

УДК 621.315.592

А. И. Белогорохов, В. М. Лакеев, Л. И. Белогорохова

(Москва)

**ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЯМИ
СОСТАВА И ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ МОДАМИ
В ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Cd_xHg_{1-x}Te$**

Оптические спектры кристаллов $Cd_xHg_{1-x}Te$ в области так называемой «полосы остаточных лучей» представляют собой целый набор резонансных колебаний, в большей части обусловленных решеточными колебаниями. Сделана попытка идентифицировать ряд дополнительных мод, имеющих место в низкотемпературных спектральных зависимостях коэффициента отражения, как резонансное поглощение на вакансионных комплексах в решетке кристаллов $Cd_xHg_{1-x}Te$. Расчет значений частот таких колебаний проведен в рамках модели эффективной диэлектрической среды.

Введение. Неразрушающие методы инфракрасной спектроскопии часто используются для получения информации о дисперсионной зависимости функции диэлектрического отклика исследуемого материала. К последним относятся и гетерополярные полупроводниковые кристаллы, в частности $Cd_xHg_{1-x}Te$. Для них диэлектрический отклик в дальнем инфракрасном диапазоне волновых чисел определяется в основном оптическими фонами. Тем не менее реальный твердый полупроводниковый раствор в значительной степени отличается от идеального. Это обусловлено неизбежным присутствием в реальном кристалле всякого рода точечных дефектов, которые могут оказывать значительное влияние на электрофизические характеристики материала. К примеру, катионные вакансии, вероятность образования которых зависит от ближнего порядка [1], влияют на указанные свойства кристаллов $Cd_xHg_{1-x}Te$. Диффузионно-кинетические процессы с участием собственных дефектов на стадии выращивания и дальнейших термических отжигов полупроводников могут являться причиной неоднородного распределения состава и свободных носителей заряда в объеме кристалла. Для $Cd_xHg_{1-x}Te$ и других материалов к настоящему времени получен целый ряд экспериментальных результатов, для понимания которых требуется дальнейшее развитие наших представлений о природе явлений, приводящих к возникновению естественных неоднородностей в реальном полупроводнике. В рамках данной статьи не будут затрагиваться вопросы, связанные с влиянием эффектов упорядочения на свойства кристаллов $Cd_xHg_{1-x}Te$. Этот вопрос недавно детально обсуждался в текущей литературе [2-4]. В данной работе сделана попытка проанализировать оптические

свойства образцов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ различного состава с учетом стохастического распределения микронеоднородностей в них. В связи с этим необходимо провести расчеты эффективной диэлектрической функции неупорядоченного кристалла. Существует два подхода к решению подобной проблемы, такие как приближение эффективной среды [5, 6] и самосогласованный подход [7]. Однако полного согласования решений между ними нет даже в приложении к традиционным оптически неоднородным средам, таким как металлические суспензии.

Эксперимент. Исследовались оптические свойства монокристаллических образцов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ состава $0,19 < x < 0,37$ с использованием метода инфракрасной спектроскопии в диапазоне волновых чисел $10 - 700 \text{ см}^{-1}$ и в интервале температур от 8 до 295 К. Оптические спектры регистрировались с помощью фурье-спектрометра IFS-113v ("Bruker") с разрешением по волновым числам $0,2 \text{ см}^{-1}$ во всем спектральном интервале. Для проведения низкотемпературных измерений использовался оптический гелиевый криостат Oxford Instruments. Образцы $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ представляли собой как монокристаллы, выращенные методом Бриджмена, так и эпитаксиальные пленки на подложках CdTe, полученные методом жидкофазовой эпитаксии, с *n*- или *p*-типом электропроводности. Концентрация *n* и подвижность μ носителей заряда, оцененные по холловским измерениям при температуре $T = 77,3 \text{ К}$, составляли $n = (0,28 - 2,0)10^{15} \text{ см}^{-3}$, $\mu_n = (0,8 - 2,5)10^5 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $p = (1,4 - 9,0)10^{15} \text{ см}^{-3}$, $\mu_p = (600 - 700) \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно. Исследованные образцы не имели двойников и малоугловых границ. Количество остаточных примесей в материале контролировалось методами рентгено-спектрального, лазерного микроанализа и с помощью масс-спектрометрии вторичных ионов. Подобный отбор образцов для проведения исследований обуславливался тем, что электрически активными центрами в основном могли быть лишь структурные дефекты в кристаллах. Их максимальная концентрация в выращенных образцах составляла $N_D = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,2$) и $N_D = 8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0,3$).

