

دراسة البنية الإلكترونية للبلورات $Cd_{1-x}Fe_xTe$ بوساطة مطيافية الإصدار الضوئي

ابتسام نعمان⁺

(تاريخ الإيداع 25 / 9 / 2011. قُبل للنشر في 19 / 12 / 2011)

□ ملخص □

تم استخدام مطيافية الإصدار الضوئي بالأشعة فوق البنفسجية عند طاقة $h\nu = 21.22$ eV لاختبار البنية الإلكترونية لبلورات $Cd_{1-x}Fe_xTe$ ($x=0; 0.04$) نصف الناقله شبه المغناطيسية. أظهرت أطياف الاختبار منحنيات توزيع الطاقة (EDC) للإلكترونات الصادرة من عصابة التكافؤ والإلكترونات الأقرب إلى المستويات اللبية لعصابة التكافؤ $Cd4d$. تفاعل إلكترونات $Fe3d$ مع إلكترونات التكافؤ أدى إلى ظهور كثافة سويات إضافية في منطقة حرف عصابة التكافؤ في البلورات $Cd_{1-x}Fe_xTe$ عند قمة 0.2 eV تحت حرف عصابة التكافؤ. يبين الفرق بين منحنيات توزيع الطاقة (EDC) في عصابة التكافؤ بين البلوريتين $CdTe$ و $Cd_{0.96}Fe_{0.04}Te$ ذروتين لمساهمة الإلكترونات $Fe3d^6$ في عصابة التكافؤ.

الكلمات المفتاحية: الإصدار الضوئي، البلورات $Cd_{1-x}Fe_xTe$ ، أنصاف النواقل شبه المغناطيسية.

⁺ قائمة بالأعمال في قسم الفيزياء من كلية العلوم بجامعة تشرين-اللاذقية-سورية

A Study of Electronic Structure $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ Single Crystals by Photoemission Spectroscopy

Ibtisam Nuaman*

(Received 25 / 9 / 2011. Accepted 19 / 12 / 2011)

□ ABSTRACT □

Ultraviolet Photoemission Spectroscopy (UPS) ($h\nu = 21.22$ eV) was used to investigate the electronic structure of $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ ($x=0$ and 0.04) semimagnetic semiconductor crystals. UPS spectra showed the energy distribution curves (EDC) of the electrons photo emitted from the valence band and the nearest to the valence band core levels electrons $\text{Cd}4d$ of $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ crystals. Interaction of valence electrons $\text{Fe}3d$ leads to the appearance of additional density of states in the region of the valence band edge of $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ crystals. Maximum density was obtained at 0.2eV below the valence band edge. The difference of the valence band EDCs obtained for CdTe and $\text{Cd}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ presents two peaks of contribution of $\text{Fe}3d^6$ electrons to the valence band.

Keywords: Photoelectron Spectroscopy, $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ Crystals, Semimagnetic Semiconductors.

* Teaching Assistant, Department of Physics, Faculty of Science, Tishreen University, Latakia, Syria.

مقدمة:

أدخل مصطلح أنصاف النواقل شبه المغناطيسية (semimagnetic semiconductors) على البلورات التي يدخل في تركيبها مجموعتان من المركبات، الأولى هي أنصاف نواقل عادية مثل II-VI و II-V والثانية هي أنصاف نواقل مغناطيسية مثل MnSe أو FeSe حيث تحل ذرات المعادن الانتقالية مثل Mn أو Fe أو Co مكان الكاتيونات Cd أو Hg أو Zn وتدخل إلكتروناتها $3d$ بشكل مباشر إلى قطاع التكافؤ. وإن البنية الإلكترونية للبلورة المتشكلة تنتج عن تهجين إلكترونات $s-p$ لأنصاف النواقل مع إلكترونات $3d$ لذرات المعادن الانتقالية. وقد أدى ذلك إلى تشكل اضطراب في نظام بنية البلورة: بلوري (اختلاف في أنصاف الأقطار الأيونية)، كيميائي (اختلاف في البنية الإلكترونية للأيونات) ومغناطيسي (اختلاف في امتلاء المدارات $3d$) ووجود عزم مغناطيسي جديد). وقد أظهرت هذه المركبات صفات جديدة وهامة مثل الصفة الضوئية - المغناطيسية والصفة الكهربائية - المغناطيسي. وقد وجد لها تطبيقات صناعية هامة مثل صناعة الكواشف تحت الحمراء والليزر والديودات الضوئية [1,2].

