на величину около 0.08 эВ, связанное с наличием в монокристаллах высокой концентрации дефектов межузельного типа. При $x \gtrsim 0.3$ вероятность существования этих дефектов существенно уменьшается, что связано с искажением тетраэдров кристаллической решетки $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ атомами Mn, входящими в состав каждого из тетраэдров.

Введение

Ряд тройных соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ с переходными металлами являются широкозонными полумагнитными полупроводниками с подобными свойствами [1,2]. В области низких концентраций Mn в материалах $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ обнаружены, в отличие от $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, нелинейные изменения ширины запрещенной зоны ΔE_g и параметров спектров электронного парамагнитного резонанса [3,4].

С целью выяснения различий в свойствах полупроводников $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ и $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, обнаруженных в области малых концентраций Mn, в данной работе приведены результаты измерений оптической ширины запрещенной зоны, полученные на основании измерений спектров катодоллюминесценции (температуры 77 и 300 К) и спектров отражения света (300 К).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры катодоллюминесценции, полученные на сколотых поверхностях кристаллов $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Энергия электронов составляла 10 кэВ, ток пучка 5 мкА, освещаемая пучком поверхность около 0.2 мм². Давление остаточных газов в вакуумной камере было около 10^{-7} Па. Сигнал детектировался решеточным монохроматором и измерялся селективным вольтметром.

Как видно из рис. 1, а, в спектре катодоллюминесценции для образца $\text{Zn}_{0.995}\text{Mn}_{0.005}\text{Te}$ (кривая 1), измеренном при температуре жидкого азота, доминирует максимум E_0 , связанный с межзонными переходами. Видны также два максимума E_{M1} и E_{M2} , которые можно приписать внутрицентровым переходам ${}^4T_1(4G) \rightarrow {}^6A_1(6S)$ и ${}^4T_2(4G) \rightarrow {}^6A_1(6S)$ [5].

При концентрациях атомов марганца $x \geq 0.1$ доминирующим в спектрах при $T = 77$ К становится переход ${}^4T_1(4G) \rightarrow {}^6A_1(6S)$. При более высоких концентрациях Mn переходы происходят скорее всего между

примесными зонами атомов Mn, о чем свидетельствует расширение линии E_{M1} . Наиболее существенным результатом исследований катодоллюминесценции $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ является то, что линия E_0 , связанная с межзонными переходами, начинает заметно изменять свое положение только при $x > 0.085$.

С целью детального выяснения влияния атомов Mn на оптическую ширину запрещенной зоны были исследованы спектры отражения света в интервале энергий 0.8–6 эВ. Эксперименты проведены на установке с двухлучевой оптической схемой. Регистрация сигнала осуществлялась с помощью фоторезистора и селективного вольтметра, сопряженного с персональным компьютером.

На рис. 2 приведены спектры отражения света для соединений $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ и $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ с разными концентрациями атомов Mn. В спектрах видны максимумы,

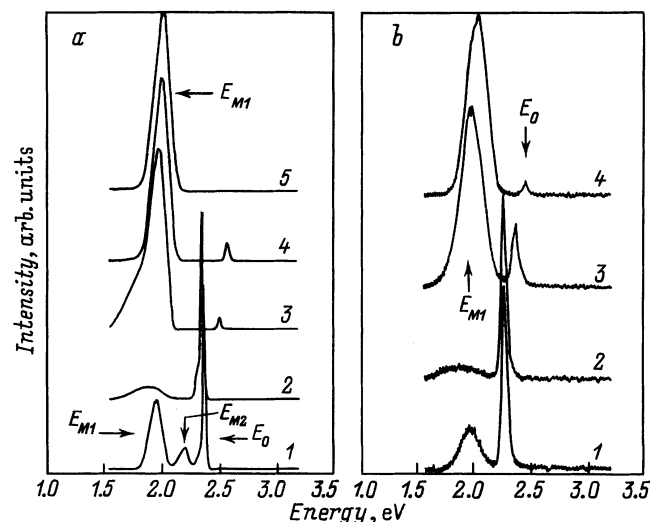


Рис. 1. Спектры катодоллюминесценции соединений $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ для температур измерений T , К: а — 77, б — 300. Спектры соответствуют образцам с содержанием Mn x : 1 — 0.005, 2 — 0.085, 3 — 0.283, 4 — 0.39, 5 — 0.532.

