

Трансформація електронних енергетичних зон твердих розчинів CdMnTe

Р.Ю. Петрусь¹, Г.А. Ільчук¹, В.М. Склярчук², А.І. Кашуба^{1,3}, І.В. Семків¹, Е.О. Зміївська¹

¹ Національний університет "Львівська політехніка", вул. Ст. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

² Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, вул. Коцюбинського, 2, 58012 Чернівці, Україна

³ Львівський національний університет ім. І. Франка, вул. Тарнавського, 107, 79005 Львів, Україна

(Одержано 17.07.2018, у відредагованій формі – 07.12.2018, опубліковано online 18.12.2018)

В роботі наведено результати експериментальних досліджень структурних особливостей монокристалів твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x = 0.032; 0.12; 0.31$). Встановлено характер поведінки структурних параметрів кристалічної ґратки від вмісту компоненти мангану. В рамках теорії функціоналу щільності приведено розрахунки електронних енергетичних діаграм та щільності станів монокристалічних твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x = 0.125; 0.25; 0.375; 0.5$). Встановлено залежність ширини забороненої зони від вмісту мангану у твердому розчині. Ідентифіковано природу зони провідності та валентної зони. Виявлено значну дисперсію електронного енергетичного спектру. Як наслідок, проаналізовано динаміку зміни провідності електронів та дірок.

Ключові слова: Електронна енергетична діаграма, Щільність станів, Твердий розчин.

DOI: [10.21272/jnep.10\(6\).06042](https://doi.org/10.21272/jnep.10(6).06042)

PACS numbers: 71.15.Mb, 71.20. – b

1. ВСТУП

Відомо, що обмежений ряд твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ (далі CdMnTe) ($x \leq 0.77$) зі структурою типу сфалериту утворюються з бінарних фаз сполук CdTe і MnTe [1]. Механізм утворення твердого розчину CdMnTe полягає у взаємному заміщенні атомів у підґратці металу ($Mn \rightarrow Cd$), тоді як мольна частка атомів у підґратці халькогену (Te) не змінюється. Параметр x вказує яка частка атомів Cd заміщено атомами Mn.

Як результат, властивості таких твердих розчинів є подібними до базових сполук з яких вони утворюються, в особливій мірі до кадмію телуриду CdTe, а їх фізичні характеристики набувають проміжних значень порівняно з бінарними сполуками CdTe та MnTe. Зокрема, CdMnTe у всьому діапазоні вмісту Mn ($x = 0.00-0.77$) успадковує "батьківську" структуру цинкової обманки CdTe. Стала кристалічної решітки твердого розчину CdMnTe змінюється лінійно зі зміною складу твердого розчину і може бути розрахована за законом Вегарда (1) лінійним інтерполюванням між значеннями сталих решітки відповідних бінарних напівпровідників [2].

$$\alpha_{CdMnTe} = (1-x) \cdot \alpha_{CdTe} + x \cdot \alpha_{MnTe} \quad (1)$$

Важливою особливістю твердого розчину CdMnTe, є можливість змінювати його ширину забороненої зони зміною у ньому відносного вмісту мангану. Залежність ширини забороненої зони CdMnTe від вмісту мангану можна описати лінійною залежністю [3].

$$E_g = 1.47 + 1.45 \cdot x \quad (2)$$

Тобто, збільшення вмісту Mn приводить до зростання значення E_g . Дослідження спектральних залежностей коефіцієнта поглинання кристалів CdMnTe з $0 \leq x \leq 0.5$ показали, що край фундаментального оптичного поглинання зміщується в сторо-

ну вищих енергій в залежності від збільшення вмісту Mn [4], що спричинено збільшенням значення ширини забороненої зони кристалів від вмісту мангану. А підвищення температури кристалу призводить до зміщення краю фундаментального оптичного поглинання в сторону нижчих енергій.