Математический анализ. Использовалась модель Максвелла – Гарнета, в рамках которой предполагалось, что в статистически однородной матрице $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ с диэлектрической проницаемостью $\epsilon_{\text{МСТ}}$ случайным образом распределены включения другого материала (примеси, вакансии с $\epsilon_2 = 1$, локальные образования различного размера с отклонением от среднестатистического состава материала и т. д.) с диэлектрической проницаемостью ϵ_x . В этом случае выражение для дисперсионной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega)$ запишется в следующем виде:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\text{МСТ}}(\omega) \epsilon'_\infty(\omega) \left(\frac{\omega^2 - \omega_{\text{ЛО}}^2 + i\gamma\omega}{\omega^2 - \omega_{\text{ТО}}^2 + i\gamma\omega} \right). \quad (1)$$

Здесь в качестве $\epsilon_{\text{МСТ}}(\omega)$ использовалось соотношение

$$\epsilon_{\text{МСТ}}(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{n=1}^2 \frac{\rho_n \omega_{\text{ТО}n}^2}{\omega_{\text{ТО}n}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} - \frac{\epsilon_\infty \omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}, \quad (2)$$

которое справедливо для диэлектрической функции объемного материала $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. Под ω_{TO} и ω_{LO} подразумеваются частоты поперечного и продольного оптических фононов; ϵ_∞ и ϵ_0 есть значения высокочастотной и статической диэлектрической проницаемости; Γ и γ – параметры затухания фононных и плазмонных колебаний; ω_p – плазменная частота; ω – текущая частота.

При проведении вычислений использовались значения входящих в выражение (2) параметров, приведенные в [8]. Для остальных величин из уравнения (1) справедливы следующие соотношения:

$$\epsilon'_\infty = \frac{(2f+1) + 2(1-f)\epsilon_\infty}{(1-f) + (f+2)\epsilon_\infty}, \quad (3)$$

$$\omega_{\text{LO}}'^2 = \frac{(2f+1) + 2(1-f)\epsilon_0}{(2f+1) + 2(1-f)\epsilon_\infty} \omega_{\text{TO}}^2, \quad (4)$$

$$\omega_{\text{TO}}'^2 = \frac{(1-f) + (f+2)\epsilon_0}{(1-f) + (f+2)\epsilon_\infty} \omega_{\text{TO}}^2. \quad (5)$$

Здесь под f подразумевается так называемый фактор заполнения, т. е. степень присутствия в исследуемом материале каких-либо включений, имеющих отличное от матрицы значение диэлектрической проницаемости. Если теперь использовать абсолютный аналогичный подход в рамках этой же модели, но примененный к обратной задаче, то выражения для зависимостей (1), (3)–(5) необходимо переписать в следующем виде:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'_\infty \left(\frac{\omega^2 - \omega_{\text{LO}}'^2 + i\gamma\omega}{\omega^2 - \omega_{\text{TO}}'^2 + i\gamma\omega} \right), \quad (6)$$

$$\epsilon'_\infty = \frac{(2f+1)\epsilon_\infty + 2(1-f)}{(1-f)\epsilon_\infty + (f+2)}, \quad (7)$$

$$\omega_{\text{LO}}'^2 = \frac{(2f+1)\epsilon_0 + 2(1-f)}{(2f+1)\epsilon_\infty + 2(1-f)} \omega_{\text{TO}}^2, \quad (8)$$

$$\omega_{\text{TO}}'^2 = \frac{(1-f)\epsilon_0 + (f+2)}{(1-f)\epsilon_\infty + (f+2)} \omega_{\text{TO}}^2. \quad (9)$$

