

Оптические и фотоэлектрические свойства кристаллов $Zn_{1-x}Fe_xTe$

© Ю.П. Гнатенко, И.А. Фарина, Р.В. Гамерник*

Институт физики Национальной академии наук Украины,
252650 Киев, Украина

* Львовский государственный университет,
290005 Львов, Украина

(Получена 21 июля 1998 г. Принята к печати 28 июля 1998 г.)

Впервые исследованы оптические и фотоэлектрические свойства новых ван-флековских полумагнитных полупроводников $Zn_{1-x}Fe_xTe$ ($x \leq 0.046$). Показано, что структура длинноволнового края поглощения и спектра фотогальванического тока обусловлена фотоионизационными переходами с участием различных зарядовых состояний Fe (Fe^+ , Fe^{2+} и Fe^{3+}). Определена концентрационная зависимость энергетического положения свободного экситона, а также положения основных уровней ионов Fe^{2+} ($E_v + 0.44$ эВ) и Fe^+ ($E_c - 0.28$ эВ). Отмечено, что предельная растворимость атомов Fe в ZnTe обусловлена образованием кластеров FeTe.

Твердые растворы замещения, одной из компонент которых являются магнитные ионы Fe^{2+} , относятся к ван-флековским полумагнитным полупроводникам (ПМП). В случае полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$ атомы Fe замещают катионные узлы. Следует отметить, что по сравнению с ПМП, где в качестве магнитной компоненты выступают ионы Mn^{2+} , растворимость атомов Fe для указанной выше группы полупроводников значительно меньше. Так, в случае селенидов эта величина составляет около 15%, а для теллуридов не более 5% [1]. Поэтому в настоящее время наиболее исследованными являются кристаллы $Cd_{1-x}Fe_xSe$. Что касается теллуридов, то можно указать лишь несколько работ, посвященных изучению различных физических свойств ПМП $Cd_{1-x}Fe_xTe$ [2–4], наиболее полной среди которых с точки зрения исследования физических свойств является работа [3]. Относительно кристаллов $Zn_{1-x}Fe_xTe$ можно отметить следующее: насколько нам известно, в литературе имеется лишь одна работа, посвященная изучению их магнитных свойств [5].

Цель настоящей работы — получение на основе исследования оптических и фотоэлектрических свойств ПМП $Zn_{1-x}Fe_xTe$ информации об особенностях внедрения атомов Fe в кристаллическую решетку ZnTe, об образовании твердых растворов замещения, о влиянии атомов Fe на энергетическую структуру ZnTe и, прежде всего, о расположении уровней ионов Fe^{2+} и Fe^+ по отношению к энергетическим зонам кристалла.

Исследуемые кристаллы $Zn_{1-x}Fe_xTe$ ($x \leq 0.046$) были выращены методом Бриджмена. Концентрация атомов Fe уточнялась с помощью рентгеновского микроанализатора MS-46.

Исследование оптических спектров проводилось с использованием спектрального комплекса КСВУ-6. Измерения при низких температурах выполнены с помощью системы УТРЕКС, позволяющей стабилизировать температуру с точностью ± 0.01 К.

Измерения фотогальванического тока (ФГТ) проводились с помощью вольтметра–электрометра В7-30. Для таких измерений были использованы образцы в виде плоскопараллельных пластин толщиной $3 \div 5$ мм. Кольцевые

контакты наносились пайкой индием на естественные сколы кристаллов и проверялись на омичность путем измерения вольт-амперных характеристик. Перед измерением ФГТ образцы прогревались до температуры 350 К и медленно (на протяжении 2 ч) охлаждались в темноте в закороченном состоянии. Спектры ФГТ нормировались на одинаковое количество падающих квантов света.

Сведения об энергетической структуре полупроводников и ее изменении в результате образования твердых растворов замещения могут быть получены на основе низкотемпературных измерений экситонных спектров отражения и поглощения в области края собственного поглощения, поскольку такие спектры весьма чувствительны к различным нарушениям кристаллической решетки (разупорядочение, примеси, собственные дефекты).