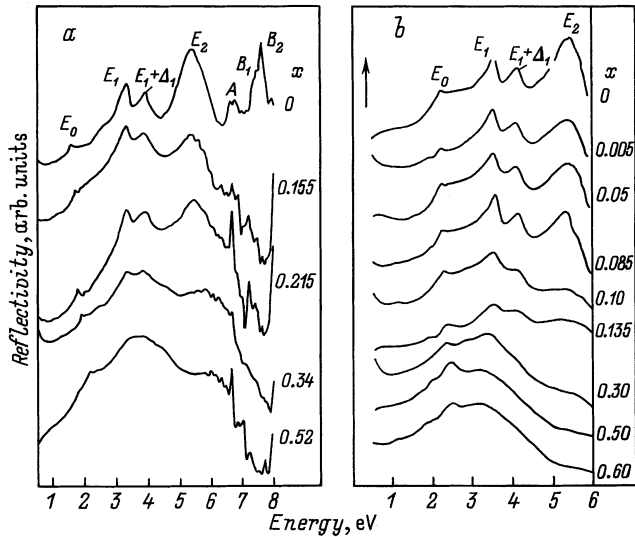


Рис. 2. Спектры отражения света ($T = 300$ K) для соединений: *a* — $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, *b* — $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Цифрами у кривых указана атомная доля Mn (x).

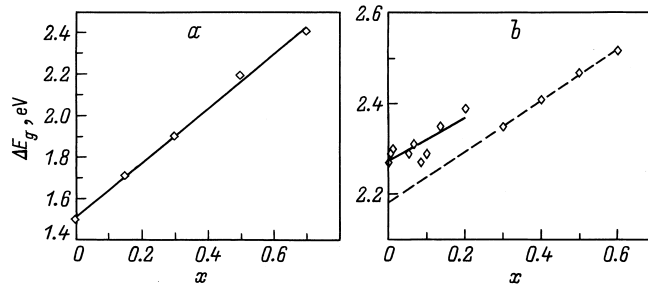


Рис. 3. Зависимости ширины запрещенной зоны, полученные из спектров отражения света ($T = 300$ K), от содержания Mn (x) для: *a* — $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, *b* — $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

обозначенные на рисунках как E_0 , E_1 , $E_1 + \Delta_1$, E_2 , A , B_1 , B_2 . Эти максимумы соответствуют переходам электронов в симметричных точках первой зоны Бриллюэна. Переход между точками Γ_6^v и Γ_8^c соответствует переходу электронов из валентной зоны в зону проводимости. Энергетическое положение максимума E_0 , связанного с этим переходом, с точностью до 10 мэВ равно ширине запрещенной зоны [6]. Поскольку в наших измерениях ошибка в определении положения максимума E_0 не превышала ± 0.02 эВ, можно считать, что измеренное энергетическое положение максимума E_0 соответствует ширине запрещенной зоны соединения ΔE_g .

На рис. 3 представлены зависимости ширины запрещенной зоны соединений $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ и $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, определенные из спектров отражения света, от атомной доли Mn в составе соединений. Увеличение ширины запрещенной зоны соединений $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ и $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, обусловленное ростом концентрации атомов марганца, должно происходить линейным образом.

Как видно из рис. 3, *a*, для соединений $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ширина запрещенной зоны линейно увеличивается вместе с концентрацией x . Прямая линия, представленная на рисунке, получена путем подгонки экспериментальных результатов методом наименьших квадратов.

