

©1994

## РЕЗОНАНСНЫЕ ПОЛЯРОННЫЕ ИНФРАКРАСНЫЕ КОЛЕБАНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ $Cd_xHg_{1-x}Te$

*А.И.Белогорозов, Л.И.Белогорозова*

Проведен анализ спектральных зависимостей положения края основного поглощения, фотопроводимости и оптических спектров сплавов  $Cd_xHg_{1-x}Te$  ( $x = 0.32 \div 0.42$ ) при температурах  $T = 5 \div 350$  К в области волновых чисел  $20 - 5000$   $cm^{-1}$ . Исследован немонотонный характер поведения данных параметров с температурой. Проведена математическая обработка спектров отражения в области полосы «остаточных» лучей с помощью методов дисперсионного анализа и соотношений Крамерса-Кронига. Полученные результаты объясняются влиянием поляронных эффектов на процессы переноса заряда в материале. Высказывается предположение об изменении конфигурации поляронов при характерных температурах 60, 160 и 225 К.

Особенностям фоточувствительности узкозонных полупроводниковых материалов в инфракрасной (ИК) области волновых чисел до недавнего времени уделялось недостаточное внимание. С одной стороны, это было связано с отсутствием высокочувствительной аппаратуры, работающей в этом спектральном интервале. С другой стороны, в области энергий, меньших ширины запрещенной зоны полупроводника  $E_g$ , не было основания ожидать проявлений каких-либо особенностей в явлениях фотопроводимости, поскольку эффективного заброса носителей заряда на уровень протекания не происходит, а проводимость типа прыжковой можно ожидать лишь в сильных электрических полях.

Теоретически было предсказано, что если ширина запрещенной зоны полупроводника по энергии близка к частоте продольного оптического фонона, то возникает возможность стимуляции проводимости посредством взаимодействия смешанных плазменных колебаний и межзонной электронно-дырочной пары. Проявление подобного взаимодействия для полупроводника  $InSb$  было рассмотрено в [1,2], а для  $Hg_{1-x}Mn_xTe$  — в [3]. В [4,5] обсуждался вопрос о возможности стимуляции излучательных оптических процессов на частотах оптических фононов. Такие смешанные состояния получили название межзонных поляронов. Их влияние сказывается на уменьшении времени излучательной рекомбинации в кристалле.

За счет кооперативных фононных колебаний в кристалле увеличиваются высоты барьеров на потенциальной поверхности. При этом минимумам адиабатической потенциальной энергии соответствуют искаженные конфигурации всего кристалла, при которых электронное вырождение для каждого ян-теллеровского иона снимается. Такое энергетически выгодное упорядочение локальных искажений с ростом тем-

пературы может разрушаться тепловыми флуктуациями. Обычно локальная динамика кристаллических решеток с дефектами и вибронное взаимодействие в них рассматриваются независимо, тем не менее необходимо учитывать их сильное взаимное влияние. Изменение фононной плотности, обусловленное изменением силových постоянных, существенно влияет на силу вибронной связи. С другой стороны, имеет место обратное влияние вибронного взаимодействия на локальную динамику решетки.

В настоящей работе исследовались спектры фотопроводимости, оптического поглощения  $\alpha(\omega)$  и отражения  $R(\omega)$  в диапазоне волновых чисел  $\nu = 30 \div 5000 \text{ см}^{-1}$ . Регистрация спектральных зависимостей оптических характеристик полупроводниковых кристаллов проводилась в температурном интервале  $T = 6 \div 400 \text{ К}$  с использованием проточного гелиевого криостата типа CF-1103 («Oxford Instruments») на Фурье-спектрометре IFS-113v («Bruker»). Для получения спектральных зависимостей фотопроводимости образцов в области энергий  $E \ll E_g$  использовалась модель PARK-113 в качестве усилителя сигнала. Функциональные зависимости  $\alpha(\omega)$ ,  $R(\omega)$  в диапазоне волновых чисел, соответствующих резонансным колебаниям на продольно-поперечных оптических фононах, рассчитывались по соотношениям Крамерса-Кронига.