تنتمي البلورات المختلطة $Cd_{1-x}Fe_xTe$ إلى عائلة البلورات ذات الفجوة القطاعية العريضة ($E_g > 0$). وإن إدخال ذرات الحديد Fe إلى قطاع التكافؤ في البلورات CdTe يؤثر كسوية مانح عميق متوضعة في عصابة الطاقة المحظورة. ولذلك فإن تأثير السوية Fe3d على توزيع كثافة سويات الطاقة في قطاع التكافؤ لهذه البلورات موضوع أبحاث كثيرة وكثيفة. وقد تم اختبار البلورة $Cd_{1-x}Fe_xTe$ بوساطة عدة طرق: الضوئية والنقل والإصدار الضوئي الطينيني. وبينت النتائج التجريبية أن مساهمة السوية $Fe^{2+}3d^6$ في البلورة $Cd_{1-x}Fe_xTe$ تكمن فوق الجزء العلوي من عصابة التكافؤ [1-4].

أهمية البحث وأهدافه:

واحدة من المسائل الهامة هي التالية: كيف يمكن لوجود إلكترونات المعادن الانتقالية، مثل Mn أو Fe أو Co، أن يؤثر في البنية الإلكترونية لعصابة تكافؤ البلورة؟ نعرض في هذه المقالة نتائج القياسات بطريقة مطيافية الإصدار الضوئي بالأشعة فوق البنفسجية (UPS) للبلورات $Cd_{1-x}Fe_xTe$ لأنها تعطينا فرصة للكشف عن مساهمة سويات أيونات الحديد في كامل البنية الإلكترونية لعصابة التكافؤ. وتبيان تأثير الإلكترونات Fe3d في توزيع كثافة سويات (density of states) عصابة التكافؤ من خلال مساهمات إضافية لكثافة السويات في المنتصف وفي الجزء العلوي من عصابة التكافؤ.

طرائق البحث ومواده:

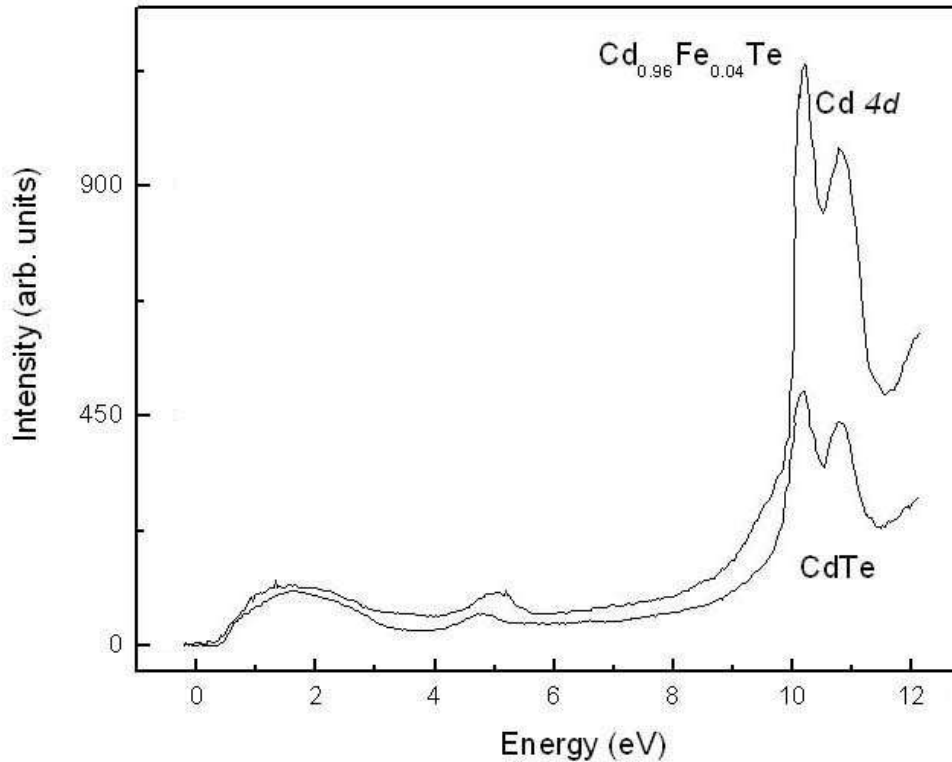
تمت تنمية العينات CdTe و $Cd_{0.96}Fe_{0.04}Te$ في معهد الفيزياء التابع لأكاديمية العلوم البولونية في وارسو من خلال منظومة التنمية بطريقة بريدجمان المعدلة. حضرت البلورات على شكل متوازي مستطيلات وتم الحصول على السطوح النظيفة من خلال قص العينات في الهواء وتنظيفها بوساطة القذف بالأرغون Ar+ عند جهد 3 كيلو فولت وتيار شدته 20 ميكرو أمبير لمدة 5 دقائق. توضع بعد ذلك العينات داخل حجرة تحليل مقياس الطيف في شروط الخلاء العالي عند ضغط أساسي 10^{-10} Torr. تم استخدام مقياس الطيف الضوئي VG400 في تجارب الإصدار الضوئي وهو مزود بمحلل طاقة إلكترون متحرك بزواوية 150° يدور حول العينة في المستوي الأفقي. كانت زاوية الفصل 2° وطاقة فصل محلل الطاقة عند 0.1eV. يتميز محلل مقياس طاقة الإلكترونات الصادرة بأنه عمودي

