

Оптические свойства кристаллов твердых растворов $(\text{InSb})_{1-x}(\text{CdTe})_x$

© В.А. Бродовой, Н.Г. Вялый, Л.М. Кнорозок

Киевский государственный университет им. Тараса Шевченко, 252022 Киев, Украина

(Получена 3 февраля 1997 г. Принята к печати 14 июля 1997 г.)

В пределах растворимости CdTe в InSb ($x \leq 0.05$) при комнатной температуре измерены спектры отражения и поглощения кристаллов твердых растворов $(\text{InSb})_{1-x}(\text{CdTe})_x$ в интервале длин волн 2.5–25 мкм. Анализ экспериментальных результатов подтвердил пригодность теории Кейна для всех исследованных составов. Определено изменение оптической ширины запрещенной зоны $\mathcal{E}_g^{\text{opt}}$ и эффективной массы на уровне Ферми m_c от состава. Показано, что минимальные величины $m_c = 0.8 \cdot 10^{-2} m_0$ и $\mathcal{E}_g^{\text{opt}} = 0.07$ эВ достигаются при $x = 0.02 - 0.03$. Из кривых поглощения в области поглощения свободными носителями заряда получена информация о преобладающем механизме рассеяния для каждого сплава. Выполнены рентгеноструктурные исследования и определено изменение постоянной решетки твердых растворов относительно чистого InSb, $\Delta a(x)$. Показано, что ход $m_c(x)$, $\mathcal{E}_g^{\text{opt}}(x)$ однозначно определяется изменением $\Delta a(x)$. В свою очередь $\Delta a(x)$ обусловлено сложным характером взаимодействия легирующих примесей между собой и решеткой InSb.

Известно, что всякого рода отклонения от идеальной кристаллической структуры в узкощелевых полупроводниках могут оказать заметное влияние на формирование энергетического спектра носителей заряда в том случае, если флуктуации потенциальной энергии электронов и дырок сравнимы с шириной запрещенной зоны ввиду ее малости. Примером таких неупорядоченных систем, в которых конфигурационный беспорядок реализуется в одной или в нескольких кристаллических подрешетках, являются твердые растворы (ТР) полупроводников.

В настоящей работе с целью получения информации о влиянии состава на параметры зонной структуры сплавов, исследованы спектры отражения и поглощения кристаллов системы $(\text{InSb})_{1-x}(\text{CdTe})_x$, образующих непрерывный ряд ТР при $x \leq 0.05$ [1–3].

Исследовались монокристаллы ТР, полученные направленной кристаллизацией расплава InSb, содержащего примеси Cd и Te в эквимолярном соотношении. Суммарная концентрация примесей изменялась от $3.75 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.0025$) до $7.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.05$). Синтез проводился в вакуумированных до 10^{-3} Па кварцевых ампулах. Расплав гомогенизировался при температуре 1100°C в течение не менее 100 ч. Состав и однородность сплавов контролировались методами рентгеноструктурного и микрохимического анализов. После механической полировки образцы обрабатывались полирующими травителями SP-4A. Размеры пластин составляли $0.8 \times 0.4 \times 0.3 \text{ см}^{-3}$. При измерении поглощения толщина пластин d уменьшалась до 70 мкм. Все кристаллы были n -типа. Концентрация свободных электронов n и их подвижность, μ_n , как функции от состава, вычислялись из измерений проводимости σ и холловского коэффициента R_x .

Измерение спектров отражения и поглощения выполнялись на двухлучевом спектрометре типа SPEKORD при комнатной температуре, в интервале длин волн от 2.5 до 25 мкм.

Исследовано девять групп образцов, параметры которых приведены в таблице. В пределах каждой из групп

спектры отражения измерялись в зависимости от концентрации электронов n . Коэффициент поглощения K находился из спектров оптического пропускания $T(\hbar\omega)$ по формуле

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-Kd}}{1 - R^{2Kd}}. \quad (1)$$

Спектры пропускания измерялись в интервале энергий фононов (0.1–0.5) эВ, где коэффициент отражения R был постоянен и равен 0.36.