Перелічені властивості CdMnTe забезпечують актуальність подальших досліджень впливу вмісту компоненти Mn на оптичні, енергетичні, сенсорні та механічні властивості. Саме тому, метою роботи є теоретичні дослідження трансформації енергетичних зон твердого розчину заміщення CdMnTe.

2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Синтез та структурні дослідження

Вирощування монокристалів твердих розчинів CdMnTe для вмісту компоненти Mn $x = 0.032; 0.12$ та 0.31 проводили методом спрямованої кристалізації розплаву (вертикальний метод Бріджмена), згідно методики описаної в роботах [1, 5]. Для запобігання взаємодії розплаву зі стінками та зменшення числа початкових центрів кристалізації використовували кварцові ампули з відтягнутим у формі конуса дном та графітizzatoю внутрішньою поверхнею.

Параметри кристалічної структури монокристалічних зразків вивчали за допомогою методів рентгенівської дифракції. Для цього подрібнені зразки, за допомогою рентген-аморфного клею, наносили рівномірним шаром на плівку для рентгенівських експериментів та фіксували другою плівкою у кюветі.

Дослідження проводили на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гіньє. Параметри експерименту: $CuK\alpha_1$ – випромінювання; зігнутий Ge-монокроматор (111) типу Іоганна; $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів 2θ $15.000 \leq 2\theta \leq 100.905$ з кроком 0.015; параметри роботи рентгенівської трубки – $U = 40$ кВ, $I = 37$ мА. Обробку масивів експериментальних даних інтенсивностей та кутів відбивання від досліджуваних зразків, розраху-

нок теоретичних дифрактограм відомих фаз, рентгівський фазовий аналіз та індексування параметрів елементарних комірок проводили за допомогою пакету програм STOE WinXPOW та PowderCell.

2.2 Методика оптичних досліджень

Відпрацьовано методику сколювання на повітрі зі зливків тонких (50-100 мкм) пластин CdMnTe з дзеркально гладкими поверхнями для оптичних досліджень.

Спектральні залежності оптичного поглинання монокристалічних твердих розчинів сполук CdMnTe в діапазоні від 300 до 1100 нм отримано з використанням спектрофотометра AvaSpec-2048.

Для визначення значення ширини забороненої зони побудовано залежність коефіцієнта оптичного поглинання згідно класичної формули для прямозонних напівпровідників:

$$\alpha = \alpha_0(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3)$$

Виконано лінійну апроксимацію отриманої кривої поглинання у координатах Тауца – $(\alpha \cdot h\nu)^2$ від $h\nu$ до перетину з віссю енергій та визначено ширину забороненої зони.

2.3 Моделі і методика розрахунків

Розрахунки енергетичних властивостей монокристалічних зразків CdMnTe проводили в рамках теорії функціоналу щільності (DFT). Структурні параметри компонент було взято з літературних джерел (CdTe – цинкової обманки ($F43m$) та MnTe – $R\bar{6}3/mmc$).

Для опису обміннокореляційних властивостей кристалів використано наближення узагальненої градієнтної апроксимації GGA (в параметризації Пердю, Бурке і Ернцгергофа (PBE)). Електронні енергії та щільності станів визначено з рівняння Кона-Шема. Для опису іонних потенціалів використано ультратріанжальні псевдо потенціали Вандербілта. Для кореляційного потенціалу застосовано формулу Кепперлі-Алдера та вираз Гелл-Мана-Бракнера у границі високої густини. Розподіл зарядової густини обчислювали методом спеціальних точок із залученням техніки демпфування заряду [6, 7].

