

Влияние инверсии зон на фононные спектры твердых растворов $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

© Л.К. Водопьянов, И.В. Кучеренко[¶], А. Марчелли*, Е. Бураттини*,
М. Пиччинини*, М. Честелли Гауди*, Р. Трибуле⁺

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

* Национальная лаборатория Фраскати ИНФН,
00044 Фраскати, Италия

⁺ Лаборатория физики твердого тела, ЦНРС,
Медон, Франция

(Получена 26 апреля 2005 г. Принята к печати 10 мая 2005 г.)

Узкозонные полупроводниковые сплавы II–VI и IV–VI являются удобным объектом для исследования электрон-фононного взаимодействия. Однако в сплавах IV–VI концентрация свободных носителей достаточно высока ($\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$), что затрудняет изучение этого эффекта методом оптического отражения. Концентрация свободных носителей в узкозонных твердых растворах $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ значительно меньше ($\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$), поэтому плазменная составляющая оказывает меньшее влияние на спектр решеточного отражения. Спектры отражения кристаллов $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ с $x = 0.1-1$ исследовались в далекой инфракрасной области в диапазоне $30-700 \text{ см}^{-1}$ в интервале температур $40-300 \text{ К}$. С помощью дисперсионного анализа и анализа Крамерса–Кронига определены частоты ТО-фононов HgTe - и ZnTe -подобных мод в зависимости от состава. Показано, что перестройка фононного спектра имеет двухмодовый характер. В узкозонном сплаве с $x = 0.1$ измерены температурные зависимости частот ТО-фононов и параметра затухания в интервале температур $80-200 \text{ К}$. Впервые оптическими методами обнаружено уменьшение частоты ТО-фонона мягкой моды вблизи точки инверсии зон при $T = 110 \text{ К}$. Параметр затухания несколько возрастает в окрестности этой температуры. Полученные результаты качественно согласуются с теоретической моделью Кавамуры и др., учитывающей влияние электрон-фононного взаимодействия на частоту мягкой моды в соединениях IV–VI.

PACS: 63.20.-e, 63.20.Dj, 63.20.Mt

1. Введение

Узкозонные сплавы II–VI и IV–VI являются удобным объектом для исследования электрон-фононного взаимодействия. Однако в сплавах IV–VI концентрация свободных носителей достаточно высока ($\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$), что затрудняет исследование этого эффекта методом оптического отражения. Концентрация свободных носителей в узкощелевых твердых растворах $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ значительно меньше ($\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$), поэтому плазменная составляющая оказывает меньшее влияние на спектр решеточного отражения.

Зонная структура твердых растворов HgZnTe аналогична зонной структуре хорошо изученных твердых растворов HgCdTe [1]. Бинарное соединение ZnTe является широкозонным полупроводником, а HgTe — полуметаллом. Зона проводимости твердых растворов $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ с полупроводниковой стороны имеет симметрию Γ_6 , а валентная зона, состоящая из вырожденных в точке Γ зон легких и тяжелых дырок, имеет симметрию Γ_8 . После инверсии зон твердые растворы HgZnTe становятся полуметаллом. В точке инверсии пересекаются все три зоны. Согласно [2], в растворе с $x = 0.1$ бесщелевое состояние достигается при $T \approx 120 \text{ К}$. Плавно изменяя температуру в окрестности этой точки, можно пройти через точку инверсии зон.

Уменьшение частоты поперечного оптического (ТО) фонона вблизи точки инверсии зон в результате электрон-фононного взаимодействия теоретически было предсказано Кавамурой и др. для узкозонных сплавов IV–VI [3]. Согласно предложенной модели, деформация, вызванная оптической модой, расщепляет почти вырожденные в точке инверсии уровни, и энергетическая щель увеличивается. Уменьшение энергии электронной системы в результате понижения энергии электронов валентной зоны компенсируется увеличением упругой энергии решетки, вызывая размягчение соответствующей фононной моды. Согласно [3], разность квадратов исходной и перенормированной частот составляет

$$\Delta \propto \ln \frac{1}{E_F + E_G - \hbar\omega_{\text{ТО}}}.$$

Здесь E_F — уровень Ферми, E_G — ширина запрещенной зоны, $\omega_{\text{ТО}}$ — частота ТО фонона. При $E_G + E_F \approx \hbar\omega_{\text{ТО}}$ частота ТО фонона имеет минимальное значение. Величина этого эффекта пропорциональна константе электрон-фононного взаимодействия, выраженной через оптический деформационный потенциал.