В работе исследовались образцы  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  различного состава ( $0.19 < x < 0.45$ ), выращенные методом зонной плавки, которые проявляли  $p$ -тип электропроводности, с концентрацией носителей заряда  $p \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и подвижностью  $\mu \sim 450 \text{ см}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  при температуре  $T = 295 \text{ К}$ . Перевод материала в  $n$ -тип электропроводности проводился с помощью отжига в насыщенных парах ртути. Поверхность образцов обрабатывалась в несколько этапов: механически, химическим травлением для удаления нарушенного слоя толщиной до  $60 \mu\text{м}$  с использованием травителя  $\text{Br}_2$  в метаноле. Химический состав материала контролировался методами рентгеновского микронанализа. Градиент состава по толщине образца  $d = 1 \text{ мм}$  составлял не более  $\Delta x \lesssim +0.02$ . Микрорельеф и шероховатость поверхности кристаллов оценивались методами растровой электронной микроскопии и имели высоту, не превышающую  $1 \mu\text{м}$ .

На рис. 1 приведены экспериментальные спектры оптического пропускания и фоточувствительности одного из образцов при температуре, близкой к гелиевой, в полосе энергий  $E \ll E_g$ ; указаны частоты LO- и TO-фононных мод  $\text{CdTe}$  и  $\text{HgTe}$ , а также положения оптических фононов для данного состава, рассчитанные по модели однородных ячеечных смещений. Проводилось сравнение теоретических фононных частот с экспериментально оцененными по стандартной методике расчетами положениями экстремумов зависимостей величин, обратных мнимой части диэлектрической проницаемости, рассчитанной по соотношениям Крамерса-Кронига. Данный подход позволил провести оценку величины коэффициента поглощения на частоте продольного оптического фонона LO, которая оказалась равной  $\alpha(\text{HgTe}) \sim (6 \div 7) \cdot 10^4$  и  $\alpha(\text{CdTe}) \sim 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ . Полученные значения на полтора порядка превосходят величину коэффициента поглощения в области волновых чисел  $10.6 \mu\text{м}$ , рассчитанного для случая прямых оптических переходов при параболическом законе дисперсии,  $\alpha(10.6 \mu\text{м}) \sim 700 \text{ см}^{-1}$  для

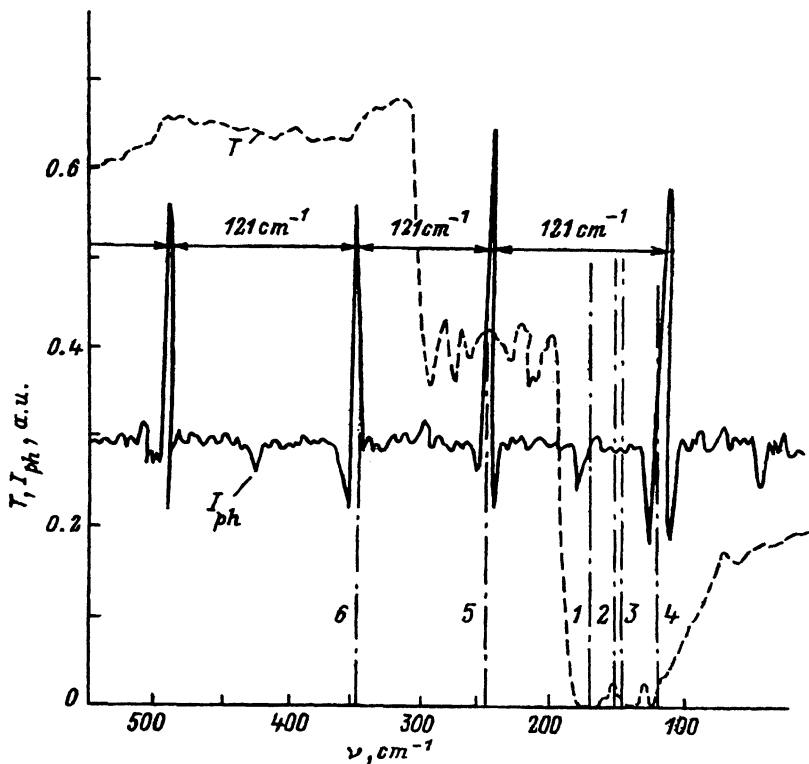


Рис. 1. Спектральные зависимости пропускания  $T$  и фоточувствительности  $I_{ph}$  образца  $\text{Cd}_{0.35}\text{Hg}_{0.65}\text{Te}$  в дальней ИК-области волновых чисел при температуре 5 К.