Для розрахунків використано енергію обрізання плоских хвиль $E_{\text{cut-off}} = 280$ еВ. Збіжність загальної енергії становила близько $5 \cdot 10^{-6}$ еВ/атом. Електронна конфігурація для атомів є такою: Cd – [Kr] $4d^{10}5s^2$, Mn – [Ar] $3d^54s^2$, Te – [Kr] $5s^25p^4$, де стани [Kr], [Ar] належать до остова. Розрахунок проводились для елементарної комірки $1 \times 1 \times 1$ та надґратки $2 \times 1 \times 1$ побудованої на основі елементарної комірки. Інтегрування за зоною Бріллюена виконували по сітці з $2 \times 2 \times 2$ та $2 \times 1 \times 2$ k -точок, отриманих за допомогою схеми Монхорста-Пака. Спінкові ступені вільності електронів у цьому розрахунку було враховано [8].

Зонно-енергетичну діаграму побудовано за високосиметричними точками зони Бріллюена у зворотному просторі: $\Gamma(0;0;0)$, $F(0;0.5;0)$, $Q(0;0.5;0.5)$, $Z(0;0;0.5)$.

Моделі твердого розчину CdMnTe формували з об'ємного монокристалу CdTe, де атоми Cd по чергово заміщали на атоми Mn. Жодних дефектних утворень (вакансії чи між вузлового включення) не було враховано. Вибір методики теоретичних розрахунків зумовлений досить високою збіжністю експерименту з теорією для інших монокристалічних зразків [9, 10].

Порівнюючи отримані теоретичні результати з експериментальними даними [5], потрібно пам'ятати про заниження величини ширини забороненої зони в разі розрахунків у межах теорії функціоналу щільності. Найпростішим способом отримати близькі до експерименту результати є застосування так званого “оператора ножиць” (“scissors operator”), що приводить до зміни ширини забороненої щільності зсувом зон провідності в зону вищих енергій [9]. Успіхи, що досягаються з використанням оператора “scissor”, засновані на тісній близькості дисперсійної залежності $E(\mathbf{k})$ енергій зон провідності, яка визначається з розв'язку рівнянь Кона-Шема. В даній роботі для узгодження абсолютних значень E_g проведено корекцію розрахункової величини на значення $\Delta E = 1.2525$ еВ.

Попередні теоретичні дослідження для твердого розчину CdMnTe було проведено в роботах [11-14] для низького вмісту Mn ($x < 0.1$) та дефектних утворень в твердому розчині. Однак, ми приводимо результати для високого вмісту Mn компоненти ($x = 0.125; 0.25; 0.375; 0.5$).

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Залежність сталих кристалічної ґратки від компонентного складу (табл. 1) та експериментальні дифрактограми приведено на рисунку 1.

Таблиця 1 – Сталі кристалічної ґратки визначенні експериментально із дифрактограм та ширина забороненої зони визначена із спектрів поглинання

x	E_g , eV	a , Å	V , Å ³
0.032	1.496	6.4647	270.18
0.12	1.664	6.4038	262.61
0.31	1.989	6.2692	246.40

З одержаних дифрактограм бачимо, що позиції піків (червона лінія на рис. 1) з ростом Mn компоненти зміщуються, а сталі кристалічної ґратки зменшуються. Приведена лінійна залежність на рисунку 1 підтверджує, що було отримано саме твердий розчин заміщення CdMnTe, а не легований манганом телурид кадмію CdTe:Mn. Провівши екстраполяцію (1) лінійної кривої до $x = 1$ було встановлено, що стала кристалічної ґратки для чистого MnTe становить $a = 5.7793$ Å. Визначений параметр a є близький до експериментального значення 5.98 Å [15], що відповідає сполуці MnTe в структурному типі цинкової обманки ($F43m$). Це підтверджує висунуті вище припущення, що було одержано твердий розчин CdMnTe, який унаслідок «батьківську» структуру CdTe.