В случае если под включениями другого материала понимать вакансии, комплексы вакансий, то удобно воспользоваться модифицированным подходом, предложенным авторами работы [9]. Его можно рассматривать как частный случай модели эффективной диэлектрической среды. В его основе лежит предположение, что компоненты исходного материала и вакансионные комплексы неравномерно распределены в какой-либо эффек-

тивной среде. Теперь для того, чтобы вычислить значение $\varepsilon(\omega)$, необходимо решить следующее квадратное уравнение:

$$\frac{p[\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon(\omega)]}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon(\omega)} + \frac{(1-p)[\varepsilon_2(\omega) - \varepsilon(\omega)]}{\varepsilon_2(\omega) + 2\varepsilon(\omega)} = 0, \quad (10)$$

где p – параметр, соответствующий доле в данном случае вакансионных комплексов, распределенных в некоторой эффективной среде. Для ε_1 и ε_2 можно записать:

$$\varepsilon_1(\omega) = \frac{\varepsilon_{\text{МСТ}}(\omega)[2fa + b]}{b - fa}, \quad (11)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\varepsilon_x(\omega)[(1-f)d + c]}{c - (1-f)d},$$

$$a = \varepsilon_x(\omega) - \varepsilon_{\text{МСТ}}(\omega), \quad b = 2\varepsilon_{\text{МСТ}}(\omega) + \varepsilon_x(\omega),$$

$$c = 2\varepsilon_x(\omega) + \varepsilon_{\text{МСТ}}(\omega), \quad d = -a,$$

$$p = \frac{(1 - f^{1/3})^3}{(1 - f^{1/3})^3 + 1 - (1 - f^{1/3})^3}. \quad (12)$$

Здесь $\varepsilon_x(\omega)$ – значение диэлектрической функции материала второго типа. В случае вакансий примем $\varepsilon_x(\omega) = 1$. Под параметром p можно полагать и возможное число распределений вакансионных комплексов определенного размера R_1 внутри объема материала $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, имеющего размер R_2 . Будем считать, что R_1 и R_2 – радиусы сферических образований. Далее варьируя значения параметров, входящих в уравнения (3)–(5), (7)–(11), можно определить условия появления дополнительных фононных мод в оптических спектрах кристаллов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, имеющих микроструктурные нарушения. На следующем этапе необходимо провести сравнение спектрального положения подобных дополнительных мод со значениями фононов, полученными из экспериментальных оптических спектров. Последние, в свою очередь, обрабатывались с использованием соотношений Крамерса – Кронига [10]. Частоты оптических ГО-, ЛО-фононов, вычисленные в предположении статистически равномерного распределения компонентов в кристалле $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, получены в [11].

Обсуждение результатов измерений. На рис. 1 приведены спектральные зависимости коэффициента отражения образцов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ различного состава, полученные в области длин волн, соответствующих фононному резонансу, при $T = 8\text{K}$. Стрелками показаны положения частот оптических фононов, активных в изотропном материале $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. Можно видеть изменение соотношения интенсивностей CdTe-моды (в области больших волновых чисел) и HgTe-моды с увеличением x . Из этого рисунка видно, что, наряду с известными фононными модами, в спектрах образцов присутствуют дополнительные особенности, обозначенные как χ . Мы здесь не указываем положение так называемой моды « 137 см^{-1} » [12], причина появления которой интенсивно изучалась авторами работ [2, 12], но до сих пор нет

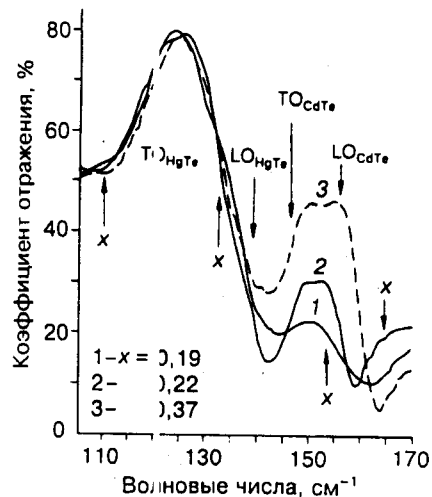


Рис. 1. Спектры отражения образцов $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ различного состава, полученные при $T = 8 \text{ K}$