Для соединений $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (рис. 3, *b*) наблюдаются существенные различия зависимости ширины запрещенной зоны для областей низких ($x \lesssim 0.20$) и высоких ($x \gtrsim 0.30$) концентраций атомов Mn, т.е. невозможно полученные результаты описать прямой линией для $0 \leq x \leq 0.60$. В области $x \gtrsim 0.30$ экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую линию. Экстраполяция этой линии к $x = 0$ дает экстраполированную ширину запрещенной зоны ZnTe $\Delta E_g = 2.18$ эВ. Это значение оказывается меньшим, чем измеренная ширина запрещенной зоны ZnTe $\Delta E_g = 2.27$ эВ. Экспериментальные точки для интервала концентраций Mn $0 \leq x \lesssim 0.20$ также находятся выше, чем прямая, проведенная по данным при $x \gtrsim 0.30$. Через эти точки можно провести прямую линию примерно с тем же наклоном, но расположенную на ~ 0.08 эВ выше, чем первая. Величина смещения линейных зависимостей ширины запрещенной зоны для областей низких и высоких концентраций значительно превосходит величину ошибки измерений. Полученные экспериментальные результаты выглядят так, как будто в области $x \lesssim 0.20$ в соединениях $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ проявляется дополнительный механизм, расширяющий запрещенную зону примерно на 0.08 эВ. При $x \gtrsim 0.30$ этот механизм перестает работать. Проанализируем такую возможность интерпретации экспериментальных результатов.

Ширина запрещенной зоны соединений ZnTe , выращенных в различных лабораториях, была исследована методом измерения спектров отражения света рядом авторов [6,7]. Полученные ими значения существенно различаются между собой: 2.35 эВ [6] и 2.26 эВ [7]. Столь существенные различия не могут быть объяснены ошибками измерений, поскольку в этом интервале энергий ошибка в измерениях положения максимумов в спектрах отражения не превышает ± 0.02 эВ. В связи с этим причину различий следует искать единственно в качестве образцов, выращенных в разных лабораториях. Различия в величинах ширины запрещенной зоны могут быть обусловлены, по нашему мнению, наличием больших концентраций неконтролируемых примесей и дефектов кристаллической решетки в образцах, исследованных в работах [6,7].

Возможно, что такую гипотезу подтверждают обнаруженные нами в области $x \lesssim 0.20$ флуктуации значений $\Delta E_g(x)$, величина которых значительно превышает погрешность измерений (рис. 3, *b*). Эти изменения ΔE_g могут быть связаны с флуктуациями концентрации дефектов в образцах с разной концентрацией атомов Mn. Альтернативой для этой гипотезы могла бы быть возможность появления при $x \gtrsim 0.30$ дефектов или примесей, сужающих запрещенную зону соединений

$Zn_{1-x}Mn_xTe$. Однако такой интерпретации обнаруженной зависимости $\Delta E_g(x)$ не соответствуют результаты измерений катодоллюминесценции, из которых следует, что ΔE_g быстрее изменяется при высоких концентрациях x (рис. 1), а также флуктуации ширины запрещенной зоны в области $x \lesssim 0.20$.