Цифрами у вертикальных прямых обозначены положения частот следующих продольно-поперечных фононных колебаний: 1 —  $LO(\text{CdTe})$ , 2 —  $TO(\text{CdTe})$ , 3 —  $LO(\text{HgTe})$ , 4 —  $TO(\text{HgTe})$ , 5 —  $2TO(\text{HgTe})$ , 6 —  $3TO(\text{HgTe})$ .

$m_{HH}^* = 0.78m_0$ , где  $m_0$  — масса свободного электрона. Чтобы оценить дополнительный вклад в проводимость материала фотоиндуцированных носителей, возбуждаемых фоновым термическим излучением, проводилась регистрация спектров отражения и пропускания образцов по схеме так называемых «отрицательных» потоков, что предполагает помещение образца на место источника излучения. Использование симметрии интерферометра Майкельсона и разности температур между образцом и приемником позволило нам провести регистрацию оптических спектров без стимуляции внутренних процессов в полупроводнике оптическими квантами. Одновременно в тех же экспериментальных условиях исследовались спектральные зависимости фотопроводимости материала в области края основного поглощения и при энергиях квантов, значительно меньших  $E_g$ .

Спектры фотопроводимости в дальней ИК-области регистрировались при облучении образца с помощью ртутной лампы. Для того чтобы понять, какое влияние оказывает засветка образца оптическими квантами с энергией  $E \sim E_g$ , проводилась фильтрация падающего на кристалл света с помощью черного полиэтилена и холодного сальфирового окна. На рис. 2 показаны спектры пропускания и фотопрово-

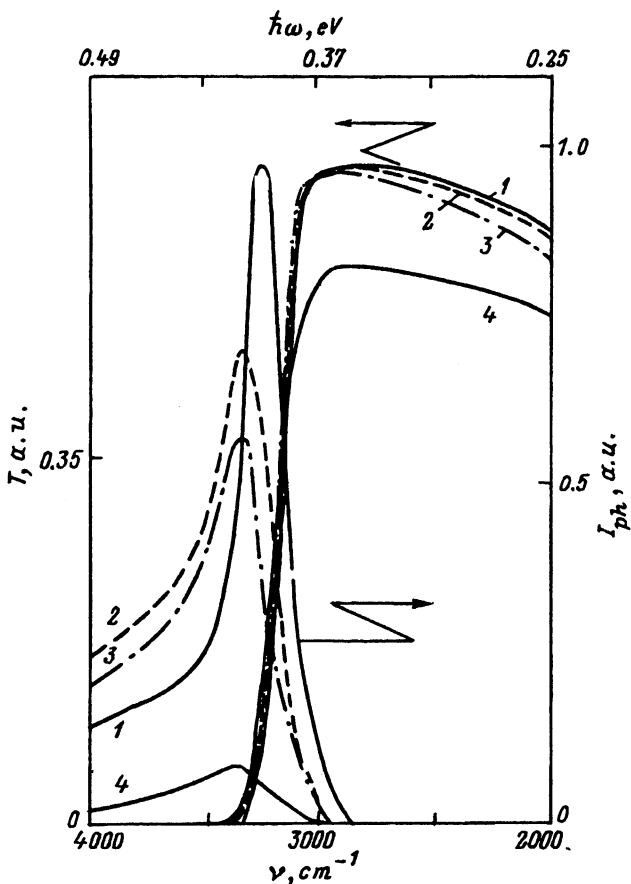


Рис. 2. Спектральные зависимости пропускания  $T$  и фотопроводимости  $I_{ph}$  образца  $Cd_{0.37}Hg_{0.63}Te$  от температуры в области междузонного поглощения. 1 — 5, 2 — 100, 3 — 200, 4 — 300 К.