окончательной ясности в этом вопросе. На рис. 2 и 3 приведены спектральные зависимости функций $\text{Im}(\epsilon)$ и $\text{Im}(\epsilon^{-1})$ при $T = 8 \text{ K}$. Положения максимумов кривых в первом случае соответствуют значениям частот поперечных (ТО), во втором – продольных (ЛО) оптических фононов. Также на рисунке показано положение резонансных частот решеточных колебаний, рассчитанных согласно модели однородных ичеечных смещений [11]. Как следует из названия модели, в ее основу заложено предположение об однородном

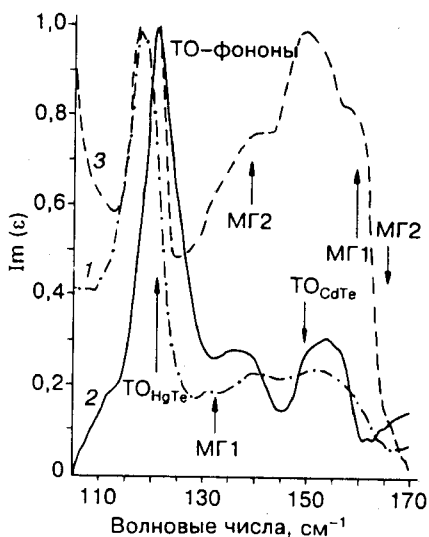


Рис. 2. Диэлектрическая функция $\text{Im}(\epsilon)$, рассчитанная по соотношениям Крамерса – Кронига. Номера кривых соответствуют следующим составам образцов: 1 – $x = 0,19$; 2 – $0,22$; 3 – $0,37$

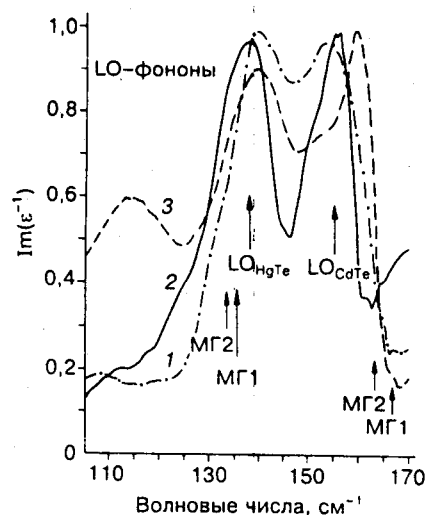


Рис. 3. Зависимость $\text{Im}(\epsilon^{-1})$, полученная из анализа Крамерса – Кронига спектров отражения, при $T = 8 \text{ K}$. Обозначения те же, что на рис. 2

распределении компонентов материала по объему кристалла [13]. Из рис. 2, 3 видно хорошее совпадение экспериментальных и расчетных фононных частот. Можно, далее, сделать вывод, что для данных образцов с высокой степенью вероятности эффекты упорядочения не имеют места. В противном случае должно было бы наблюдаться значительное смещение решеточных мод либо в область больших, либо меньших энергий в зависимости от того, далекодействующее или короткодействующее упорядочение произошло в процессе выращивания кристалла [14]. В число последних входит и спинодальный распад. Следует отметить, что подобные зависимости были получены и на других (как объемных, так и эпитаксиальных) образцах. Это вполне естественно, так как в задачу данного исследования входило изучение влияния лишь эффектов нарушения микроструктуры кристаллов. Тем не менее на приведенных зависимостях присутствуют дополнительные особенности, которые хорошо видны, если разложить эти кривые с помощью нескольких гауссианов. Положение их максимумов совпадает с частотами дополнительных фононов, обозначенных как МГ1 и МГ2, в соответствии с тем, в рамках какого подхода были получены их значения – прямого или обратного. Их присутствие в расчетных спектрах становится заметным начиная со значений f , мало отличных от нуля. На рис. 4 показаны экспериментальный и теоретический спектры образца 1. Последний является результатом решения обратной задачи восстановления спектра отражения согласно зависимостям (10)–(12). Следовательно, присутствие в образцах микроструктурных нарушений может быть причиной появления ряда неявно выраженных особенностей в спектрах отражения. Естественно, что они заметнее в оптических спектрах, полученных при низких температурах измерения. Тем не менее, как видно из рис. 4, нет полного соответствия между экспериментальной и теоретической кривой. Это может быть обусловлено тем обстоятельством, что в рамках статьи не рассматривались эффекты электрон-фононного (фрелиховские моды) взаимодействия в