على سطح البلورة. وأن حزمة طاقة الإثارة $HeI(21.22\text{ eV})$ صادرة عن محلل أحادي اللون موصول مع مصباح أشعة فوق بنفسجي. سجلت النتائج بشكل مباشر وحفظت المعطيات على شكل رقمي في الحاسوب [5]. تم إجراء القياسات في معهد الفيزياء في أكاديمية العلوم البولونية في وارسو - بولونيا عام 2009.

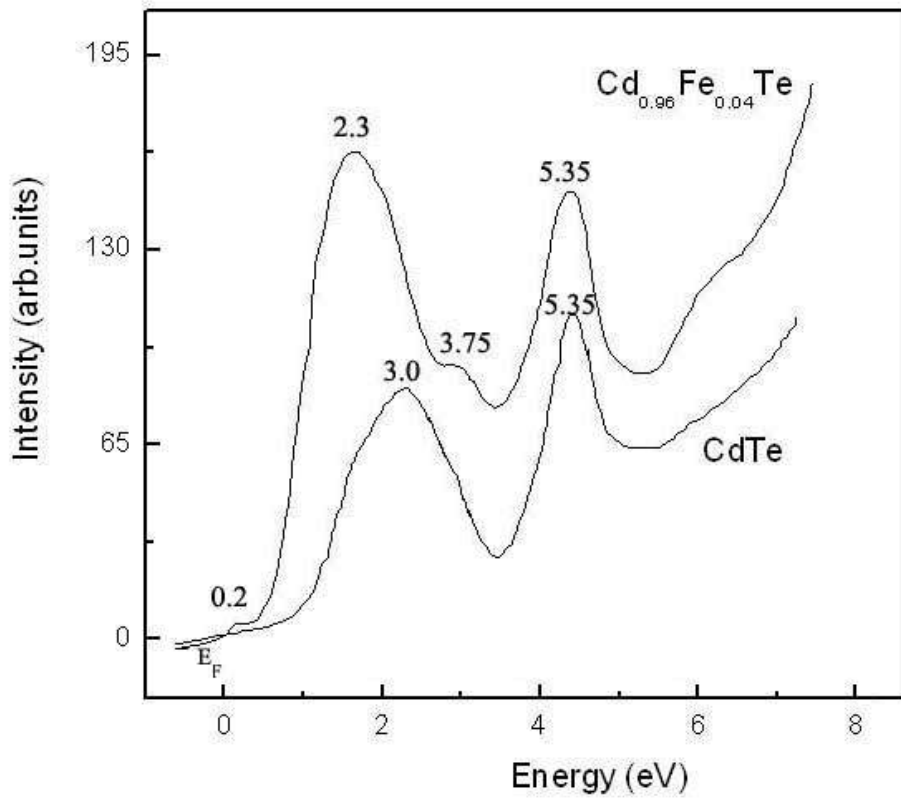
النتائج والمناقشة:

يبين الشكل (1) منحنيات توزيع الطاقة المقاسة للبلورتين $Cd_{0.96}Fe_{0.04}Te$ و $CdTe$ عند طاقة 21.22 eV . أن إدخال الحديد Fe إلى البلورة أدى إلى ظهور إصدارات إضافية ضمن منطقة عصابة الطاقة، وبشكل عملي بين قمم عصابة طاقة البلورة $CdTe$ وفوق حرف عصابة الطاقة. تنسب القمة المنشطرة ($\sim 11\text{ eV}$) إلى الإصدار من السويات $Cd4d$ ، بينما البنية العريضة بين 0.0 و 6.0 إلكترون فولت (القيمتين عند 1.9 و 4.9 إلكترون فولت تحت حافة عصابة التكافؤ) فتنسب إلى منطقة عصابة التكافؤ.

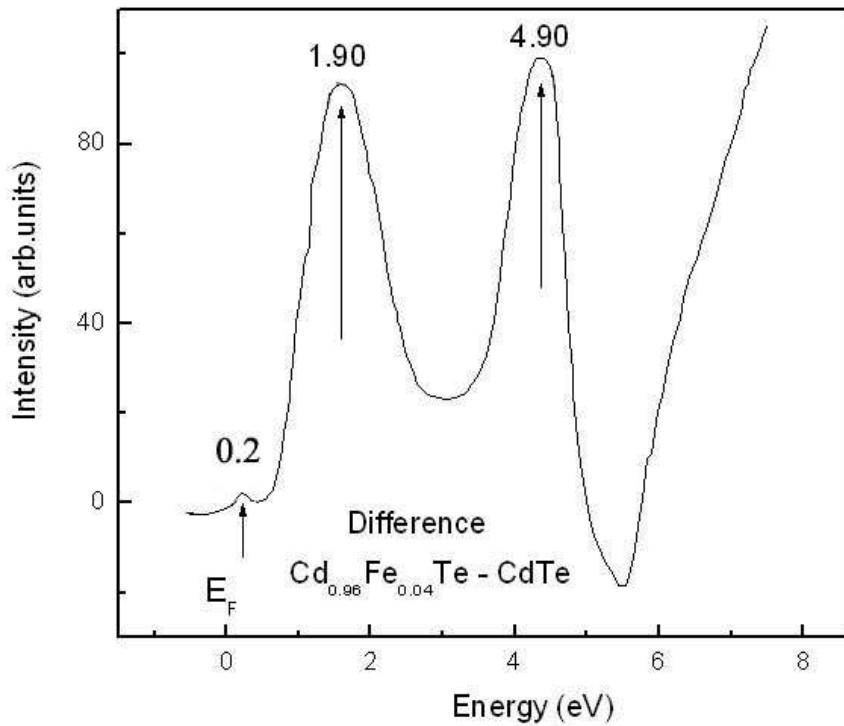
إن المنحني المبين في الشكل (3) يتوافق تماماً مع منحنى الفرق بين منحنيي توزيع الطاقة EDC المبينين في الشكل (2)، أي: $\Delta EDC(x=0.04) - EDC(x=0)$. هذا المنحني يؤكد على وجود تغيرات لكثافة سويات إلكترونات عصابة التكافؤ في البلورات المختلطة $Cd_{1-x}Fe_xTe$. هذا المنحني الذي يمتلك ذروتين عند القيمتين 1.90 eV و 4.90 eV ، تتوافقان مع المساهمة المباشرة لإلكترونات الحديد $3d$ في عصابة التكافؤ. في حين القمة 0.2 eV فهي مساهمة غير مباشرة لسويات الحديد $3d$ ، والتي تنشأ نتيجة لتفاعل إلكترونات الحديد $3d$ مع إلكترونات التكافؤ في منطقة حرف عصابة التكافؤ.



الشكل. 1. يبين منحنيات توزيع الطاقة (EDC) للبلورتين $Cd_{0.96}Fe_{0.04}Te$ و $CdTe$.