димости образца состава  $x = 0.370$  в области междузонного поглощения при разных температурах измерения. На этом рисунке наглядно демонстрируются экспериментальные возможности четкой регистрации положения и интенсивности сигналов как фотопроводимости, так и оптического поглощения в одних и тех же экспериментальных условиях.

На рис. 3 представлены температурные зависимости изменения положения частоты, отвечающей максимуму фоточувствительности образца  $\omega_{max}$ , и частоты  $\omega_0$ . Здесь же мы показали и изменение интенсивности фотопроводимости материала  $I_{ph}$  в том же температурном интервале. В данном случае  $\omega_0$  — частота, соответствующая коэффициенту поглощения  $\alpha = 500 \text{ cm}^{-1}$ . Как видно из этого рисунка, мы имеем немонотонное поведение указанных выше параметров от температуры, которое не предсказывается при использовании для их расчета функциональной зависимости  $E_g(x, T)$ , взятой из работы [6]. В нашем случае характерные особенности имеют место при  $T \sim 50, 160$  и  $\sim 225$  К. Необходимо отметить тот факт, что, когда край собствен-

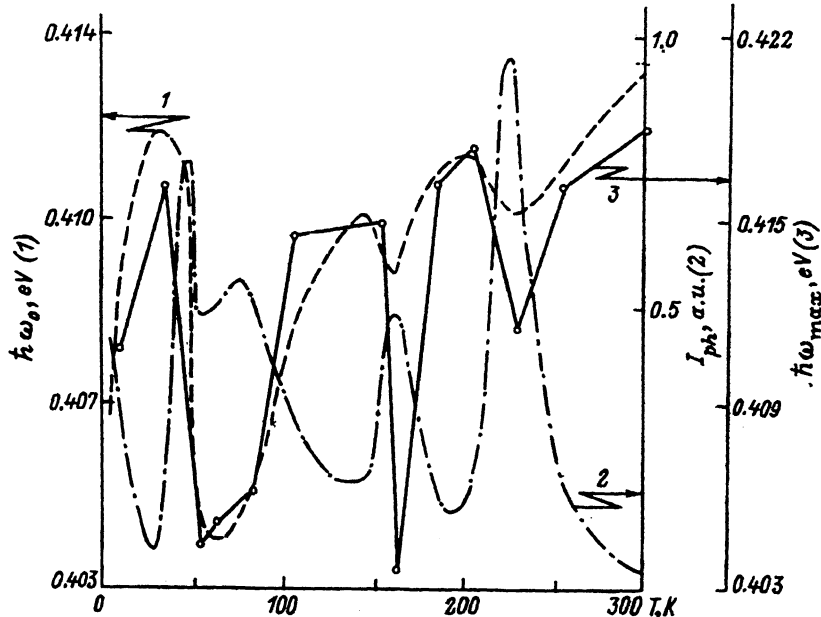


Рис. 3. Зависимости положения края основного поглощения  $\hbar\omega_0$  (1), сигнала фотопроводимости  $I_{ph}$  (2) и положения максимума фоточувствительности  $\hbar\omega_{max}$  (3) материала  $Cd_{0.37}Hg_{0.63}Te$  от температуры.

ного поглощения смещается в область меньших энергий, имеет место увеличение сигнала фотопроводимости. Исключение составляет  $T \sim 50$  К, где проявляется сильная дополнительная особенность в поведении  $I_{ph}(T)$ . Следует подчеркнуть, что подобные спектральные и температурные зависимости наблюдались на серии образцов  $Cd_xHg_{1-x}Te$  в диапазоне составов  $x = 0.350 \div 0.420$ . На наш взгляд, такое «тонкое» проявление поведения  $\hbar\omega_0(T)$ ,  $\hbar\omega_{max}(T)$ ,  $I_{ph}(T)$  связано с процессами изменения структуры полярных комплексов с температурой. Это можно назвать полярными переходами первого рода, когда имеет место перестройка структуры полярона на локальном уровне, не затрагивающая кристаллическую решетку.