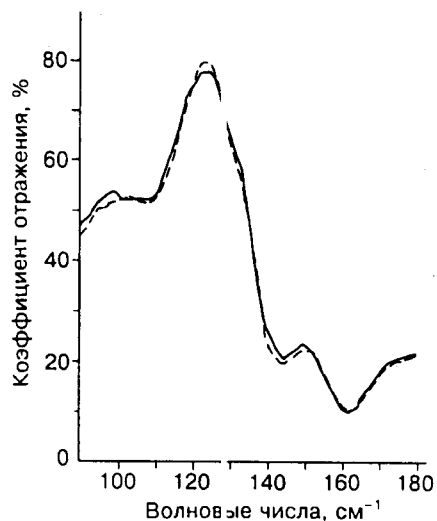


Рис. 4. Экспериментальный спектр отражения образца $\text{Cd}_{0.19}\text{Hg}_{0.81}\text{Te}$ (сплошная кривая) и теоретически рассчитанный (штриховая кривая), полученные при $T = 8 \text{ K}$

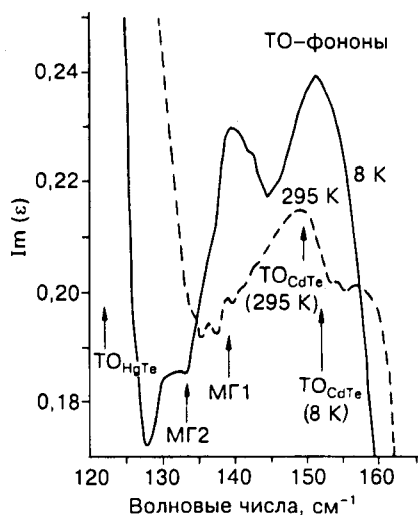


Рис. 5. Зависимость $\text{Im}(\epsilon)$, полученная из анализа Крамерса – Кронига экспериментального спектра отражения образца $\text{Cd}_{0,19}\text{Hg}_{0,81}\text{Te}$ в области Cd–Te решеточных колебаний при разных температурах измерения

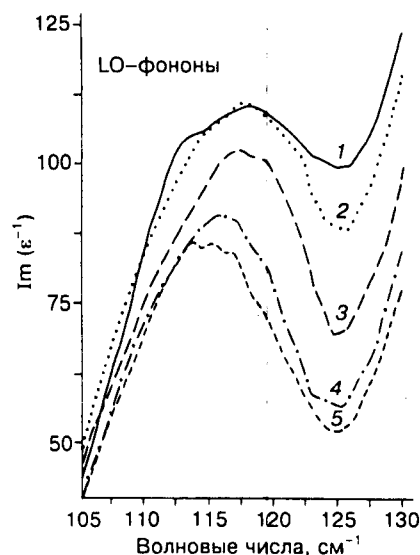


Рис. 6. Изменение формы пика кривой $f = \text{Im}(\epsilon^{-1})$, связанного с плазмонным вкладом в проводимость, с понижением температуры для образца $\text{Cd}_{0,37}\text{Hg}_{0,63}\text{Te}$. Номера кривых соответствуют следующим температурам (K): 1 – 200; 2 – 140; 3 – 75; 4 – 40; 5 – 8

структурах с пониженной размерностью, под которыми в данном случае можно понимать либо сложные вакансионные комплексы, либо кластеры ртути, состоящие из нескольких сотен атомов. В таких системах необходимо применять микроскопический подход с учетом условий на границе раздела дефектный комплекс или кластер $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. В таком случае должны быть активными и поверхностные решеточные моды. Их присутствие в спектрах можно видеть на рис. 5 как своего рода «тонкую структуру». Частоты решеточных колебаний, идентифицированные в рамках настоящей работы, указаны стрелками. Рис. 6 иллюстрирует изменение формы низкочастотного пика на зависимости $\text{Im}(\epsilon^{-1})$ образца 3 с понижением температуры. Этот пик обусловлен вкладом плазмонов. Данное колебание характеризуется одной плазменной частотой. Тем не менее в спектре присутствуют дополнительные моды, связанные, на наш взгляд, с влиянием электрон-фононного взаимодействия. На это указывает и характер изменения данной моды с температурой. Подробный анализ таких эффектов выходит за рамки статьи и является предметом отдельного исследования.