На рис. 2 та 3 наведено повну зонну енергетичну діаграму монокристалічних твердих розчинів CdMnTe уздовж високосиметричних ліній зони

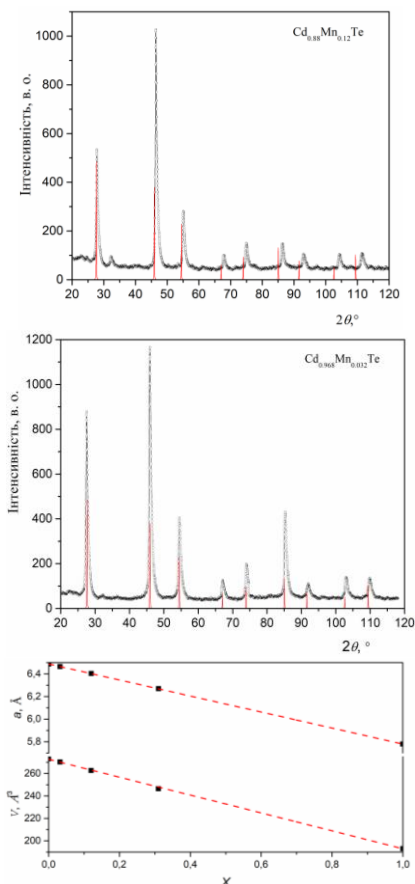


Рис. 1 – Експериментальна дифрактограма монокристалічних твердих розчинів CdMnTe та залежність сталих параметрів кристалічної ґратки вмісту мангану

Бріллюена для спіна вгору та вниз відповідно. Тут енергія відрхована від рівня Фермі (його положення відповідає точці 0 eV).

Аналіз показує, що найменші енергетичні проміжки забороненої зони локалізовані в центрі зони Бріллюена (точка Г). Отже, кристал характеризуються прямою забороненою зоною. Положення E_v (вершини валентної зони), E_c (дна зони провідності) та значення E_g (ширини забороненої зони) наведено в таблиці 2.

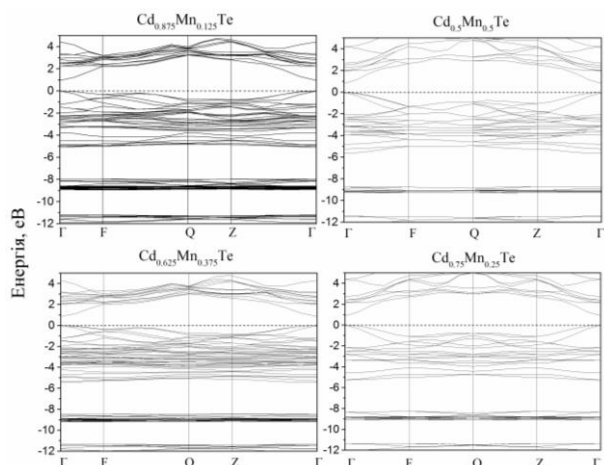


Рис. 2 – Електронні енергетичні діаграми для твердих розчинів CdMnTe (спін ↑), надгратка $2 \times 1 \times 1$ для $x = 0.25; 0.5$; та $1 \times 1 \times 1 - x = 0.125; 0.375$

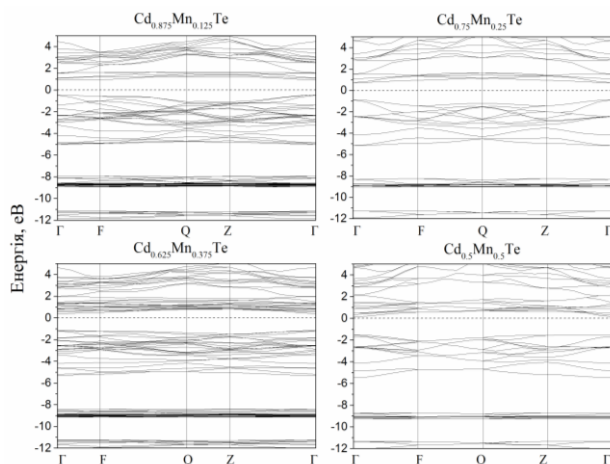


Рис. 3 – Електронні енергетичні діаграми для твердих розчинів CdMnTe (спін ↓), надгратка $2 \times 1 \times 1$ для $x = 0.25; 0.5$; та $1 \times 1 \times 1 - x = 0.125; 0.375$