Результаты исследования экситонных спектров отражения свидетельствуют о наличии коротковолнового смещения энергетического положения характерных полос, что связано с образованием твердых растворов замещения $Zn_{1-x}Fe_xTe$ и ранее наблюдалось для кристаллов $Cd_{1-x}Fe_xTe$ [2]. На рис. 1 представлена зависимость энергетического положения экситонных полос отражения (E_{exc}) $Zn_{1-x}Fe_xTe$ от концентрации Fe (x). Видно, что экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на прямую, которая описывается следующим выражением:

$$E_{exc}(x) = E(0) + 1.0 [\text{эВ}] x, \quad (1)$$

где $E(0)$ определяет положение экситонной полосы отражения специально не легированного ZnTe. Наблюдаемый разброс точек обусловлен неоднородным распределением атомов Fe по слитку кристалла, особенно в области больших концентраций (около 4%), что, по видимому, близко к предельной растворимости Fe в кристаллах ZnTe. Об этом также свидетельствует значительное уширение экситонных полос отражения: при $x = 0.008$ полуширина экситонной полосы увеличивается по сравнению с чистым ZnTe в 2 раза, в то время как для $x = 0.046$ эта величина возрастает более чем

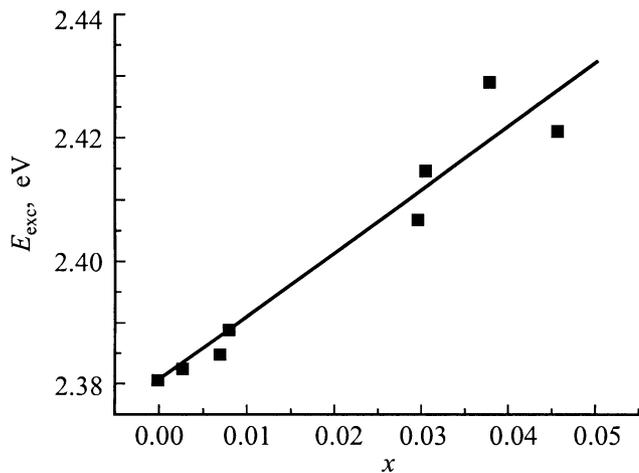


Рис. 1. Зависимость энергетического положения экситонной полосы отражения E_{exc} от концентрации Fe в кристаллах $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ при $T = 4.2\text{ K}$. Прямая описывается выражением (1).

в 4 раза. Такое уширение связано как с неравномерным распределением атомов Fe, так и с образованием кластеров с их участием. Так, для кристаллов с концентрацией $x = 0.046$ методом рентгеновского микрозонда (размером $2 \times 3\text{ мкм}^2$) обнаружены кластерные образования с участием атомов Fe и Te размером $150 \times 50\text{ мкм}^2$. В этих включениях содержание атомов Fe составляло около 30 вес %, что может свидетельствовать о возникновении кластеров типа FeTe. Очевидно, образование кластеров такого типа ограничивает предельную растворимость атомов Fe в теллуридах группы $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$.

На рис. 2 приведены результаты измерений спектров поглощения кристаллов $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ с различной концентрацией Fe при $T = 4.2\text{ K}$. Видно, что наряду с краем поглощения, который в области измеряемых коэффициентов поглощения ($k < 250\text{ см}^{-1}$) смещается в длинноволновую сторону с ростом концентрации атомов Fe, наблюдается также полоса примесного поглощения с максимумом на энергии $E = 1.31\text{ эВ}$. Интенсивность этой полосы увеличивается с ростом концентрации атомов Fe. Ранее [2] аналогичная полоса наблюдалась для кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$. Согласно [6], такая полоса соответствует внутрицентровым переходам между основным, $^5E(^5D)$, и возбужденным, $^3T_1(^3H)$, состояниями ионов Fe^{2+} . Наблюдаемая на длинноволновом крае полосы структура обусловлена электронно-колебательным взаимодействием с участием колебаний различных энергий (частоты 35 и 125 см^{-1}). Следует отметить, что колебания таких частот ранее были обнаружены при исследовании спектров внутрицентрового поглощения ионов Co^{2+} [7] и Mn^{2+} [8] в кристаллах ZnTe. Форма полосы свидетельствует о наличии сильного электронно-колебательного взаимодействия для таких внутрицентровых переходов, а также о расположении возбужденного $^3T_1(^3H)$ -состояния, в отличие от ПМП $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ [2], в запрещенной зоне кристалла.