2. Эксперимент

Серия монокристаллических образцов $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 0.1-1$) была выращена методом перемещающейся зоны нагрева. Подробное описание этого метода дано в

[¶] E-mail: vodopian@mail.lebedev.ru

работе [4]. Состав образцов (x) определялся рентгеновским микрондовым анализатором и из рентгеновских дифракционных измерений постоянной решетки. Для оптических измерений образцы полировались механически и травлением в полирующем травителе. Концентрация электронов, измеренная из эффекта Холла, составляла $n = 4.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при $T = 77 \text{ К}$, а подвижность $\mu = 920 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

Коэффициент отражения измерялся в геометрии почти нормального падения света на спектрометре Фурье типа Bruker Equinox 55 FTIR в диапазоне частот $30\text{--}700 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} . В качестве детектора использовался охлажденный до гелиевой температуры полупроводниковый болометр. Измерения на всех образцах проведены при температурах 40, 100, 200 и 300 К. Измерения на узкозонном образце с $x = 0.1$ дополнительно проводились в интервале температур $80\text{--}140 \text{ К}$ с шагом 10 К .

3. Анализ спектров отражения и обсуждение результатов

Спектры отражения $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ для различных составов представлены на рис. 1. Для всех составов четко видны две полосы отражения, характерные для двухмодового типа перестройки ТО-фононного спектра, что полностью согласуется с результатами предыдущих исследований [5]. Из рисунка также видно, что с увеличением концентрации Hg растет сила осциллятора HgTe-подобной моды и уменьшается сила осцилляторов ZnTe-подобной моды. При частоте 95 см^{-1} наблюдается дополнительная фононная мода в кристаллах с $x = 0.2$ и 0.1 . Природа этой моды до сих пор не ясна, но есть предположения, что она связана с вакансиями Hg [5]. В узкозонных образцах с $x = 0.2$ и 0.1 плазменные колебания вносят заметный вклад в коэффициент отражения. Это проявляется в увеличении R при частотах меньше 100 см^{-1} (рис. 1).

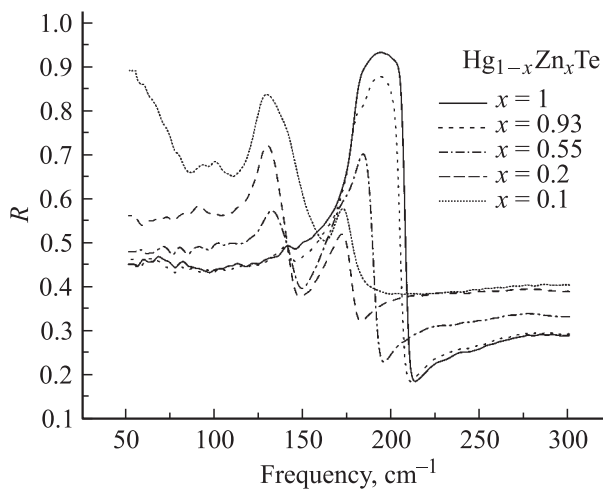


Рис. 1. Спектры отражения кристаллов $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ при $T = 295 \text{ К}$.

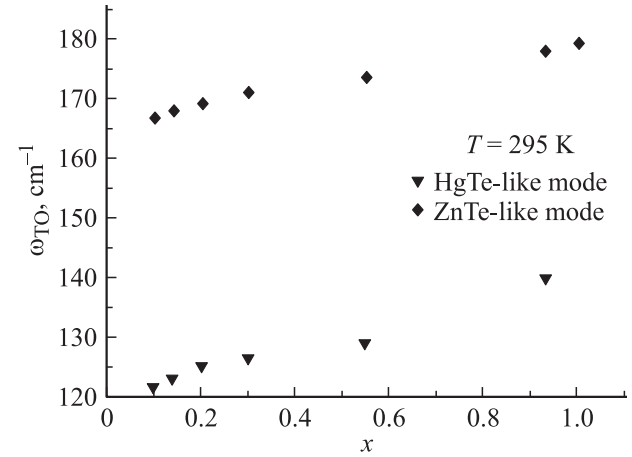


Рис. 2. Зависимости частоты ТО фононов HgTe- и ZnTe-подобных мод от состава в кристаллах $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ при $T = 295 \text{ К}$.