Заключение. Оптические спектры кристаллов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ представляют собой целый набор резонансных колебаний, в большей части обусловленных решеточными колебаниями. Ряд дополнительных мод идентифицирован как решеточные, связанные с вакансионными микрокомплексами. Рассчитанные в рамках модели эффективной диэлектрической среды значения их частот удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами. В дальнейшем необходимо оценить размеры подобных

комплексов, а также исследовать природу появления других резонансных колебаний.

Работа выполнена в рамках проекта Российского фонда фундаментальных исследований (№ 96-02-18853).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Sher A., Berding M. A., Van Schilfgaarde M., Chen A. B.** HgCdTe status review with emphasis on correlations, native defects and diffusion // *Semicond. Sci. Technol.* 1991. N6. P. 59.
2. **Козырев С. П., Пырклов В. Н., Водопьянов Л. К.** К вопросу о природе решеточной моды « 137 см^{-1} » в сплаве $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. Модельный расчет ИК-активных решеточных колебаний для упорядоченной структуры типа CuAu-I и частично упорядоченных структур на ее основе в сплаве $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{C}$ // *ФТТ.* 1995. 37, вып. 5. С. 1293.
3. **Mintairov A. M., Temkin H.** Lattice vibrations and phonon-plasmon coupling in Raman spectra of *p*-type $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ // *Phys. Rev. B.* 1997. 55, N 8. P. 5117.
4. **Vasilevskiy M. I., Anda E. V.** Diffusion instability of homogeneous distribution of mercury in $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ // *Semicond. Sci. Technol.* 1995. N 10. P. 157.
5. **Gibson U. J., Craighead H. G., Buhrman R. A.** Topological consideration in the optical properties of granular composite films // *Phys. Rev. B.* 1982. 25. P. 1449.
6. **McMillan M. F., Devaty R. P., Mantese J. V.** Infrared properties of $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ cermet films // *Phys. Rev. B.* 1991. 43. P. 13838.
7. **Schwartz L. M.** Effective medium theory of electrical conduction in two-component anisotropic composites // *Physica.* 1994. N A207. P. 131.
8. **Белогорохов А. И.** Определение параметров зонной структуры материала $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ по спектрам отражения в дальней ИК-области // *Спектральные методы решения проблем физики твердого тела.* М.: ИСАН, 1988. С. 46.
9. **Sheng P.** // *Phys. Rev. Lett.* 1980. 45. P. 60
10. **Виноградова М. Б., Руденко О. В., Сухоруков А. П.** Теория волн. М.: Наука, 1979.
11. **Белогорохов А. И., Белов А. Г., Лакеенков В. М.** Расчет фононного спектра твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ на основе модифицированного варианта модели однородных ячеечных смещений // *Автометрия.* 1996 № 5. С. 8.
12. **Козырев С. П., Пырклов В. Н., Водопьянов Л. К.** Особенности перестройки колебательных спектров сплавов полупроводник-полуметалл CdTe-HgTe . Решеточные моды Cd-Te и Hg-Te колебаний // *ФТТ.* 1992. 34. С. 3695.
13. **Зингер Г. М., Ипатова И. П., Субашиев А. В.** Длинноволновые оптические колебания в смешанных кристаллах со структурой цинковой обманки // *ФТП.* 1976. 10, вып. 3. С. 479.
14. **Baranova O. V., Vasilevskiy M. I.** Phonons in a medium with correlated substitutional disorder: a one-dimensional study // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1992. N 4. P. 9299.

Поступила в редакцию 27 мая 1998 г.