Наблюдаемое на рис. 2 длинноволновое смещение края поглощения в области измеряемых коэффициентов поглощения, а также проявление его структуры в виде ступенек, интенсивность которых возрастает с ростом концентрации атомов Fe, свидетельствуют о том, что такое поглощение связано с участием ионов Fe. Форма спектров поглощения указывает на возможную его фотоионизационную природу. С целью установления природы наблюдаемого поглощения в работе проведены измерения спектров ФГТ, результаты которых для кристаллов $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ с различной концентрацией атомов Fe представлены на рис. 3. В случае меньшей концентрации ($x = 0.0027$, кривая 1) в спектре ФГТ наблюдаются две интенсивные полосы положительной полярности, расположенные при $E_1 = 1.94\text{ эВ}$ и $E_2 = 1.70\text{ эВ}$. Следует отметить, что полярность ФГТ определялась знаком заряда на передней (освещенной) поверхности исследуемого

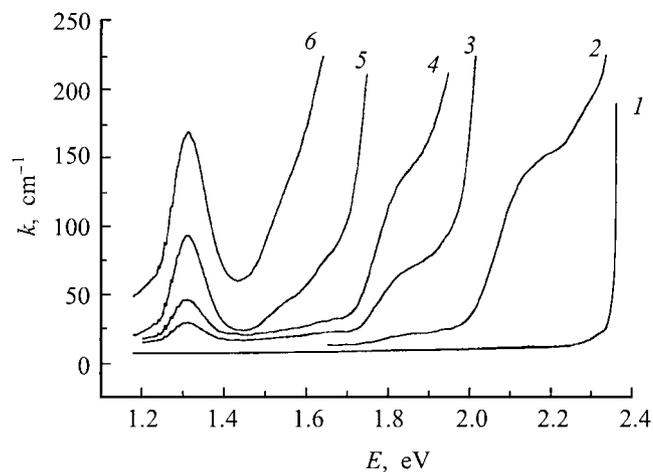


Рис. 2. Спектры оптического поглощения кристаллов $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ при $T = 4.2\text{ K}$. 1–6 соответствуют $x = 0, 0.001, 0.0027, 0.008, 0.030, 0.046$.

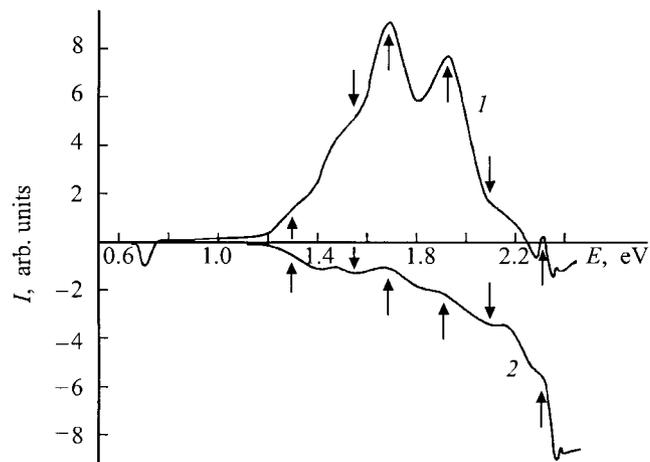
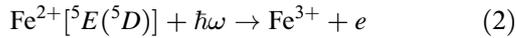
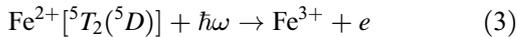


Рис. 3. Спектры фотогальванического тока (I) кристаллов $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ при $T = 77\text{ K}$. 1, 2 соответствуют $x = 0.0027$ и 0.008.

образца, и являлась противоположной знаку возбуждаемых носителей. Поэтому следует полагать, что более коротковолновая полоса ФГТ соответствует фотоионизационному переходу с основного ${}^5E({}^5D)$ -состояния иона Fe^{2+} в зону проводимости. Такое утверждение достаточно хорошо согласуется с расположением уровней таких ионов в полупроводниках группы $A^{II}B^{VI}$ в рамках схемы расположения энергетических зон различных кристаллов относительно уровня вакуума [9]. Действительно, в такой схеме положение валентных зон для кристаллов CdTe и ZnTe совпадает. Поэтому разность в положении основного состояния иона Fe^{2+} относительно зоны проводимости должна приблизительно соответствовать разности ширины запрещенных зон кристаллов CdTe и ZnTe. Поскольку для кристаллов $Cd_{1-x}Fe_xTe$ энергия донорной фотоионизации ионов Fe^{2+} составляет 1.08 эВ, полученное в данной работе значение для кристаллов $Zn_{1-x}Fe_xTe$ ($E_1 = 1.94$ эВ) достаточно хорошо согласуется со значением, ожидаемым согласно упомянутой схеме. Поэтому полосу положительной полярности с энергией $E_1 = 1.94$ эВ можно приписать следующему фотоионизационному переходу:

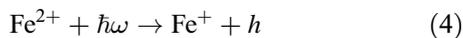


с $\hbar\omega = 1.94$ эВ. Следовательно, основной уровень Fe^{2+} расположен в запрещенной зоне кристалла ZnTe при $E_v + 0.44$ эВ. Полоса ФГТ с энергией $E_2 = 1.70$ эВ может соответствовать фотоионизационному переходу с возбужденного ${}^5T_2({}^5D)$ -состояния, что согласуется с энергетическим положением такого уровня относительно основного ${}^5E({}^5D)$ -состояния. Так, для кристаллов CdTe:Fe эта величина составляет ~ 0.25 эВ [10], т.е. имеет место следующий фотоионизационный переход:



с $\hbar\omega = 1.70$ эВ. Следует отметить, что заселенность возбужденного ${}^5T_2({}^5D)$ -состояния есть результат акцепторной фотоионизации ионов Fe^{3+} с переводом их в данное возбужденное состояние, что подтверждается наблюдением в спектре ФГТ полосы отрицательной полярности с энергией $E_3 = 0.7$ эВ.

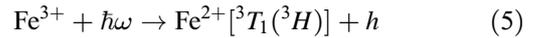
На коротковолновом крыле полосы с энергией $E_1 = 1.94$ эВ наблюдается особенность в области 2.10 эВ в виде перегиба, которая, как показывают результаты измерения спектра ФГТ для кристаллов $Zn_{1-x}Fe_xTe$ ($x = 0.008$), очевидно, связана с проявлением полосы отрицательной полярности (на рис. 3 положение такой полосы отмечено стрелкой). Возникновение этой полосы может быть обусловлено фотоионизационными переходами такого типа:



с $\hbar\omega = 2.10$ эВ. Наличие зарядовых состояний Fe^{3+} и Fe^+ в кристаллах ZnTe ранее было обнаружено в спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)

этих кристаллов [11]. В случае Fe^+ сигнал ЭПР был фоточувствительным и наблюдалось его усиление при энергии 2.25 эВ. Таким образом, полученная нами энергия акцепторной фотоионизации ионов Fe^{2+} согласуется с результатами работы [11] и указывает на то, что уровень Fe^+ в кристаллах ZnTe расположен при $E_c - 0.28$ эВ. Аппроксимация расположения данного уровня в других кристаллах группы $A^{II}B^{VI}$, проведенная с использованием схемы расположения их энергетических зон по отношению к уровню вакуума [9], свидетельствует, что для всех остальных кристаллов данной группы уровень Fe^+ находится в резонансе с зоной проводимости. Следует полагать, что именно по этой причине уровень ионов Fe^+ до сих пор не обнаружен в запрещенной зоне других кристаллов группы $A^{II}B^{VI}$.

На длинноволновом крыле полосы с энергией 1.70 эВ также проявляются две особенности в виде перегибов, одна из которых при энергии 1.57 эВ может быть обусловлена акцепторной фотоионизацией ионов Fe^{3+} с переводом их в зарядовое состояние Fe^{2+} , находящееся в возбужденном ${}^3T_1({}^3H)$ -состоянии, т.е.



с $\hbar\omega = 1.57$ эВ. Проявление другой особенности в области 1.3 эВ связано с деформацией спектра ФГТ вследствие наличия в этой области достаточно интенсивной полосы внутрицентрового поглощения ионов Fe^{2+} .

В наиболее коротковолновой области спектра ФГТ для $x = 0.0027$ видна полоса положительной полярности с энергией 2.32 эВ, а также полоса отрицательной полярности с энергией 2.36 эВ. Первая полоса обусловлена фотоионизацией однократно заряженной вакансии цинка, т.е. переходом с акцепторного уровня $E_v + 0.05$ эВ в зону проводимости, а вторая — диссоциацией экситонов. Наблюдаемый участок спектра ФГТ, расположенный с коротковолновой стороны от экситонной полосы, связан с зона-зонными переходами.

Измерения спектра ФГТ, проведенные для кристаллов $Zn_{1-x}Fe_xTe$ с более высокой концентрацией Fe (рис. 3, кривая 2), обнаруживают аналогичную структуру, т.е. наблюдаются полосы положительной и отрицательной полярности при соответствующих значениях энергии, что отмечено на кривой 2 стрелками. Различие спектров для $Zn_{1-x}Fe_xTe$ с разной концентрацией Fe состоит в том, что в области 1.2 ÷ 2.2 эВ в случае меньшей концентрации наблюдается электронный тип проводимости, в то время как при большей концентрации атомов Fe имеет место дырочный тип проводимости во всей исследуемой области спектра, а также некоторое смещение экситонной линии в коротковолновую сторону. Наблюдаемая дырочная проводимость кристаллов $Zn_{1-x}Fe_xTe$ ($x = 0.008$) в широкой спектральной области прежде всего вызвана сильной (по сравнению с примесной проводимостью электронного типа) дырочной проводимостью в области зона-зонных переходов. Это связано с тем, что при большей концентрации атомов Fe ($x = 0.008$), вследствие замещения примесными