Для анализа спектров инфракрасного (ИК) отражения использовалась динамическая диэлектрическая функция в виде

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{hf}} + \sum_j \frac{S_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_j} - \frac{\omega_p^2 \varepsilon_{\text{hf}}}{\omega(\omega + i\Gamma)}, \quad (1)$$

где первый член ε_{hf} — высокочастотная диэлектрическая проницаемость; второй член представляет вклад колебательных мод решетки и дефектов с частотами фононных мод ω_j , силами осцилляторов S_j и параметрами затухания Γ_j ; третий член связан с плазменными колебаниями с частотой ω_p и параметром затухания $\Gamma = 1/\tau$, где τ — время релаксации свободных носителей заряда.

Спектры отражения сначала анализировались на основе соотношения Крамерса–Кронига, затем проводился дисперсионный анализ с использованием диэлектрической функции (1). Подгонка расчетных значений коэффициента отражения к экспериментальным данным осуществлялась по программе, использующей метод наименьших квадратов. Эта процедура позволила определить зависимости от состава и температуры следующих параметров: частоты ТО фононов HgTe- и ZnTe-подобных мод, силы осцилляторов и параметров затухания. Из анализа преобразования Крамерса–Кронига были получены максимумы мнимой части диэлектрической проницаемости $\text{Im}(\varepsilon)$ и $\text{Im}(-1/\varepsilon)$, что дает возможность определить ТО и LO моды, которые мало отличались от частот, полученных из дисперсионного анализа.

На рис. 2 показаны зависимости частот ТО фононов $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ от состава при $T = 300 \text{ К}$. Видно, что в этом твердом растворе осуществляется двухмодовая перестройка фононного спектра.

Для исследования влияния бесщелевого состояния на спектр фононов был выбран кристалл с $x = 0.1$, в котором, согласно [2], пересечение зон при переходе от полупроводника к полуметаллу происходит при $T \approx 120 \text{ К}$. Спектры отражения были измерены в интервале температур $80\text{--}140 \text{ К}$ с шагом 10 К . Точность

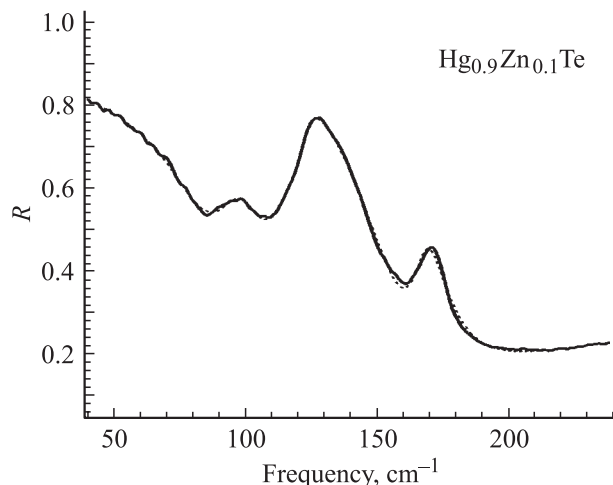


Рис. 3. Спектр отражения для образца $\text{Hg}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ при $T = 300$ К. Экспериментальные значения R обозначены точками, расчетные значения с учетом диэлектрической функции (1) показаны сплошной кривой.

подгонки расчета к эксперименту для коэффициента отражения с динамической диэлектрической функцией в образце с $x = 0.1$ продемонстрирована на рис. 3. Ошибка определения параметров для этого образца находилась в пределах 0.011–0.017.

Температурные зависимости HgTe - и ZnTe -подобных мод представлены на рис. 4 и 5. Температурная зависимость частоты HgTe -подобной моды имеет минимум при $T = 110$ К. Следует отметить, что плазменная частота имеет максимум при $T = 110$ К (рис. 6). Максимальные значения ω_p соответствуют минимальным значениям эффективной массы электронов вблизи бесщелевого состояния.

Параметр затухания Γ несколько увеличивается в интервале 120–80 К (рис. 4), но в действительности $\Delta\Gamma$ имеет большие значения, если принять во внимание, что Γ монотонно уменьшается с уменьшением температуры из-за уменьшения ангармоничности. Мы наблюдали такое поведение Γ в полупроводниковых образцах с $x = 0.2$ –0.93. Когда энергетическая щель становится сравнимой с энергией ТО фонона, возникает дополнительный канал рассеяния в результате виртуальных переходов электронов из валентной зоны в зону проводимости с участием фононов, что и приводит к увеличению Γ .

