

ВЛИЯНИЕ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ВАКАНСИЙ НА ПОВЕДЕНИЕ ПОТОЛКА ВАЛЕНТНОЙ ЗОНЫ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $(\text{In}_2\text{Te}_3)_x - (\text{HgTe})_{1-x}$

Домашевская Э. П., Неврюева Е. Н., Грушка Г. Г.,
Говалешко Н. П., Баев А. С., Терехов В. А.

Совместно методами ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) получены композиционные зависимости энергетического положения потолка валентной зоны $E_v(x)$ и главного максимума спектра валентных $5p$ -электронов теллура в твердых растворах $(\text{In}_2\text{Te}_3)_x - (\text{HgTe})_{1-x}$.

Установлено, что в этой системе в области $x < 0.1$ наблюдается резкий сдвиг в положении особых точек, в том числе и E_v , в сторону больших энергий связи. Подобное поведение $E_v(x)$ объясняется влиянием d -электронов ртути и стехиометрических вакансий. Наличие последних позволяет объяснить различный характер поведения $E_v(x)$ в системах $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ и $(\text{In}_2\text{Te}_3)_x - (\text{HgTe})_{1-x}$.

Введение. В настоящей работе приводятся результаты исследования электронного строения валентной зоны (ВЗ) твердых растворов $(\text{In}_2\text{Te}_3)_x - (\text{HgTe})_{1-x}$ методами УМРЭС и РФЭС.

В твердых растворах $(\text{In}_2\text{Te}_3)_x - (\text{HgTe})_{1-x}$ переход от бесщелевого состояния в халькогениде ртути ($\Delta E_g = 0$, где ΔE_g — ширина запрещенной зоны) к обычному $\Delta E_g > 0$ имеет место при $x < 0.1$ [1]. Согласно существующим представлениям [2], механизм этого перехода связан с движением уровня Γ_6 , соответствующего дну зоны проводимости, под действием релятивистских поправок к энергии. Однако проведенные исследования системы твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ [3], имеющей также переход в бесщелевое состояние при $x \leq 0.17$, показали, что в области перехода наблюдается монотонный подъем потолка валентной зоны порядка одного электроновольта. Этот подъем обусловлен явлением $d-p$ -резонанса [4] и обеспечивает более чем на половину захлопывание запрещенной зоны в области $x \leq 0.17$.

Твердые растворы $(\text{In}_2\text{Te}_3)_x - (\text{HgTe})_{1-x}$ интересны еще и потому, что в отличие от $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ они образуют тетраэдрические структуры с переменным числом стехиометрических вакансий (СВ). Наличие СВ в кристаллической структуре соединений $\text{A}_2^{\text{II}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ и твердых растворов на их основе обуславливает ряд кристаллохимических особенностей этих материалов, например: искажение локальных межатомных расстояний и углов связи в результате сжатия СВ со стороны анионов [5]. Ввиду этого стехиометрические вакансии могут повлиять на характер взаимодействия $\text{Hg}5d - \text{Te}5p$, определяющего, как было показано в [3], поведение $E_v(x)$ в твердых растворах на основе халькогенида ртути.

Цель настоящей работы — исследование влияния стехиометрических вакансий на поведение потолка валентной зоны в твердых растворах $(\text{In}_2\text{Te}_3)_x - (\text{HgTe})_{1-x}$ в связи с переходом бесщелевой полупроводник — обычный полупроводник (БП — ОП), реализующимся в них при $x < 0.1$.

Исследования проводили на монокристаллических образцах, синтезированных методом горизонтальной зонной плавки. В области перехода БП—ОП исследовали составы через 1—2 мол %.

Информацию об энергетическом спектре валентных электронов, в частности композиционной зависимости $E_v(x)$, получали из рентгеновских эмиссионных спектров теллура (TeN_{45}) и рентгеноэлектронных спектров валентной зоны и остовных уровней. В соответствии с дипольными правилами отбора первые отражают распределение парциальной плотности $5p$ -электронов теллура; вторые дают полную плотность состояний. Методом РФЭС измерялись также энергии связи $4d$ -остовных уровней теллура, необходимые для совмещения спектров УМРЭС и РФЭС в единой шкале энергий связи.

TeN_{45} — рентгеновские эмиссионные спектры, возникающие при переходах электронов из ВЗ на вакансии остовных $4d$ -уровней, регистрировались на рентгеновском спектрометре-монокроматоре РСМ-500, предназначенном для исследования эмиссионных спектров в ультрамягкой области длин волн [6]. TeN_{45} -спектры были получены первичным методом возбуждения при режиме работы рентгеновской трубки 3 кВ × 1 мА. Регистрация излучения проводилась с помощью ВЭУ с фотокатодом LiF. В качестве диспергирующего устройства использовалась вогнутая сферическая решетка типа «Эшелет» с радиусом $R=2$ м и числом штрихов 600 штр/мм. Точность регистрации максимумов в ультрамягком рентгеновском спектре составляла 0.2 эВ.

