

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЩЕЛЬ И ЭФФЕКТИВНАЯ МАССА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$

Паранчич С. Ю., Паранчич Л. Д., Макогоненко В. Н.,
Лотоцкая С. В.

Исследованы спектры отражения и спектры поглощения $\text{HgSe} : \text{Fe}$ и твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ ($0.01 \leq x \leq 0.2$) при температурах 100, 200 и 300 К. Для интерпретации результатов эксперимента предложены схема зонной структуры $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ и возможные типы оптических переходов. Из спектральных зависимостей коэффициента поглощения для различных составов $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ следует, что состав $x=0.15-0.16$ является критическим, т. е. при этом составе происходит стык зон Γ_6 и Γ_8 .

Концентрация железа, введенного в матрицу селенида ртути, менее $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ не оказывает влияния на зонную структуру, а энергетическое положение резонансного уровня, обусловленного Fe^{2+} в зоне проводимости, составляет 230—235 мэВ.

Из спектров отражения определены значения эффективных масс твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ для составов $x=0.1$.

Введение. Теллурид и селенид ртути и их сплавы с халькогенидами марганца, железа, хрома представляют интерес как с чисто теоретической (перестройка зонной структуры), так и с практической (применение в оптоэлектронике и ИК технике) точек зрения и в последние годы являются объектом интенсивных исследований [1]. Кроме того, для этих материалов характерны специфические свойства, проявляемые в магнитных полях при низких температурах. Новым типом полумагнитных полупроводников является селенид ртути, легированный примесями группы железа, или твердые растворы типа $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$, $\text{Cr}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$. Можно полагать (по аналогии с широко изученными полупроводниковыми соединениями $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$), что в данном случае вследствие обменного взаимодействия носителей с ионами Fe зонный спектр полупроводника в магнитном поле будет сильно изменяться. Так, исследуя ИК магнитопоглощение в $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ ($x=0.01$), авторы [2] обнаружили новый тип оптического эффекта, аналогичный эффекту Шубникова—де-Гааза. Исследования шубниковских осцилляций на ориентированных образцах $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ ($0 \leq x \leq 0.1$) в широком температурном интервале [3⁻⁵] позволили авторам сделать некоторые качественные выводы относительно влияния железа на зону проводимости кристаллов HgSe . Большое число наблюдаемых нулей при $\text{H} \parallel [111]$ свидетельствует о расщеплении зоны проводимости. Оценка расщепления для $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ состава $x=0.03$ составляет около 9 мэВ и около 6 мэВ для состава $x=0.05$. В настоящее время не удается объяснить механизм, обуславливающий это анизотропное влияние железа на структуру зоны проводимости.

Что касается исследований оптических свойств $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ различных составов, то они практически не представлены в периодической литературе.

Образцы и методика измерений

Монокристаллы $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ получены из элементов методом вертикальной направленной кристаллизации. Рентгеновские измерения подтвердили структуру цинковой обманки полученных кристаллов, их достаточную однородность по составу, а измерения эффекта Холла — хорошую однородность по электри-

ческим свойством. Спектры оптического отражения измерены на спектрометре ИКС-21 в интервале длин волн 5—25 мкм с применением специальной приставки. Угол отражения порядка 9°. Исследования проведены на образцах, толщина которых удовлетворяла условию $\alpha d \gg 1$ (d — толщина образца, α — коэффициент поглощения). Для исключения многократного отражения образцы с одной стороны шлифовались порошком М5. Концентрация носителей определялась из измерений эффекта Холла, причем измерения эффекта Холла и оптического отражения проводились на одних и тех же образцах. Следует отметить, что на характер спектральной зависимости коэффициента отражения сильно влияет способ получения отражающей поверхности. Если проводить измерения на образцах, которые предварительно не были химически полированы, то плазменный минимум, обусловленный поглощением света свободными носителями заряда, не наблюдается. Это связано с тем, что при шлифовке и последующей полировке на поверхности образца образуется большое количество дефектов, в результате этого значение коэффициента отражения определяется не объемными свойствами образца, а состоянием его поверхности. Поэтому все образцы перед измерениями травились в 5%-м растворе брома в метиловом спирте. Толщина образцов измерялась оптиметром ИКВ-1 и составляла приблизительно 30—35 мкм. При этой толщине пропускание не превышает 8—10 %, и поэтому дальнейшее увеличение толщины не представляется целесообразным, так как уменьшается точность определения коэффициента поглощения.