الشكل 2. يبين بدقة جزء البنية العريضة (0.0-6.0 eV) في منطقة عصابة التكافؤ.

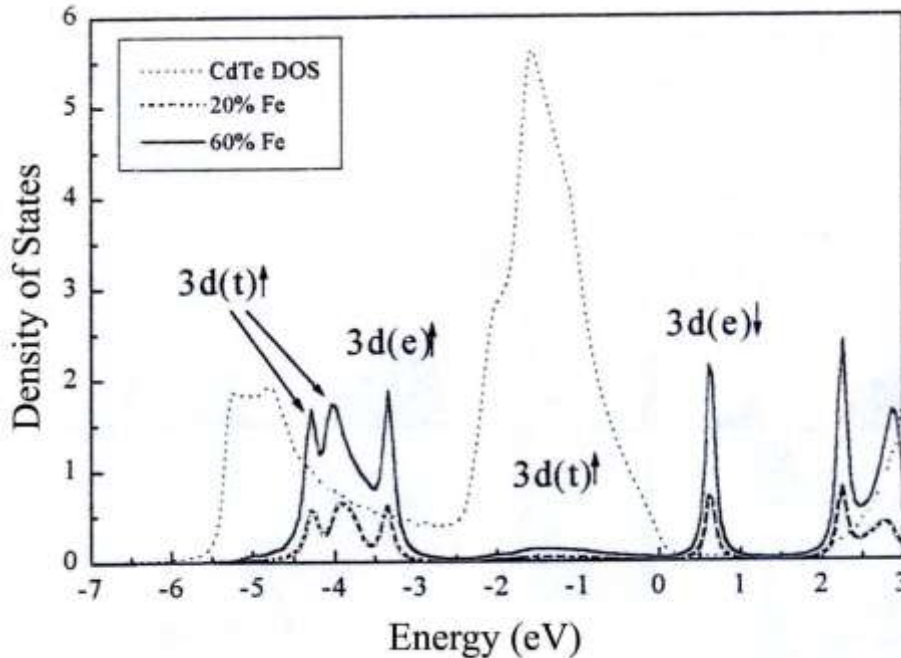


الشكل 3. يبين الفرق بين المنحنين اللذين تم الحصول عليها من أجل CdTe و Cd_{0.96}Fe_{0.04}Te والمبينة في الشكل (2)، كما يبين المساهمة الرئيسية لإلكترونات Fe3d⁶ في عصابة التكافؤ.

إن البنية القطاعية لأنصاف النواقل شبه المغناطيسية $Cd_{1-x}Fe_xTe$ غير معروفة حتى الآن، ولكن تم إنجاز حسابات نظرية لتوزع كثافة السويات الإلكترونية في عصابة التكافؤ للبلورات $Cd_{1-x}Fe_xTe$ من أجل إشارات مختلفة [4]. فقد تم استخدام طريقة تقريب الكمون المترابط (Coherent Potential Approximation) مع طريقة الارتباط الشديد (Tight Binding method) في الحسابات وأخذ بعين الاعتبار المدارات الذرية التالية: التلوريوم $Te: 5s, 5p$ ؛ والكاديوم $Cd: 4d, 5s, 5p$ ؛ والحديد $Fe: 3d, 4s, 4p$ من أجل بناء الهاميلتون. لم تؤخذ بقية المدارات لأنها تملك طاقات ارتباط عالية ومشاركتها في الروابط الكيميائية مهملة.

يبين الشكل (4) كثافة السويات $Fe3d$ المحسوبة والتي تدخل في تركيب كثافة السويات لنصف الناقل $CdTe$. يوضح الشكل أيضاً التناظر واتجاه سبين إلكترونات الحديد $3d$ التي تساهم في بنية كثافة السويات. تبين الحسابات النظرية أن الإلكترونات مع سبين موجه نحو الأسفل $3d_{e\downarrow}$ يجب أن تساهم في كثافة السويات الإلكترونية الكلية حوالي $0.6eV$ فوق حرف عصابة التكافؤ. أما الإلكترونات بنفس التناظر ولكن مع سبين موجه نحو الأعلى فسوف تعطي مساهمة في كثافة السويات الإلكترونية عند طاقة حوالي $3.3eV$. في حين مساهمة الإلكترونات مع سبين موجه نحو الأعلى $3d_{t\uparrow}$ يجب أن تكون واضحة عند طاقات $3.5 \div 4.5eV$ ، وأيضاً عند طاقة $1.5eV$ بالنسبة لحرف عصابة تكافؤ البلورة $CdTe$.