Для того чтобы понять степень участия оптических фононов в обсуждаемых процессах, нами подробно исследовалась полоса «остаточных» лучей при  $T = 5 \div 350$  К. На рис. 4 приведены зависимости положения частоты продольного оптического фонона CdTe-моды  $\nu_{LO}^{CdTe}$  и силы осциллятора данного резонансного колебания, приведенного к единице  $\rho$ , от температуры. Для наглядности на этом же рисунке показана зависимость  $\omega_0(T)$  из рис. 3. Мы видим, что и здесь имеет место четкое характерное поведение  $\nu_{LO}^{CdTe}$ , аналогичное  $\hbar\omega_0(T)$ . Интересно, что, как и в случае  $I_{ph}(T)$ , функциональная зависимость  $\nu_{LO}^{CdTe}(T)$  имеет обратный по отношению к  $\hbar\omega_0(T)$  знак. Следует сказать, что подсистема продольно-поперечных фононов моды HgTe не проявляет подобных особенностей при  $T \sim 160$  и  $\sim 225$  К. Здесь следует уточнить, что под  $\nu_{LO}^{CdTe}$  подразумевается самое высокоэнергетичное нормальное колебание связей Cd-Te в базисных ячейках  $Cd(4-n)Hg(n)Te$ , где  $n = 0-4$ .

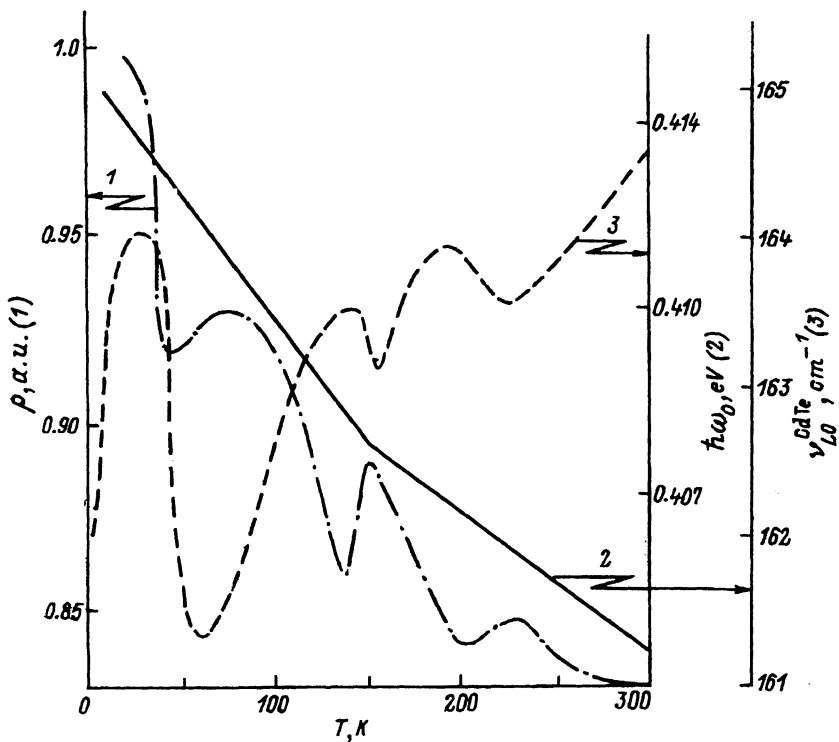


Рис. 4. Температурные зависимости силы осциллятора  $\rho$  (1) и частоты  $\nu_{LO}^{CdTe}$  (2)  $LO(CdTe)$  фонона, а также края междузонного поглощения  $\hbar\omega_0$  (3).

Что касается перераспределения энергии колебаний кристалла между данными модами при изменении температуры, то этот вопрос является предметом отдельного рассмотрения. Таким образом, в нашем случае мы рассматриваем колебания Cd-Te связей в ячейке, имеющей конфигурацию Cd(1)Hg(3)Te [7]. Как видно из рис. 4, наблюдается линейная зависимость в поведении  $\nu_{LO}^{CdTe}(T)$ . Необходимо обратить внимание на изменение наклона в области температуры  $T \sim 160$  К. Следует добавить, что и для составов  $x = 0.22 \div 0.25$  мы наблюдали излом на зависимости  $\nu_{LO}^{CdTe}(T)$  при этой же температуре. Тем не менее характерная «тонкая» структура в данном случае не имеет места. Это подтверждает ранее сделанный вывод о локальной перестройке поляронных комплексов.