Сила осциллятора HgTe -подобной моды растет с уменьшением температуры, т. е. с уменьшением ширины энергетической щели, и имеет максимум при $T = 110$ К. Для объяснения этого результата следует, вероятно, учесть влияние электрон-фононного взаимодействия на диэлектрическую функцию в условиях, когда ширина запрещенной зоны E_G становится сравнимой с энергией ТО фонона.

Частота ZnTe -подобной ТО моды имеет совсем другую температурную зависимость: она возрастает при уменьшении температуры в интервале 300–80 К от

166.5 до 171.8 cm^{-1} . В области бесщелевого состояния можно заметить лишь незначительное изменение наклона. Следует отметить, что существует корреляция между характером температурных зависимостей HgTe -

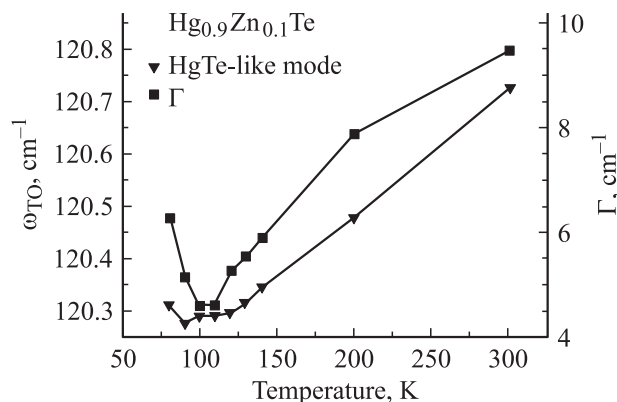


Рис. 4. Температурные зависимости частоты ТО фонона HgTe -подобной моды и параметра затухания Γ в образце с $\text{Hg}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$.

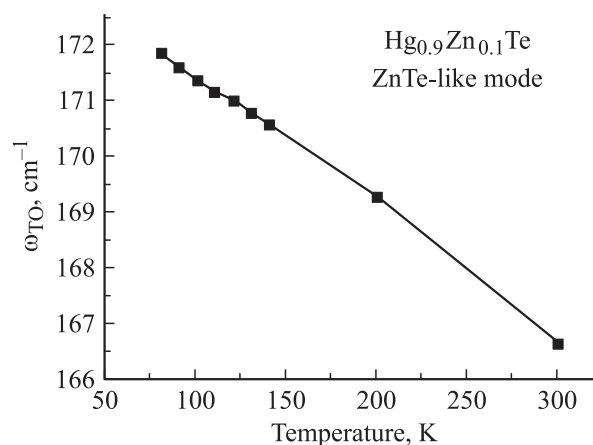


Рис. 5. Температурная зависимость частоты ТО фонона ZnTe -подобной моды в образце $\text{Hg}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$.

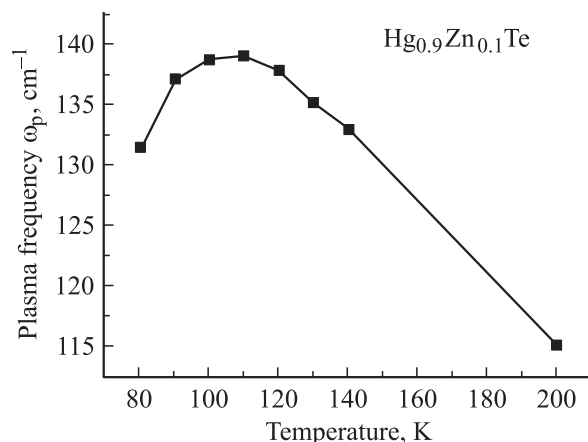


Рис. 6. Температурная зависимость плазменной частоты ω_p в образце $\text{Hg}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$.

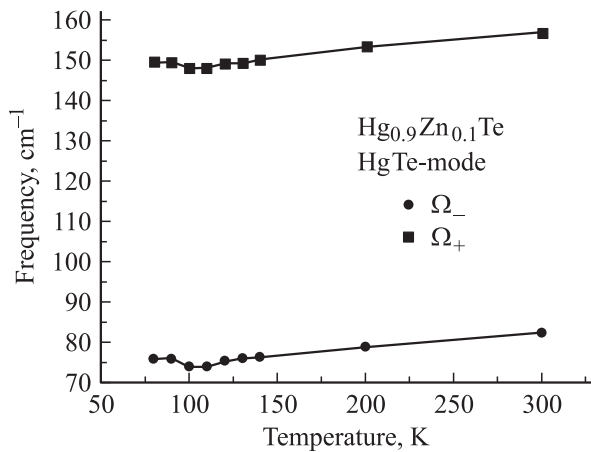


Рис. 7. Температурная зависимость мод Ω_+ и Ω_- в образце $\text{Hg}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$.