Таблиця 2 – Положення енергетичних рівнів для твердого розчину CdMnTe (без врахування оператора «ножиць» $\Delta E = 1.2525$ eV)

x	E_g , eV	E_v (спін ↑), eV	E_c (спін ↑), eV	E_v (спін ↓), eV	E_c (спін ↓), eV
0.125	0.41	0	0.96	-0.45	0.92
0.25	0.73	0	0.90	-0.90	0.73
0.375	0.69	0	0.85	-1.15	0.38
0.5	0.85	0	0.81	-1.50	0.16

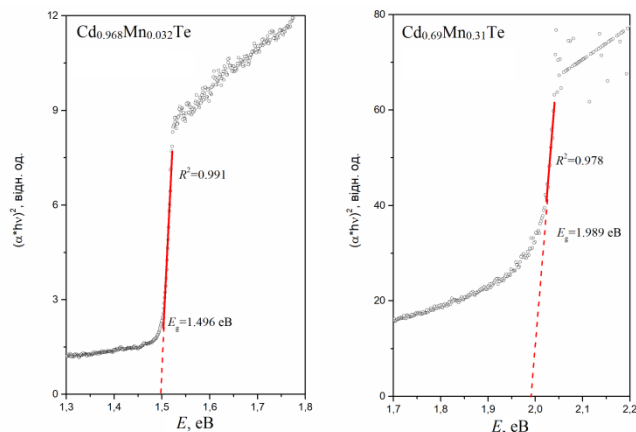


Рис. 4 – Експериментально визначені спектри поглинання твердих розчинів CdMnTe

Для узгодження теоретичних результатів із експериментальними даними було досліджено спектри поглинання твердих розчинів CdMnTe. Спектральна залежність поглинання твердих розчинів CdMnTe у координатах $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ демонструє наявність краю фундаментального поглинання. Екстрапольовано лінійні ділянки кривих $(\alpha h\nu)^2$ до перетину з віссю енергій (рис. 4) та визначено відповідні значення оптичної ширини забороненої зони 1.496 eV ($x = 0.032$), 1.664 eV ($x = 0.12$) та 1.989 eV ($x = 0.31$), що відповідає даним сполукам (рис. 5).

Результати дослідження електронних енергетичних діаграм дозволяють встановити вигляд основної характеристики твердого розчину – концентраційної зміни ширини забороненої зони E_g (рис. 5). З рисун-

ку 5 бачимо, що динаміка зміни E_g з ростом вмісту мангану (x) відповідає лінійному закону.

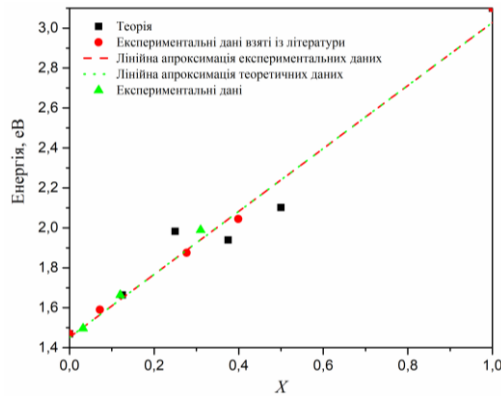


Рис. 5 – Залежність ширини забороненої зони від вмісту Mn у твердому розчині CdMnTe визначена з експериментальних даних [3] та теоретично розраховані з врахуванням оператора «ножиць» $\Delta E = 1.2525$ eV ($E_g = 1.47$ eV для CdTe взято із роботи [5] та $E_g = 3.1$ eV – MnTe [16])