Можно сделать некоторые оценки концентрации точечных дефектов в образце, которые образуют сложные поляроны и участвуют в рассматриваемых здесь явлениях. Для этого необходимо оценить весовой вклад колебаний пар связей Cd-Te, участвующих в образовании поляронов, на фоне общего отклика нормальных колебаний CdTe-моды кристалла на внешнее электромагнитное излучение при интересующих нас температурах. Силы осцилляторов колебательных мод базисных ячеек отражают меру числа связей Cd-Te для данного состава материала и выбранной конфигурации самой базисной ячейки. В результате оказалось, что примерно одинаковое количество связей Cd-Te задействовано в структурной поляронной перестройке при  $T = 50$ ,

160, 225 К и составляет около 1.5% от общего количества связей. Если далее предположить, что мы имеем дело с аналогом  $F$ -центра в щелочно-галогидных кристаллах, то можно оценить количество вакансий атомов кадмия в образце. Справедливости ради следует сказать, что сила осциллятора  $HgTe$ -моды не является константой при  $T = 5 \div 300$  К и нами были замечены особенности в области  $T \sim 50$  К. Скорее всего вклад от  $HgTe$ -моды вызывает появление той дополнительной особенности в поведении  $I_{ph}(T)$  при  $T = 50$  К, на существование которой указывалось выше.

Таким образом, мы делаем вывод о том, что вклад поляронных эффектов в температурные зависимости процессов переноса заряда в образце оказывается существенным. Далее, анализируя зависимости  $I_{ph}(T)$ , мы полагаем, что немонотонное поведение фотопроводимости образцов связано с существованием мелких уровней в  $E_g$ , которые образуют структурные дефекты в поляронных комплексах. Точечные дефекты типа вакансий ртути проявляются при  $T \sim 50$  К, а типа вакансий кадмия — при  $T = 60, 160$  и  $\sim 225$  К. Остается открытым вопрос о влиянии межузельного теллура на поляронные структурные переходы, так как известно [8], что два атома теллура, локализованных около его положения в кристаллической решетке, могут служить ловушкой для дырки. При захвате на эту ловушку дырки получается полярон — аналог  $H$ -центра. Следующим этапом в этом процессе при наличии внешнего электромагнитного излучения может быть образование биполярных  $F$ - и  $H$ -комплексов вследствие кулоновского взаимодействия при  $T = 220 \div 250$  К. Эти комплексы, будучи нейтральными, не участвуют в процессе переноса заряда в образце, но тем не менее оказывают влияние на процессы рассеяния носителей заряда и фоточувствительность материала, связывая один из носителей.

#### Список литературы

- [1] Коровин Л.И., Павлов С.Т. // ЖЭТФ. 1986. Т. 26. С. 979–983.
- [2] McCombe B.D., Wagner R.J. // Proc. Int. Conf. on the Physics of Semiconductors / Ed. M. Miasek. Warsaw, Polish Scientific, 1972. P. 321.
- [3] Pfeiffer P., Zawadzki W. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. P. 762.
- [4] Sohn R.B., Ram-Mohan L.R., Xie H., Wolff P.A. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 3608–3612.
- [5] Xie H., Ram-Mohan L.R., Wolff P.A. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 3620–3628.
- [6] Hansen G.L., Schmit J.L., Casselman T.N. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 5. P. 7099–7104.
- [7] Козырев С.П., Пырклов В.Н., Водопьянов Л.К. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 8. С. 2372–2381.
- [8] Leung C.H., Brunet G., Song K.S. // J. Phys. C. 1985. V. 18. P. 4459–4463.

НИИ «Гиредмет»  
Москва

Поступило в Редакцию  
19 июля 1993 г.