Спектры поглощения исследовались при температурах 100, 200 и 300 К. Коэффициент поглощения α вычислялся по величине пропускания T с учетом отражения:

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}}, \quad (1)$$

где R — коэффициент отражения, d — толщина образца.

Результаты измерений и их обсуждение

Спектры отражения полупроводников в ИК области спектра за краем собственного поглощения содержат богатую информацию о свободных носителях и колебаниях решетки. На рис. 1 представлены зависимости спектрального распределения коэффициента отражения сплавов $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ различных составов при 300 К. Как видно из рисунка, зависимость $R(\lambda)$ обычна: для всех образцов коэффициент отражения монотонно убывает с ростом λ , проходит через минимум и растет до 50—80 %. Для интерпретации полученных результатов использовалось классическое соотношение [6], позволяющее определить из условия минимума коэффициента отражения эффективную массу электронов

$$m^* = \frac{N e^2 \lambda_{\min}}{\pi c^2 (\epsilon_{\infty} - n_{\min}^2)}, \quad (2)$$

где N — концентрация носителей, ϵ_{∞} — высокочастотная диэлектрическая постоянная.

Коэффициент отражения при нормальном падении имеет вид [6]

$$R = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2}. \quad (3)$$

Величина R принимает минимальное значение R_{\min} при такой длине волны λ_{\min} , на которой показатель преломления $n \rightarrow 1$ («плазменный минимум»). В этом случае

$$n_{\min}^2 = \frac{(1 + \sqrt{R_{\min}})^2}{(1 - \sqrt{R_{\min}})^2}. \quad (4)$$

Экстраполируя линейный участок зависимости $n^2=f(\lambda^2)$ к значению при $\lambda^2=0$, находим ϵ_∞ . Определенные таким образом значения ϵ_∞ для $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ исследуемых составов почти не различаются и равны 12 ± 1 .

Значения эффективных масс электронов на уровне Ферми для $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ ($x \leq 0.1$), определенные по (2), приведены в таблице.

Как следует из таблицы, эффективная масса практически не изменяется до состава $x=0.05$. Дальнейшее увеличение x приводит к росту эффективной массы. Следует отметить, что для составов $x=0.05$ значения эффективных масс практически совпадают со значениями эффективных масс образцов селенида ртути с такой же концентрацией носителей. Концентрация носителей заряда, определенная из холловских измерений, для исследованных составов составляет $(5.4\div 5.5)\cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, причем попытки изменить концентрацию носителей

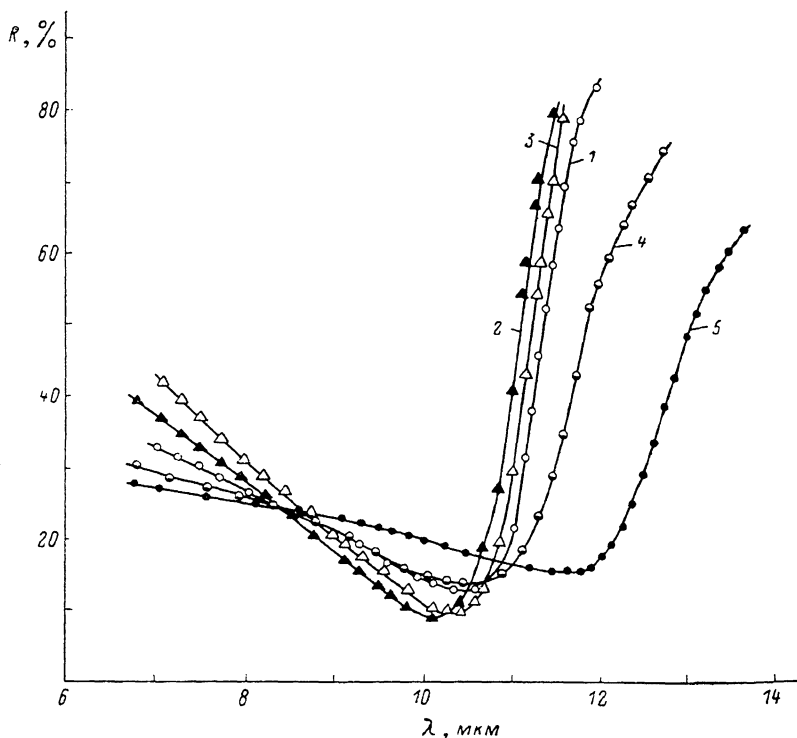


Рис. 1. Спектральное распределение коэффициента отражения образцов $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$.
 x : 1 — 0.01, 2 — 0.02, 3 — 0.05, 4 — 0.07, 5 — 0.10.