Спектры РФЭС были измерены на электронном спектрометре НР-5950 А. Так как сечение фотоионизации максимально для d -электронов [7], то на этих спектрах они дают наиболее интенсивные максимумы, что позволяет легко измерять их энергии связи. Положение максимумов регистрировалось с точностью до 0.1 эВ.

Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментальных исследований системы твердых растворов $(In_2Te_3)_x-(HgTe)_{1-x}$ представлены на рис. 1, 2 и в таблице.

На рис. 1 приведены TeN_{45} - и рентгеноэлектронные спектры твердых растворов, совмещенные в шкале энергий связи. За нулевую точку отсчета принималось значение энергии связи $4d$ -уровня теллура, значения которого приводятся в таблице. Здесь же, в таблице, приведены энергии связи $In4d$ -, $Hg5d$ -уровней, представляющих большой интерес к обсуждаемой проблеме.

На рис. 1, кроме данных относительно твердых растворов, приводятся также спектры исходных соединений $HgTe$ и In_2Te_3 . При этом следует отметить, что результаты, полученные нами для халькогенида ртути, хорошо согласуются с данными теоретических расчетов и экспериментальных исследований [8, 9]. Спектры соединения In_2Te_3 исследовались впервые. Поэтому кратко остановимся на его особенностях. Как видно из рисунка, TeN_{45} -спектр In_2Te_3 имеет достаточно простую структуру: интенсивный максимум B и структуры

Энергии связи остовных уровней в системе твердых растворов $(In_2Te_3)_x-(HgTe)_{1-x}$

x , мол%	$Te, 4d_{5/2} - 4d_{3/2},$ эВ	$Te\ so,$ эВ	$In\ 4d,$ эВ	$Hg\ 5d_{5/2} - 5d_{3/2},$ эВ	$Hg\ so,$ эВ	$Te\ 5p,$ эВ
0	42.2—40.9	1.23	—	8.3—10.4	2.0	2.9
0.01	42.1—40.9	1.3	—	8.8—10.6	1.8	2.9
0.02	42.1—40.6	1.5	18.8	8.7—10.4	1.7	2.9
0.04	42.3—40.7	1.6	18.7	8.6—10.3	1.7	2.7
0.06	42.2—40.7	1.5	18.6	8.8—10.4	1.6	2.7
0.08	41.8—40.4	1.4	18.3	8.6—10.3	1.7	2.5
0.01	42.0—40.7	1.3	18.6	8.9—10.6	1.7	2.6
0.375	41.6—40.6	1.3	18.2	8.5—10.0	1.5	2.6
0.75	41.9—40.5	1.4	18.2	8.5—10.2	1.7	2.6
1	42.0—40.7	1.3	18.4	—	—	2.5

C и *D* в низкоэнергетической части УМРЭС спектра. Поскольку In_2Te_3 , так же как халькогенид ртути, имеет структуру сфалерита, то его $\text{Te}N_{45}$ -спектр качественно подобен УМРЭС спектру халькогенида ртути.

Наплыв *B'* со стороны высокоэнергетической части спектра обусловлен наложением на $\text{Te}N_5$ -спектр более слабого $\text{Te}N_4$ -спектра, сдвинутого в сторону меньших энергий связи на величину спин-орбитального расщепления $\text{Te}4d$ -уровня (см. таблицу) и соответствует главному максимуму $\text{Te}N_4$ -спектра. Это обстоятельство затрудняет точную оценку положения потолка валентной зоны в твердых растворах, определяемого посредством линейной экстраполяции высокоэнергетического края спектра, и отчасти маскирует его сдвиг. Поэтому $E_g(x)$ получали аналогичным способом по рентгеноэлектронным спектрам. Полученные таким образом композиционные зависимости $E_g(x)$ приведены на

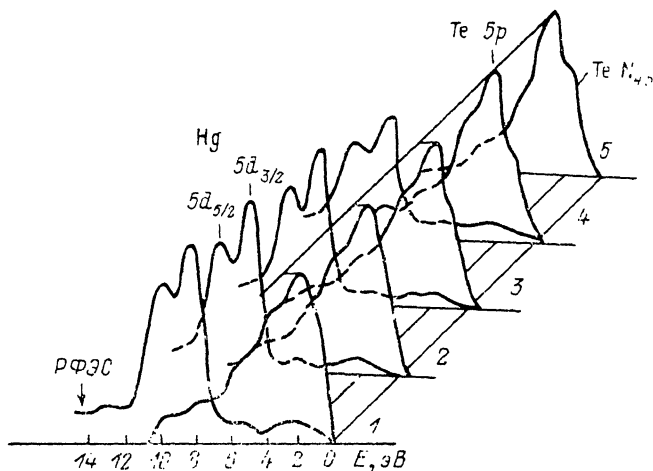


Рис. 1. Совмещенные в единой энергетической шкале УМРЭС и РФЭС спектры твердых растворов $(\text{In}_2\text{Te}_3)_x-(\text{HgTe})_{1-x}$ и их исходных соединений.

x : 1 — 0, 2 — 0.02, 3 — 0.06, 4 — 0.08, 5 — 1.