атомами вакансий Zn, сильно уменьшается количество однократно заряженных вакансий Zn, определяющих электронную проводимость кристаллов ZnTe в области зона-зонных переходов. Наряду с этим, при увеличении концентрации атомов Fe, по-видимому, примесные центры Fe^{2+} начинают эффективно захватывать свободные электроны, что способствует увеличению количества ионов Fe^+ . Ранее аналогичное явление наблюдалось нами для кристаллов ZnTe, легированных Cr [12].

Таким образом, анализ спектров ФГТ показывает, что наблюдаемое длинноволновое смещение края поглощения кристаллов $Zn_{1-x}Fe_xTe$ в области относительно небольших коэффициентов поглощения ($k < 250 \text{ см}^{-1}$), а также проявление его структуры в виде ступенек связано с фотоионизационными процессами, в которых принимают участие различные зарядовые состояния ионов Fe (Fe^+ , Fe^{2+} и Fe^{3+}). При этом в случае ионов Fe^{2+} наблюдаются фотоионизационные переходы с участием как основного, так и возбужденных состояний примесных ионов. Определены энергетические положения уровней ионов Fe^+ и Fe^{2+} в запрещенной зоне кристаллов $Zn_{1-x}Fe_xTe$.

Список литературы

- [1] A. Mucielski. Acta Phys. Polon., **A 73**, 839 (1988).
- [2] Ю.П. Гнатенко, И.А. Фарина, Р.В. Гамерник, А.С. Крочук, П.И. Бабий. ФТП, **27**, 1639 (1993).
- [3] C. Testelin, A. Mauger, C. Rigaux, M. Gnilot, A. Mucielski. Sol. St. Commun., **71**, 923 (1989).
- [4] A. Saren, V.A. Orlovski, S. Kuzminski. Acta Phys. Polon., **A 79**, 183 (1991).
- [5] В.Г. Абрамишвили, А.В. Комаров, С.М. Рябченко, В.И. Погорельий. ФТП, **23**, 575 (1989).
- [6] Б.М. Вул, В.С. Иванов, В.А. Рукавишников и др. ФТП, **6**, 1264 (1972).
- [7] Ю.П. Гнатенко, А.И. Жмурко, И.А. Фарина. УФЖ, **33**, 24 (1988).
- [8] Ю.П. Гнатенко, А.И. Жмурко. УФЖ, **30**, 843 (1985).
- [9] Ю.П. Гнатенко. Автореф. докт. дис. (Киев, ИФ НАН Украины, 1992).
- [10] G.A. Slack, F.S. Ham, R.M. Chrenko. Phys. Rev., **152**, 376 (1966).
- [11] T.L. Estle, W.C. Holton. Phys. Rev., **150**, 159 (1966).
- [12] В.С. Блажков, Р.В. Гамерник, Ю.П. Гнатенко, А.С. Крочук, Е.В. Смишко. УФЖ, **33**, 714 (1988).

Редактор Л.В. Шаронова

Optical and photoelectric properties of $Zn_{1-x}Fe_xTe$ crystals

Yu.P. Gnatenko, I.A. Faryna, R.V. Gamernyk*

Institute of Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
252650 Kiev, Ukraine
*L'vov State University,
290005 L'vov, Ukraine

Abstract Investigations were made for the first time of both optical (4.2 K) and photoelectric (77 K) properties of a new Van Vleck semimagnetic semiconductors $Zn_{1-x}Fe_xTe$ ($x \leq 0.0046$). It was shown, that the structure of longwave edge absorption as well as the spectra of photogalvanic current are determined by photoionization transitions with participation of different charge states of Fe atoms (Fe^+ , Fe^{2+} and Fe^{3+}). Found were the impurity-concentration dependence of the energy position of a free exciton and the positions of the ground states of Fe^{2+} ($E_v + 0.44 \text{ eV}$) and Fe^+ ($E_c - 0.28 \text{ eV}$) ions. It has been noted, that the solubility of iron in ZnTe crystals is limited by formation of FeTe clusters.

Fax: 380 (44) 265 30 22 (Gnatenko)

E-mail: gnatenko@iop.kiev.ua (Gnatenko)