заряда путем низкотемпературного отжига не привели к положительному результату. Такое постоянство концентрации носителей с составом будет обсуждено далее при интерпретации результатов исследований оптических свойств $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$.

Исследования оптического пропускания твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ проводились на образцах толщиной 30—15 мкм. Зависимость коэффициента поглощения от энергии фотонов в интервале исследованных составов представлена на рис. 2. Наименьшее значение коэффициента поглощения, которое удалось получить, составляет 350 см^{-1} . Для сравнения на этом же рисунке приведено спектральное распределение коэффициента поглощения образца селенида ртути, отожженного в парах ртути, с концентрацией носителей $5\cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Для анализа формы спектров поглощения использованы стандартные методы обработки зависимости $\alpha(h\nu)$. На рис. 3 представлена зависимость α^2 от энергии фотонов для образцов $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ различных составов. Видно, что в исследованном интервале коэффициентов поглощения точки на зависимостях $\alpha^2(h\nu)$ хорошо ложатся на прямые линии. На зависимостях $\alpha^{1/2}$ от энергии

фотонов трудно выделить прямолинейные участки, за исключением кривых для состава $x=0.01$ и селенида ртути.

Из спектральной зависимости коэффициента поглощения (рис. 3) можно выделить следующие особенности.

а) Кривые спектральной зависимости коэффициента поглощения для $\text{HgSe} : \text{Fe}$ при $n_{\text{Fe}} \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и чистого HgSe с такой же концентрацией носителей заряда почти совпадают (кривые 13 и 14).

б) Для $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ состава $x=0.01$ кривая спектрального распределения коэффициента поглощения смещается в более коротковолновую область спектра по сравнению с селенидом ртути (кривые 1—3).

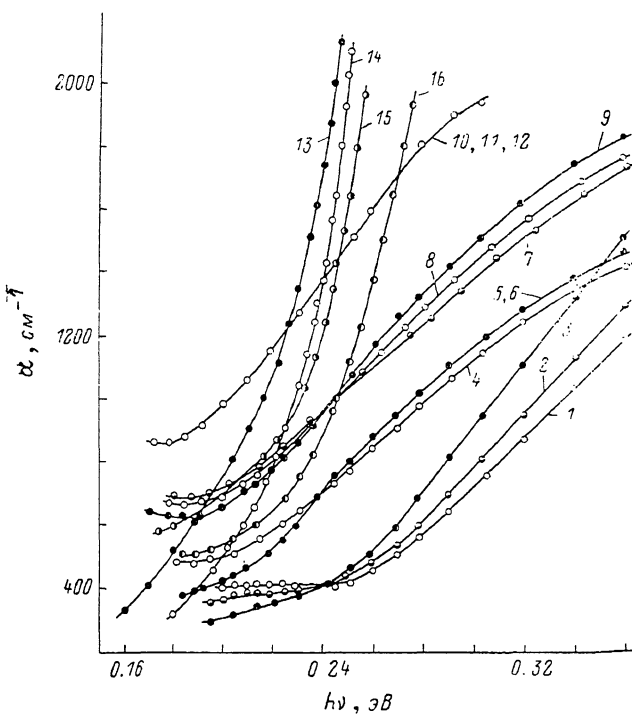


Рис. 2. Спектральное распределение коэффициента поглощения образцов $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$.

x : 1—3 — 0.01; 4—6 — 0.05; 7—9 — 0.10; 10—12 — 0.15; 13, 14 — 0.00; 15 — 0.18; 16 — 0.2. $T, \text{ К}$: 1, 4, 7, 10, 12—16 — 300; 2, 8, 11 — 200; 3, 5, 6, 9 — 100.

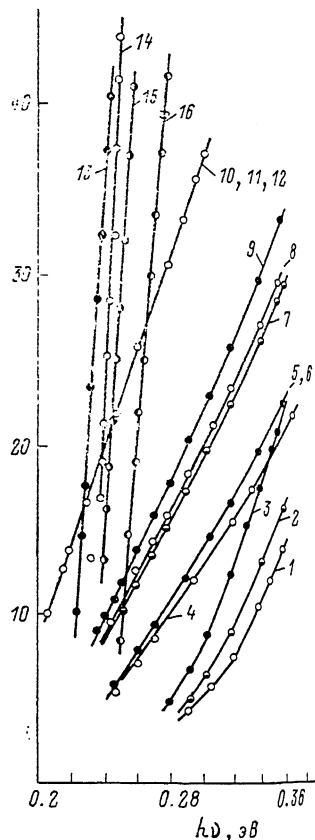


Рис. 3. Спектральное распределение α^2 для образцов $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$.