рис. 2. На этом же рис. 2 представлены композиционные зависимости энергетического положения главного максимума плотности $5p$ -состояний теллура, полученные независимым способом по УМРЭС и РФЭС спектрам. Обращает на себя внимание хорошая корреляция полученных результатов.

Как видно из рис. 2, общий сдвиг $E_g(x)$ при переходе от In_2Te_3 к халькогениду ртути составляет порядка 0.5 эВ. Причем для $x < 0.1$ уменьшение энергии связи потолка валентной зоны носит примерно линейный характер, что приводит к резкому подъему потолка валентной зоны и, следовательно, способствует более быстрому захлопыванию ΔE_g . Для области составов $x \geq 0.1$ $E_g(x)$ практически не изменяется.

По-видимому, механизм подъема потолка валентной зоны в области составов $x < 0.1$, так же как в $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, связан с явлением взаимодействия $\text{Hg}5d-\text{Te}5p$. Однако изменение энергетического положения $5p$ -состояний, формирующих потолок валентной зоны в системе твердых растворов $(\text{In}_2\text{Te}_3)_x-(\text{HgTe})_{1-x}$, происходит более резко по сравнению с ранее исследованной системой $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. Кроме того, переход БП—ОП в системе $(\text{In}_2\text{Te}_3)_x-(\text{HgTe})_{1-x}$ наступает быстрее и при меньшем содержании ртути. В связи с этим возникает вопрос о причине такого различия в скорости изменения с составом твердого раствора ширины запрещенной зоны и положения $E_g(x)$ в системах $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ и $(\text{In}_2\text{Te}_3)_x-(\text{HgTe})_{1-x}$.

Согласно модели $d\rho$ -резонанса [4], энергетический сдвиг потолка валентной зоны ΔE_{dp} в общем случае определяется выражением

$$\Delta E_{dp} = E_g - E_k = \sum_d \frac{|H_{dp}|^2}{E_g - E_d}, \quad (1)$$

где E_k — энергетическое положение потолка валентной зоны без учета d - p -взаимодействия; E_d — энергетическое положение d -электронов; H_{dp} — матричный элемент взаимодействия, определяющийся, согласно [4], выражением

$$H_{dp} = \int \varphi_a^* \hat{H} \varphi_p d\tau, \quad (2)$$

где φ_a — волновая функция d -подобных состояний; φ_p — волновая функция p -состояний халькогена. В соответствии с формулой (1) смещение ΔE_{dp} направлено в сторону зоны проводимости и его величина зависит от пространственного и энергетического перекрытия волновых d - и p -подобных состояний. Следовательно, это смещение будет способствовать захлопыванию запрещенной зоны в твердых растворах на основе халькогенида ртути [3].

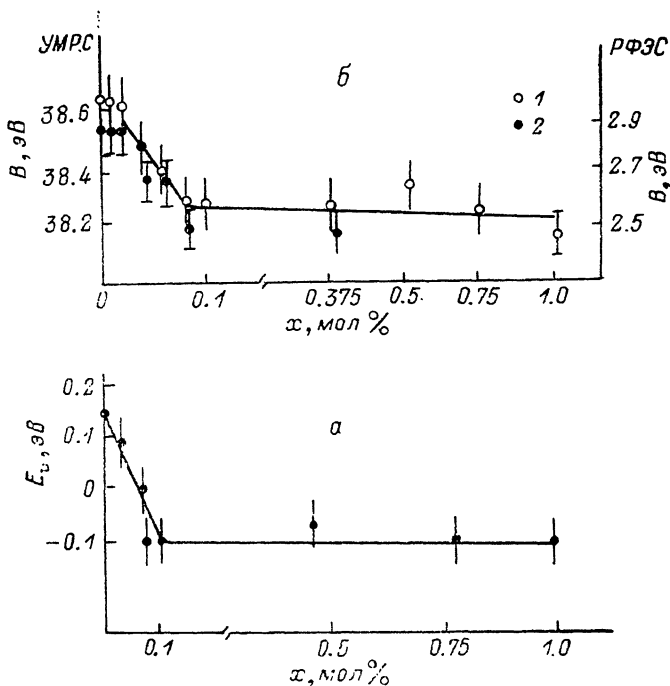


Рис. 2. Композиционная зависимость энергетического положения потолка валентной зоны E_v по данным РФЭС (а) и максимума спектра плотности $5p$ -валентных электронов теллура по данным УМРЭС (1) и РФЭС (2) (б).