Динаміка зміни ширини забороненої зони від вмісту Mn добре збігається із лінійною апроксимацією для експериментальних результатів ($R^2 = 0.983$). Для теоретичних розрахунків збіжність із лінійною апроксимацією є аналогічною ($R^2 = 0.983$), це підтверджує правильність обраної методики для розрахунку. Одержано функцію для лінійної апроксимації теоретичних розрахунків та експериментальних даних, яка є дещо іншого вигляду (4) ніж залежність (2).

$$E_g = 1.45 + 1.58 \cdot x \quad (4)$$

Виходячи з отриманого рівняння, бачимо, що для $x = 0$ (CdTe) ширина забороненої зони становить 1.45 eV. В літературних джерелах [4, 17, 18] зустрічаються $E_g(\text{CdTe})$ в достатньо широкому діапазоні значень від 1.44 eV до 1.54 eV. Одержане нами значення $E_g(\text{CdTe})$ узгоджується в межах похибки (1,7 %) з експериментальним значенням $E_g = 1.47$ eV [5] і знаходиться у вище вказаному діапазоні.

Відзначимо, що при заміненні в підґратці атомів Cd на атоми Mn відбувається збільшення величини E_g твердого розчину.

Крім того, для всіх досліджених кристалічних твердих розчинів можна побачити чітку анізотропію між зоною провідності та забороненою зоною $E(\mathbf{k})$. Вершина валентної зони є більш пологою і вказує на нижчу провідність дірок в порівнянні із провідністю електронів. Це викликано тим, що дірки мають дещо меншу рухливість відносно електронів. Заміна кадмію на атоми мангану призводить до збільшення обернених ефективних мас дірок та електронів, що відображається з аналізу дисперсії $E(\mathbf{k})$ на рис. 2, 3 та зростанню провідності. Така поведінка, обумовлена концентраційною залежністю дисперсії $E(\mathbf{k})$ (відповідно, обернена ефективна маса - $d^2E(\mathbf{k})/dk^2$). Максимальна дисперсія $E(\mathbf{k})$ спостерігається для смуг у напрямку Γ -F і Γ -Z зони Бріллюена.

Аналіз парціальних внесків окремих орбіталей у функцію повної щільності станів (рис. 6-8) та парціальних внесків окремих зон в електронну щільність

дав змогу визначити генезис зони провідності та валентних зон сполук твердого розчину CdMnTe ($x = 0.5$). Відзначимо, що суттєвих відмінностей в щільності станів твердого розчину для $x = 0.125; 0.25; 0.375$ та 0.5 не спостерігається.

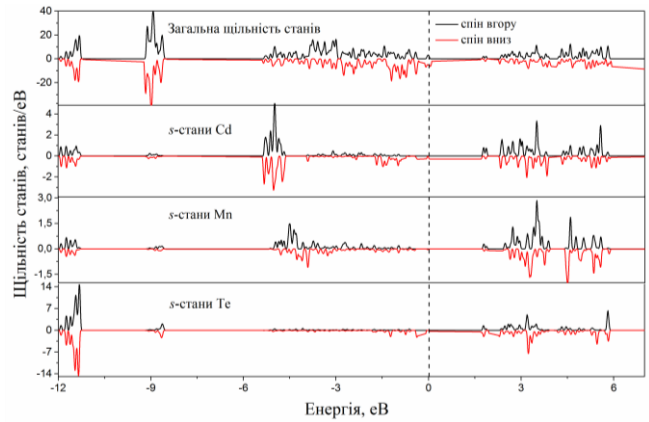


Рис. 6 – Парціальна щільність s - станів визначена із електронних енергетичних діаграм для твердих розчинів CdMnTe, надґратка $2 \times 1 \times 1$ для $x = 0.5$