Обозначения те же, что и на рис. 2.

в) При дальнейшем увеличении содержания железа кривые спектрального распределения коэффициента поглощения сдвигаются в область меньших энергий и слабо изменяются или совсем не изменяются с температурой ($x \approx 0.15$; кривые 10—12).

г) При концентрации Fe в HgSe более $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ наклон кривых поглощения существенно изменяется.

Такое поведение спектрального распределения коэффициента поглощения в твердых растворах $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ можно объяснить, если допустить, что железо в селениде ртути образует донорный уровень, высоколежащий в зоне проводимости. Основанием для такого предположения является рис. 4, где представлена зависимость концентрации свободных носителей от концентрации железа, введенного в матрицу селенида ртути при 77 К. Как следует из рис. 4, с увеличением концентрации железа концентрация свободных носителей растет, и при достижении концентрации железа более $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ концентрация носителей

телей не изменяется, а кривые поглощения для образцов чистого селенида ртути с концентрацией свободных носителей $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (кривая 13) и образцов селенида ртути, легированных железом до концентрации $5.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (кривая 14), практически совпадают. Энергетическое положение кривых при этом составляет 230—235 мэВ.

Если исходить из результатов холловских исследований, представленных на рис. 4, и общепринятой энергетической зонной структуры селенида ртути,

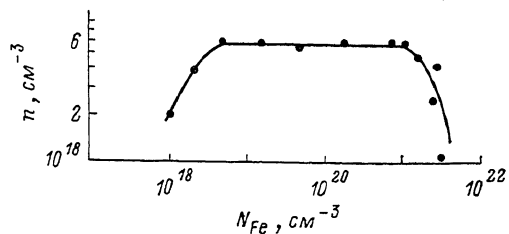


Рис. 4. Зависимость концентрации свободных носителей от концентрации введенного железа в селениде ртути.

то в области концентраций железа до $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ можно наблюдать ситуацию, представленную на рис. 5, а (переходы типа А и В). В области исследованных значений коэффициента поглощения в нашем случае реализуется переход типа А. Переход типа В наблюдается авторами [7] при 10 К в области более высоких коэффициентов поглощения, причем изменение типа перехода сопровождается ступенькой на зависимости $\alpha(h\nu)$. Для нелегированного селенида ртути с ростом концентрации будут наблюдаться переходы, связанные с эффектом Бурштейна—Мосса (рис. 5, а). Легирование селенида ртути железом приводит

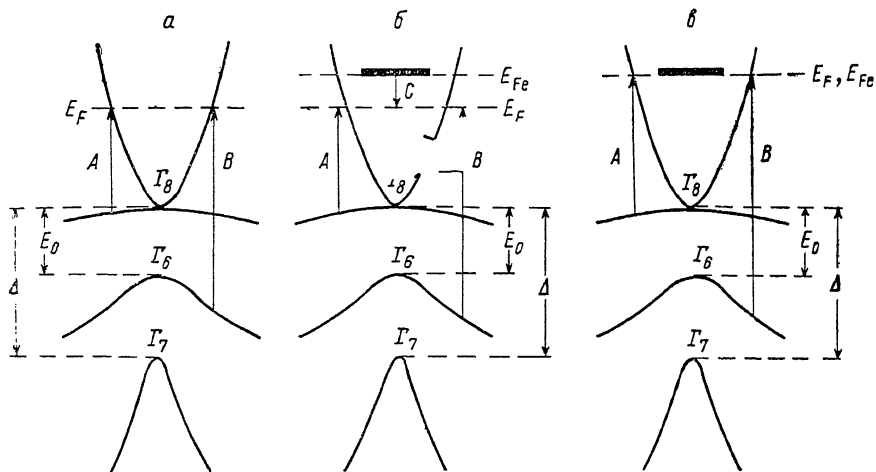


Рис. 5. Схема оптических переходов в селениде ртути, легированном Fe.

а — HgSe; $n \cdot 10^{18}, \text{ см}^{-3}$; б — < 5 , в — ≥ 5 .

к ситуации, представленной на рис. 5, б, т. е. железо создает высоколежащий уровень в зоне, а переходы осуществляются на лежащий ниже уровень Ферми. При достижении концентрации железа $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ этот уровень и резонансный уровень, обусловленный железом, совпадают (рис. 5, в). Значение энергии, при которой реализуется указанное на рис. 5, в состояние, определенное из оптических исследований, представленных на рис. 3, составляет 230—235 мэВ, на что указывалось выше.