В случае твердых растворов $(\text{In}_2\text{Te}_3)_x - (\text{HgTe})_{1-x}$ сдвиг потолка валентной зоны E_{dp} , обусловленный взаимодействием $\text{Hg}5d - \text{Te}5p$, будет уже определяться суммой

$$\Delta E_{dp} = \sum_d \frac{N_2 \left| \int \varphi_{AII_d}^* \hat{H} \varphi_{BVI_p} d\tau \right|^2}{E_v - E_{AII_d}} + \sum_d \frac{N_3 \left| \int \varphi_{AIII_d}^* \hat{H} \varphi_{BVI_p} d\tau \right|^2}{E_v - E_{AIII_d}}, \quad (3)$$

где N_3 , N_2 — концентрация катионов A^{III} и A^{II} соответственно. При этом $N_2 + N_3 = N_k - N_{св}$, N_k — концентрация катионных позиций, а $N_{св}$ — число стехиометрических вакансий.

Оценим вклад каждого члена в отдельности. Вклад второго члена существенно мал, так как волновая функция d -состояний элементов третьей группы намного сильнее локализована, чем волновая функция d -состояний элементов второй группы. Это приводит к малости его матричного элемента. Во-вторых, d -состояния атомов индия сильно удалены от p -состояний халькогена (см. таблицу), что в силу формулы (1) также существенно уменьшает вклад этого члена в ΔE_{dp} . Поэтому величина сдвига ΔE_{dp} будет определяться первым чле-

ном выражения (3), учитывающего взаимодействие $5d$ -электронов ртути и $5p$ -состояний теллура (случай $Cd_xHg_{1-x}Te$).

Однако при переходе к твердым растворам с дефектной компонентой вклад этого члена будет уменьшаться по двум причинам. Во-первых, просто за счет уменьшения концентрации атомов ртути. Во-вторых, за счет увеличения меж-атомного расстояния ртуть—теллур, в результате влияния стехиометрических вакансий. По этой причине с ростом концентрации СВ будет уменьшаться перекрытие локализованных волновых $d-p$ -функций халькогена и, следовательно, величина соответствующего матричного элемента H_{dp} .

Таким образом, в твердых растворах $(In_2Te_3)_x-(HgTe)_{1-x}$ с ростом содержания дефектной компоненты действуют два механизма, уменьшающих подъем потолка валентной зоны, в то время как в $Cd_xHg_{1-x}Te$ только один: уменьшения содержания ртути.

Выводы. На основании проведенных УМРЭС и РФЭС исследований получена зависимость $E_g(x)$, с этих позиций предложен дополнительный механизм, влияющий на характер композиционного заклопывания запрещенной зоны в твердых растворах $(In_2Te_3)_x-(HgTe)_{1-x}$, обусловленный влиянием стехиометрических вакансий. Установлено, что появление и рост концентрации СВ в исследуемых твердых растворах увеличивают скорость открывания запрещенной зоны за счет уменьшения вклада взаимодействия $Hg5d-Te5p$.

Список литературы

- [1] Wricht D. A. // Brit. J. Appl. Phys. 1962. V. 16. P. 939—942.
- [2] Грушка З. М. // Автореф. канд. дис. Черновцы, 1987.
- [3] Терехов В. А., Кашкаров В. М., Тетерин Ю. А. и др. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 9. С. 1658—1661.
- [4] Domashevskaya E. P., Terekhov V. A. // St. Sol. (b). 1981. V. 105. N 1. P. 121—127.
- [5] Mikkelse M. F., Boyce I. C. // Phys. Rev. (b). 1981. V. 24. N 10. P. 5999—6009.
- [6] Зимкина Т. М., Фомичев В. А. Ультратонкая рентгеновская спектроскопия. Л., 1971. 132 с.
- [7] Немошкаленко В. В., Алешин А. Г. Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Киев, 1977. 376 с.
- [8] Ley L., Polak R. A., Mcfeely F. R. // Phys. Rev. (b). 1974. V. 9. N 2. P. 600—621.
- [9] Shevchik N. J., Tejada J., Cardona M. // Phys. Rev. (b). 1974. V. 9. N 6. P. 2627—2640.

Воронежский государственный университет
им. Ленинского Комсомола

Получена 8.10.1990
Принята к печати 18.01.1991