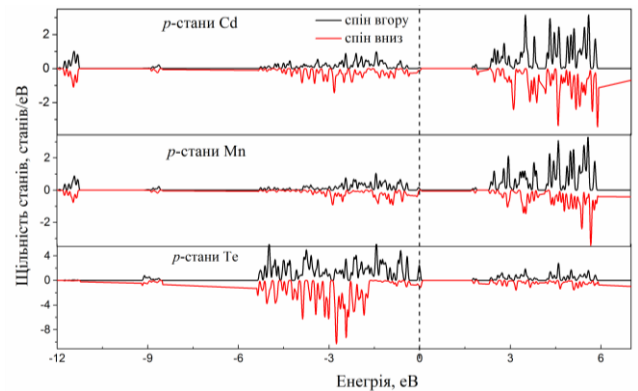


Рис. 7 – Парціальна щільність p - станів визначена із електронних енергетичних діаграм для твердих розчинів CdMnTe, надґратка $2 \times 1 \times 1$ для $x = 0.5$

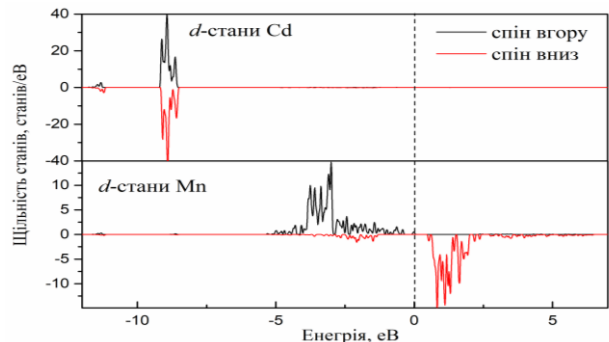


Рис. 8 – Парціальна щільність d - станів визначена із електронних енергетичних діаграм для твердих розчинів CdMnTe, надґратка $2 \times 1 \times 1$ для $x = 0.5$

Найнижчі зони від -12 до -10 eV сформовані s - станами телуру та s -, p - станами кадмію/мангану. Формування наступних зон, що диспергують біля енергетичної мітки від -8 до -7 eV, відбувається від внесків d - станів Cd. Вершина валентного комплексу є практично сформована з p - станів Te та p - станами

Cd. Натомість, дно зони провідності, в основному, сформовано p -станами Te і Cd/Mn з підмішуванням s -станів усіх елементів (Cd, Mn, Te). Враховуючи правила відбору, результати розрахунків зонно-енергетичних спектрів та щільності станів можемо припустити, що найменшу заборонену щільну в твердому розчині формують прямі s - p переходи.

4. ВИСНОВОК

Синтезовано тверді розчини $\text{Cd}_{0.968}\text{Mn}_{0.032}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0.69}\text{Mn}_{0.31}\text{Te}$ та визначено їх основні структурні параметри. Встановлено, що динаміка зміни структурних параметрів (a , V) в твердих розчинах CdMnTe відбувається за лінійним законом.

Зростання Mn компоненти призводить до зменшення сталих кристалічної ґратки, що підтверджує утворення твердого розчину.

В рамках теорії функціоналу щільності приведено розрахунки електронних енергетичних діаграм та щільності станів з врахуванням спінових ступенів вільності монокристалічних твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x = 0.125; 0.25; 0.375; 0.5$). Ідентифіковано природу зони провідності та валентної зони. Виявлено, що для всіх досліджених монокристалічних твердих розчинів можна побачити чітку анізотропію між зоною провідності та валентною зоною $E(\mathbf{k})$. Заміна кадмію на атоми мангану призводить до збільшення обернених ефективних мас дірок та електронів, що спричиняє зростання провідності.