и ZnTe-подобных мод и температурной зависимостью запрещенной зоны этих бинарных соединений: температурный коэффициент ZnTe отрицателен, а HgTe положителен. Это указывает на возможную корреляцию между колебательными модами и электронной структурой сплавов $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.

В кристаллах с $x = 0.1$ существует сильное взаимодействие LO фононов HgTe-подобной моды с плазменными колебаниями. Плазменная частота пересекается с частотой LO фонона моды HgTe, в результате чего возникает электрон-фононное спаривание [6]. Это взаимодействие не позволяет непосредственно определить частоты LO фононов HgTe-подобной моды. Плазмон-фононные HgTe-подобные спаренные моды Ω_+ и Ω_- определялись из частотной зависимости

$$\text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon} \right) = \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2},$$

где ε' и ε'' — действительная и мнимая части диэлектрической функции, полученные из преобразований Крамерса–Кронига и дисперсионного анализа. Температурные зависимости спаренных HgTe-подобных мод представлены на рис. 7. На этих кривых также имеются минимумы при $T = 120\text{--}110\text{ K}$.

4. Заключение

Таким образом, мы наблюдали уменьшение частоты TO фонона HgTe-подобной моды и увеличение параметра затухания вблизи точки инверсии зон в $\text{Hg}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$. Этот результат качественно согласуется с предсказаниями теории, развитой для узкозонных полупроводников IV–VI [3]. Для объяснения представленных в данной работе результатов необходимо создание новой теоретической модели, учитывающей особенности зонной структуры твердых растворов II–VI.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 03-02-17110.

Список литературы

- [1] R. Dornhaus, G. Nimtz. *Narrow-Gap Semiconductors. Springer Tracts in Modern Physics* (Springer Verlag, Berlin–Heidelberg–N. Y.–Tokyo, 1985) v. 98, p. 119.
- [2] A. Sher, D. Eger, A. Zemel, H. Feldstein, A. Raizman. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4**, 2024 (1986).
- [3] H. Kawamura, S. Katayama, S. Tanako, Hotta. *Sol. St. Commun.*, **14**, 259 (1974).
- [4] R. Tribulet, A. Lasbley, B. Toulouse, R. Granger. *J. Cryst. Growth*, **79**, 695 (1986).
- [5] M.P. Volz, F.R. Szofran, S.L. Lehoczky, Ching-Hua Du. *Sol. St. Commun.*, **75**, 943 (1990).
- [6] M. Balkanski. *Infr. Phys.*, **29**, 729 (1989).

Редактор Т.А. Полянская

Effect of band inversion on the phonon spectra of $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ semiconductor alloys

L.K. Vodopyanov, I.V. Kucherenko, A. Marchelli*, E. Burattini*, M. Piccinini*, M. Cestelli Guidi*, R. Tribulet⁺

Lebedev Physical Institute,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia

* Laboratori Nazionali Frascati INFN,
00044 Frascati, Italy

⁺ Laboratories de Physique des Solides, CNRS,
Medon, France

Abstract II–VI and IV–VI narrow-gap semiconductor alloys are very suitable subjects for study of the electron-phonon interaction. However, free carrier concentration is fairly high ($\sim 10^{18}\text{ cm}^{-3}$) in IV–VI alloys that makes difficult to study this phenomenon by the optical reflection method. Free carrier concentration in $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ is much less ($\sim 10^{16}\text{ cm}^{-3}$) and as a result plasma vibration has less effect on the lattice vibration spectrum. Reflection spectra of $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ with $x = 0.1\text{--}1$ were studied in far infrared region $30\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ in the temperature range $40\text{--}300\text{ K}$. Composition dependences of TO-phonon HgTe- and ZnTe-like modes are determined. It was found that the phonon spectra has two-mode behavior. Temperature dependences of TO-phonon frequencies and damping parameter Γ are measured in the temperature range $80\text{--}200\text{ K}$ in $\text{Hg}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$. For the first time decreasing of TO-phonon frequency of HgTe-like mode was observed near the band inversion point at $T = 110\text{ K}$. The damping parameter slightly increases in vicinity of this temperature. Experimental results qualitatively agree with the Kawamura theory model which takes into account influence of the electron-phonon interaction on the TO-phonon frequency of soft mode in IV–VI narrow-gap semiconductors.