تبين نتائج الحسابات النظرية أن السويات $Fe3d$ تسبب تغيرات في البنية الإلكترونية للبلورة $Cd_{1-x}Fe_xTe$ في عمق عصابة التكافؤ عند طاقات $3 \div 6 eV$ ويقرب حرف هذه العصابة. سنقارن نتائج هذه الحسابات النظرية مع نتائجنا التجريبية لقياسات الإصدار الضوئي للبلورة $Cd_{0.96}Fe_{0.04}Te$.



الشكل 4. يبين كثافة السويات الكلية $Fe3d$ في البلورات $Cd_{1-x}Fe_xTe$ [4].

يمكن من خلال مقارنة نتائج قياسات الإصدار الضوئي للبلورة $Cd_{0.96}Fe_{0.04}Te$ مع البلورات $Cd_{1-x}Mn_xTe$ [6,7] أن نعتبر أن القمة $0.2eV$ في طيف الفرق ΔEDC تنشأ من الإلكترون $3d_{e\downarrow}$ مع سبين موجه نحو الأسفل، أما المساهمة الباقية في كثافة السويات فتكون من الإلكترونات $3d$ مع سبين موجه نحو الأعلى، وهذا ما يتفق مع النتائج المنشورة سابقا من قبل Guziewicz وزملائها [4, 8, 9] للبلورة $Cd_{0.985}Fe_{0.015}Te$ بطريقة الإصدار الضوئي الطينيني. فقد بينت الدراسة وجود السويات $3d_{e\downarrow}$ مع سبين نحو الأسفل بقرب حرف عصابة التكافؤ. أما السويات $3d_{e\uparrow}$ يجب أن تكون مبينة وواضحة عند طاقة أقل بحوالي $4eV$. بينما المساهمات الناتجة عن الإلكترونات $3d_{e\uparrow}$ فينبغي توقعها عند طاقات أقل بحوالي $4.5eV$ من طاقة السويات $3d_{e\downarrow}$.

إن مساهمة السويات $3d_{e\downarrow}$ مع سبين نحو الأسفل واضحة في طيف المنحني EDC من الشكل 2 وفي منحني الفرق ΔEDC من الشكل 3 كعتبة بقرب حرف عصابة التكافؤ. المساهمة الشديدة في منحني الفرق ΔEDC هي بقرب الطاقة حوالي $5eV$ وهذا ما يتطابق مع نتائج الحسابات المبينة في الشكل 4. وإن المسافة بين هذه العتبة وأصغر قمة في طيف EDC ($4.9-0.2$) مساوية إلى $4.7eV$ وهذه القيمة مطابقة بشكل جيد للقيمة المتوقعة من قبل Guziewicz وزملائها [4, 8, 9] للمسافة بين السويات الإلكترونية $3d_{e\downarrow}$ و $3d_{e\uparrow}$.

الاستنتاجات والتوصيات:

تضمنت اختبارات الإصدار الضوئي تأثير الطبقة $Fe 3d$ على البنية الإلكترونية للبلورة $Cd_{1-x}Fe_xTe$ وتحديد مساهمة إلكترونات $Fe3d$ في البنية الإلكترونية للبلورة $Cd_{0.96}Fe_{0.04}Te$ ، وقد تجلى ذلك من خلال ملاحظة المشاركة في بناء البنية الإلكترونية لعصابة تكافؤ البلورة $CdTe$. فقد بينت أن:

- إدخال 4% حديد إلى البنية البلورية لنصف الناقل $CdTe$ سببت تغير ملحوظ في البنية الإلكترونية لعصابة التكافؤ يظهر في أطيايف منحنيات توزيع الطاقة EDC. وهذا التغير يخضع لشكل قمم عصابة التكافؤ ومواضعها.
- منحني الفرق الذي يصف مساهمة إلكترونات $Fe3d$ في عصابة التكافؤ لنصف الناقل $CdTe$ تضمن تواجد ثلاث قمم عند طاقات: $0.2eV$ و $1.90 eV$ و $4.90 eV$ تحت سوية فرمي. وقد أدى مقارنة هذا المنحني مع المنحني النظري المحسوب [4] لتوزيع كثافة السويات إلى:

1. أن القمة عند الطاقة $0.2eV$ تحت حافة عصابة التكافؤ مرتبطة مع مساهمة غير مباشرة لإلكترونات $3d_{e\downarrow}$ إلى كثافة السويات الكلية، وهي مطابقة لتفاعل إلكترونات الحديد $Fe3d$ مع إلكترونات عصابة التكافؤ

2. أن القمة عند الطاقة $4.90eV$ تنشأ من مساهمة الإلكترونات $3d_{e\uparrow}$ ويمكن أن تهجن مع إلكترونات عصابة تكافؤ البلورة $CdTe$.

3. الإلكترونات $3d_{e\uparrow}$ يمكن ملاحظتها في منحني الإصدار الضوئي عند طاقة $1.90eV$ ، وفي هذه البنية من المنحني يوجد أيضا مساهمة مباشرة لإلكترونات $3d_{e\uparrow}$ ولكن لا يمكن أن تهجن مع إلكترونات عصابة تكافؤ البلورة $CdTe$.

إن الملاحظات السابقة سمحت لنا بتوسيع معرفتنا عن موضوع البنية الإلكترونية للخلائط شبه المغناطيسية التي تنتمي إليها البلورات $Cd_{1-x}Fe_xTe$. وإن التفسير الدقيق لدور الإلكترونات $3d$ في البنية الإلكترونية لهذه المواد سوف يكون ممكنا عندما يتم حساب البنية القطاعية بشكل كامل.

المراجع:

1. Furdyna, J. K. Diluted magnetic Semiconductors. J. Appl. Phys. U.S.A. Vol. 64, 1988, R29.
2. Dobrowolski, W; Kossut, J; Story, T. in K.H.J. Buschow (Eds.), *Handbook of Magnetic Materials* Elsevier Sci. B.V. Amsterdam. Vol. 15, 2003, 342-395.
3. Orłowski, B.A; Guziewicz, E; Kowalski, B.J; Barrett, R; Belkhou, D; Radosavkic, D; Martinotti, D; Guilot, C; Lacharme, J.P; Sebenne, C.A. *From CdTe/Fe Schottky barrier To CdFeTe semimagnetic semiconductor*. Appl. Surf. Science Elsevier Holland. Vol. 123/124, 1998, 631-635.
4. Guziewicz, E; Kowalski, B.J; Szamta-Sadowska, K; Orłowski, B.A; Mašek, J. Johnson, R.L. *the influence of the Fe3d states on the electronic band structure of CdTe/Fe and bulk $Cd_{0.96}Fe_{0.04}Te$ crystal*. Journal of Alloys and Compounds Elsevier Holland. Vol. 286, 1999, 137-142; Mašek, J. private information
5. Orłowski, B.A; Plenkiewicz, P. *Electronic Structure of CdF₂*. Phys. Stat. Sol.(b) Germany. Vol. 126, 1984, 285-292.
6. Taniguchi, M; Ley, L; Johnson, R.L; Ghijsen, J; Cardona, M. Phys. Rev. U.S.A. Vol. B33, 1986, 1206.
7. Ley, L; Taniguchi, M; Ghijsen, J; Johnson, R.L. Pys.Rev. U.S.A. Vol. B35, 1987, 2839.
8. Guziewicz, E; Kowalski, B.J; Golacki, Z; Orłowski, B.A; Johnson, R.L. *The $Cd_{1-x}Fe_xTe$ Ternary Crystal Formation Studied by Resonance Photoemission*. Acta Phys. Polonica Poland. Vol. A92, 1997, 793-796.
9. Guziewicz, E; Kowalski, B.J; Orłowski, B.A; Ghijsen, J; Li-Ming, Yu ; Johnson R.L. *Fe 3p-3d Fano resonances in CdTe(111)/Fe and $Cd_{1-x}Fe_xTe$* . Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena Elsevier Holland. Vol. 88-91, 1998, 321-326.