Transformation of Band Energy Structure of Solid Solutions CdMnTe

R.Yu. Petrus¹, H.A. Ilchuk¹, V.M. Sklyarchuk², A.I. Kashuba^{1,3}, I.V. Semkiv¹, E.O. Zmiiovska¹

¹ Lviv Polytechnic National University, 12, S. Bandera Str., 79013 Lviv, Ukraine

² Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsyubinsky Str., 58012 Chernivtsi, Ukraine

³ Ivan Franko National University of Lviv, 107, Tarnavsky Str., 79005 Lviv, Ukraine

The experimental studies of structural features of single crystals of solid solutions $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x = 0.032; 0.12; 0.31$) are presented. The behavior of the structural parameters of a crystal lattice on the content of the manganese component is established. Calculations of electronic energy structure and density of states of bulk solid solutions $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x = 0.125; 0.25; 0.375; 0.5$) were studied in the framework of the density functional theory. The dependence of the band gap on the content of the manganese component in the solid solution is established. The nature of the valence and conduction bands has been identified. Significant dispersion of the electron energy spectrum was detected. As a result, the dynamics of the changes in the conductivity of electrons and holes were analyzed.

Keywords: Electronic energy structure, Density of states, Solid solution.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- G.A. Il'chuk, R.Y. Petrus, Y.A. Nikolaev, V.Yu. Rud, Yu.V. Rud, E.I. Terukov, *Tech. Phys. Lett.* **33** No 12, 1043 (2007).
- V. Darakchieva, M.-Y. Xie, F. Tasnádi, I.A. Abrikosov, L. Hultman, B. Monemar, J. Kamimura, K. Kishino, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 261908 (2008).
- L.A. Kosyachenko, I.M. Rarenko, T. Aoki, V.M. Sklyarchuk, O.L. Maslyanchuk, N.S. Yurtsenyuk, Z.I. Zakharuk, *Semiconductor Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* **14** No 4, 421 (2011).
- L.A. Kosyachenko, V.M. Sklyarchuk, O.V. Sklyarchuk, O.L. Maslyanchuk, *Semiconductors* **45** No 10, 1273 (2011).
- G.A. Il'chuk, R.Yu. Petrus, Yu.A. Nikolaev, V.Yu. Rud, Yu.V. Rud, E.I. Terukov, *Tech. Phys.* **53** No 6, 722 (2008).
- A.V. Franiv, A.I. Kashuba, O.V. Bovgyra, O.V. Futey, *Ukr. J. Phys.* **62**, No 8, 679 (2017).
- A.I. Kashuba, A.V. Franiv, O.V. Bovgyra, R.S. Brezvin, *Funct. Mater.* **24** No 1, 26 (2017).
- O.V. Bovgyra, M.V. Kovalenko, *International Young Scientists Forum on Applied Physics (YSF-2015)*, **1** (Dnipropetrovsk: 2015).
- A.I. Kashuba, M. Piasecki, O.V. Bovgyra, V.Yo. Stadnyk, P. Demchenko, A. Fedorchuk, A.V. Franiv, B. Andriyevsky, *Acta Physica Polonica A* **133** No 1, 68 (2018).
- P.M. Yakibchuk, O.V. Bovgyra, L.R. Toporovska, I.V. Kutsa, *J. Nano-Electron. Phys.* **9**, No 2 02030 (2017).
- M.A. Mehrabova, I.R. Nuriyev, H.S. Orujov, *Int. J. Mater.* **1**, 63 (2014).
- B.K. Sarkar, *Int. J. Appl. Phys Math.* **4** No 3, 176 (2014).
- M.A. Mehrabova, H.S. Orujov, N.H. Hasanov, *Int. J. Mater. Sci. Appl.* **3** No 6-1, 24 (2014).
- M.A. Mehrabova, H.S. Orujov, V.N. Poladova, *8th WSEAS International Conference on Circuits, Systems, Signal and Telecommunications (CSST '14)*, 177 (Tenerife: 2014).
- C.H. Griffiths, *J. Mater. Sci.* **13**, 513 (1978).
- Su-Huai Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **56** No 22, 2391 (1986).
- S. Del Soldo, L. Abbene, E. Caroli, A. Mancini, A. Zappettini, P. Ubertini, *Sensors* **9**, 3491 (2009).
- A. Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni, P. Fernandez, J. Piqueras, *J. Appl. Phys.* **83**, 2121 (1998).