Наличие больших концентраций дефектов в полупроводниковых соединениях $A^{IV}B^{VI}$ с переходными металлами установлено из температурных измерений диэлектрической проницаемости в работах [8–10]. Из данных, приведенных на рис. 3, *b*, следует, что для $x \lesssim 0.20$ определенная экспериментально ширина запрещенной зоны превышает величину, полученную экстраполяцией к $x = 0$ значений, измеренных для $x \gtrsim 0.30$. Эти две области разделены значением $x = 0.25$. Предполагая случайное размещение атомов Mn в узлах подрешетки цинка при $x = 0.25$, получим, что в каждом тетраэдре этой подрешетки оказывается один атом Mn. Из измерений зависимости $\Delta E_g(x)$ следует, что введение в каждый тетраэдр подрешетки цинка одного атома Mn приводит к существенному уменьшению влияния дефектов на ширину запрещенной зоны соединений $Zn_{1-x}Mn_xTe$. То, что дефекты перестают влиять на величину ΔE_g при $x \gtrsim 0.25$ не означает, что их концентрация составляет 0.25. Верхняя граница концентрации дефектов скорее всего во много раз меньше чем 0.25. Ее величину можно оценить следующим образом. Предположим, что дефекты влияют на величину запрещенной зоны таким же образом, как и атомы переходных металлов. Как следует из рис. 3, *b*, ширина запрещенной зоны (в эВ) зависит от концентрации атомов Mn для $x \gtrsim 0.30$ как

$$\Delta E_g(x) = \Delta E_g(0) + (0.60 \pm 0.04)x [\text{эВ}],$$

Из этой зависимости следует, что для увеличения ширины запрещенной зоны на 0.08 эВ, так как это происходит при $x \lesssim 0.20$, достаточно введения атомов марганца в концентрации $x \approx 0.13$. Следует обратить внимание на то, что в различных соединениях $A^{IV}B^{VI}$ атомы Mn могут как увеличивать, так и уменьшать постоянную кристаллической решетки. Связано это со знаком разницы ионных радиусов Mn и замещающего иона. Например, в соединении $Cd_{1-x}Mn_xTe$ постоянная решетки уменьшается с ростом x , поскольку радиус Mn меньше радиуса Cd на $\sim 0.05 \text{ \AA}$ [1]. В то же время радиус Mn больше радиуса Zn на величину 0.09 \AA [1], и в связи с этим рост концентрации Mn приводит к росту постоянной решетки соединения $Zn_{1-x}Mn_xTe$. Однако в обоих случаях введение Mn приводит к увеличению ширины запрещенной зоны.

Для нас это означает, что дефекты, которые в области $x \lesssim 0.20$ дополнительно расширяют запрещенную зону на ~ 0.08 эВ могут как уменьшать, так и увеличивать постоянную решетки. Кроме атомов примесей изменять постоянную решетки могут также точечные дефекты вакансионного и межузельного типов. Вакансии и их более сложные комплексы должны, как правило, уменьшать

постоянную решетки, а атомы в междоузлиях — ее увеличивать. Разница "радиусов" вакансий (междоузлий) и атомов Zn должна быть значительно больше, чем для атомов Mn и Zn. В соединениях $A^{IV}B^{VI}$ с переходными металлами изменение ширины запрещенной зоны, в первом приближении, должно быть пропорционально произведению радиуса примесей (дефектов) и их концентрации. Поэтому концентрация дефектов, дополнительно расширяющих запрещенную зону в области $x \lesssim 0.20$, должна быть значительно меньше, чем $x \approx 0.13$.

Необходимо, кроме того, выяснить, почему при увеличении концентрации атомов Mn до $x \approx 0.25$ существенно уменьшается влияние дефектов на ширину запрещенной зоны соединений $Zn_{1-x}Mn_xTe$. Так как атомы Mn имеют большие, чем атомы Zn, радиусы, введение хотя бы одного атома Mn в тетраэдр приводит к его искажению. В результате этого возрастает потенциальная энергия кристалла и происходит уширение запрещенной зоны. Размещение в искаженных тетраэдрах дефектов межузельного типа, приводящих к дальнейшим их искажениям, является энергетически менее выгодным. Наоборот, размещение в них вакансий (в подрешетке Te) уменьшает искажения. В связи с этим следовало бы ожидать, что в области $x \lesssim 0.20$, там где воздействия дефектов и атомов Mn на величину ΔE_g происходят независимо, дефекты должны дополнительно расширять запрещенную зону.

При концентрациях $x \gtrsim 0.25$ наличие межузельных дефектов в тетраэдрах, уже искаженных атомами Mn, становится энергетически невыгодным. В то же время не существует видимых препятствий для нахождения в них вакансий.