Объяснение экспериментальных результатов оптических свойств твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) возможно, если использовать зонную структуру, представленную на рис. 6. Дальнейшее увеличение концентрации Fe в HgSe приводит к образованию твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$, и для состава $x \geq 0.01$ преобладающими становятся переходы типа В (рис. 6, а). Подтверждением такого типа переходов является, во-первых, изменение наклона кривых

поглощения; во-вторых, оценка энергетического смещения для состава $x=0.01$ по сравнению с чистым селенидом ртути составляет порядка 0.06 эВ, что соответствует перекрытию зон в селениде ртути при 300 К [7]. Дальнейшее увеличение состава приводит к движению зоны Γ_6 вверх (рис. 6, б). При этом скорость движения зоны составляет 6—8 мэВ на 1 % состава. Как следует из зависимости $\alpha^2(h\nu)$, стык зон Γ_6 , Γ_8 осуществляется для составов $x=0.15-0.16$ (рис. 6, в). Состав $x=0.2$ соответствует узкозонному полупроводнику с обычным расположением зон (рис. 6, г). В этом случае реализуется переход типа А (рис. 3,

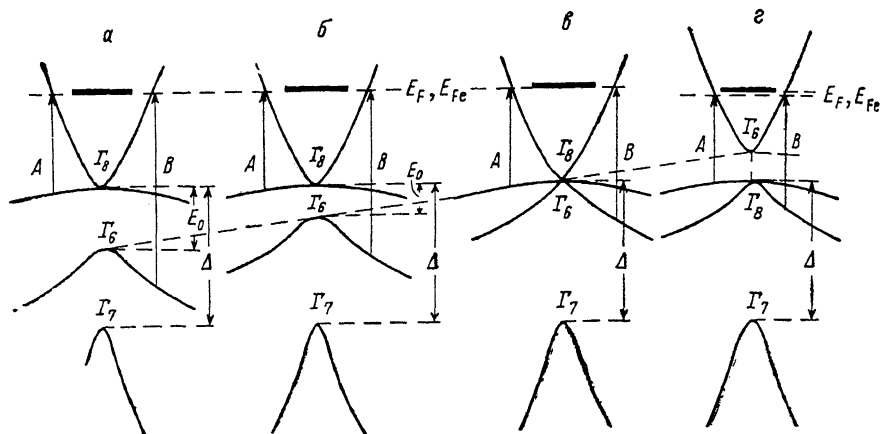


Рис. 6. Предлагаемая зонная структура $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$.

x : а — 0.01, б — 0.1, в — 0.15, г — 0.2.

кривая б), так как наклон кривых коэффициента поглощения для $x > 0.16$ совпадает с наклоном кривых коэффициента поглощения для селенида ртути. Незначительное изменение края коэффициента поглощения с температурой для $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) объясняется тем, что резонансный уровень Fe связан с зоной проводимости.

Из экспериментальных исследований оптических свойств $\text{HgSe} : \text{Fe}$ и твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ следует: 1) резонансный уровень, обусловленный Fe^{2+} , расположен в зоне проводимости при энергии 230—235 мэВ; 2) железо, введенное в матрицу селенида ртути в концентрации менее $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, не оказывает влияния на зонную структуру; 3) состав $x=0.15-0.16$ для $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ является критическим, т. е. при этом составе происходит стык зон Γ_6 и Γ_8 .

Список литературы

- [1] Brandt N., Moshalcow V. V. // Adv. Phys. 1984. V. 33. N 3. P. 193—256.
- [2] Serre H., Bastard G., Rigaux C., Mysielski J., Furdyna J. K. // Lect. Not. Phys. Narrow gap semicond. 1982. P. 321—325.
- [3] Vaziri M., Schwarzkopf D. A., Reifemberger R. // Phys. Cond. Mater. 1985. V. 31. N 6. P. 3811—3816.
- [4] Глузман Н. Г., Сабирзянова Л. Д., Цидильковский И. М., Паранчич Л. Д., Паранчич С. Ю. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 1. С. 94—98.
- [5] Глузман Н. Г., Сабирзянова Л. Д., Цидильковский И. М., Паранчич Л. Д., Паранчич С. Ю. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 11. С. 1994—1998.
- [6] Spitzer W. G., Fan H. Y. // Phys. Rev. 1957. V. 106. N 5. P. 882—890.
- [7] Szuskiewicz N. // Phys. St. Sol. (b). 1979. V. 91. P. 361—369.

Черновицкий государственный университет

Получена 4.05.1988
Принята к печати 10.07.1989