Наши измерения $\Delta E_g(x)$ для соединений $Zn_{1-x}Mn_xTe$ показывают, что в области $x \lesssim 0.20$ происходит увеличение ширины запрещенной зоны. Это может означать, что в этой области концентраций в соединениях существуют дефекты межузельного типа, приводящие к дополнительному увеличению ширины запрещенной зоны. По мере увеличения x уменьшается число неискаженных тетраэдров, в которых могут существовать межузельные дефекты, а при $x \gtrsim 0.25$ таких тетраэдров в $Zn_{1-x}Mn_xTe$ уже не будет. Это означает, что перестанет действовать дополнительный механизм увеличения ширины запрещенной зоны, связанный с наличием в $Zn_{1-x}Mn_xTe$ дефектов межузельного типа.

Заключение

На основании анализа спектров катодоллюминесценции, отражения света образцов $Zn_{1-x}Mn_xTe$ с различным содержанием Mn ($0 \leq x \leq 0.60$) и сравнения со спектрами отражения $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0 \leq x \lesssim 0.70$) в материале $Zn_{1-x}Mn_xTe$ в области $x \lesssim 0.20$ обнаружены аномалии в зависимости оптической ширины запрещенной зоны $\Delta E_g(x)$, которые определяются наличием в кристаллах атомов Mn и дефектов межузельного типа.

При $x \gtrsim 0.30$ вероятность существования дефектов в $Zn_{1-x}Mn_xTe$ резко уменьшается, что связано с искажениями тетраэдров атомами Mn, которые имеют радиус, больший, чем атомы Zn, и обнаруженная аномалия зависимости $\Delta E_g(x)$ исчезает.

Список литературы

- [1] *Полупроводниковые полупроводники*, под ред. Я. Фундыны, Я. Косуца (М., Мир, 1992).
- [2] *Физика соединений $A^{II}B^{VI}$* , под ред. А.М. Георгобиани, М.К. Шейнкмана (М., Наука, 1986).
- [3] A. Twardowski, P. Swiderski, M. von Ortenberg, R. Pauthenet. Sol. St. Commun., **56**, 479 (1985).
- [4] П.В. Жуковский, Я. Партыка, П. Венгерэк, Н.М. Лапчук, Ю.В. Сидоренко, Ю.А. Шостак, В.П. Толстых, А. Родзик. *Матер. IV науч.-техн. конф. "Качество электроэнергии и электротехнических изделий"* (Польша, Свиноустье, 1988) с. 249.
- [5] A. Holda, A. Rodzik, A.A. Meknikov, P.W. Żukowski. Acta Phys. Polon. A, **88**, 739 (1995).
- [6] В.В. Соболев. *Зоны и экситоны соединений группы $A^{II}B^{VI}$* (Кишинев, Штиинца, 1980).
- [7] A. Ebina, M. Yamamoto, T. Tokahashi. Phys. Rev. B, **6**, 3786 (1972).
- [8] П.В. Жуковский, А. Родзик, Ю.А. Шостак. ФТП, **31**, 714 (1997).
- [9] П.В. Жуковский, Я. Партыка, П. Венгерэк, Ю.В. Сидоренко, Ю.А. Шостак, А. Родзик. ФТП, **33**, 270 (1999).
- [10] П.В. Жуковский, Я. Партыка, П. Венгерэк, Ю.В. Сидоренко, Ю.А. Шостак, А. Родзик. ФТП, **34**, 1174 (2000).

Редактор Т.А. Полянская

The optical width of a semiconductor forbidden gap

P.V. Zhukovskii, Ya. Partyka, P. Vengerek,
Yu.V. Sidorenko*, Yu.A. Shostak*, A. Rodzik

Lublin Technological University,
Lublin Poland

* Belorussian State University,
220050 Minsk, Belorussia