На рис. 1, *a* показана зависимость коэффициента отражения от энергии падающих фотонов $\hbar\omega$ для ряда ТР

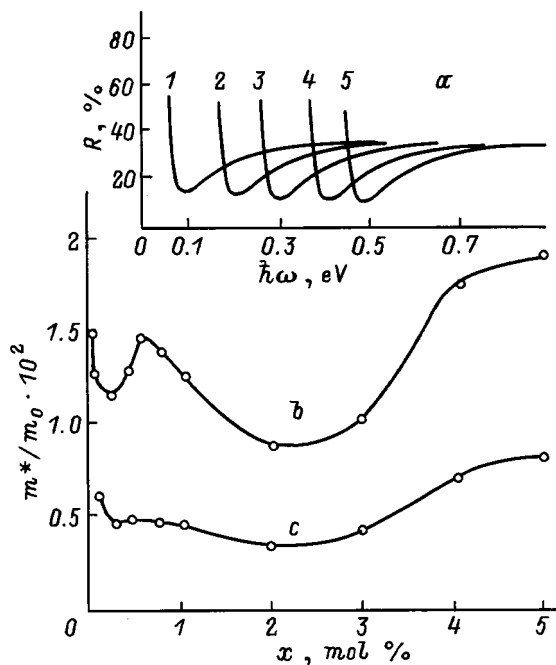


Рис. 1. *a* — зависимость коэффициента отражения R от энергии фотонов, кристаллов $(\text{InSb})_{1-x}(\text{CdTe})_x$, x : 1 — 0.03, 2 — 0.02, 3 — 0.01, 4 — 0.04, 5 — 0.05. Зависимость эффективной массы от состава; *b* — на уровне Ферми, *c* — на дне зоны проводимости.

Концентрация и холловская подвижность электронов кристаллов $(\text{InSb})_{1-x}(\text{CdTe})_x$ при $T = 300\text{ К}$

| № группы образцов | Состав, x | Концентрация электронов, в пределах группы n , см^{-3} | Подвижность электронов, в пределах группы μ_n , $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ |
|-------------------|-------------|---|---|
| 1 | 0 | $(7.2 \pm 4.6) \cdot 10^{16}$ | $(2.3 \pm 1.1) \cdot 10^4$ |
| 2 | 0.0025 | $(3.5 \pm 1.2) \cdot 10^{18}$ | $(6.2 \pm 3.8) \cdot 10^3$ |
| 3 | 0.005 | $(8.4 \pm 7.3) \cdot 10^{18}$ | $(8.2 \pm 7.1) \cdot 10^3$ |
| 4 | 0.0075 | $(6.4 \pm 1.9) \cdot 10^{18}$ | $(3.2 \pm 2.4) \cdot 10^3$ |
| 5 | 0.01 | $(2.8 \pm 0.8) \cdot 10^{18}$ | $(3.5 \pm 1.8) \cdot 10^3$ |
| 6 | 0.02 | $(7.2 \pm 1.6) \cdot 10^{17}$ | $(6.6 \pm 5.4) \cdot 10^3$ |
| 7 | 0.03 | $(6.6 \pm 2.1) \cdot 10^{17}$ | $(6.4 \pm 5.2) \cdot 10^3$ |
| 8 | 0.04 | $(7.7 \pm 3.5) \cdot 10^{17}$ | $(6.0 \pm 4.3) \cdot 10^3$ |
| 9 | 0.05 | $(1.1 \pm 0.7) \cdot 10^{19}$ | $(8.7 \pm 6.3) \cdot 10^2$ |

разного состава. Все кривые имели резко выраженный характерный минимум, соответствующий резонансному поглощению свободными носителями заряда. По положению минимумов ω_{\min} для разных x определялась эффективная масса носителей заряда на уровне Ферми m_e . Согласно [4],

$$m_c = e^2 n / \varepsilon_0 \omega_{\min}^2 (\varepsilon_{\infty} - 1). \quad (2)$$

Значение ε_{∞} для каждого состава вычислялось по методике, изложенной в [4]. Известно, что в области частот, близких к \mathcal{E}_g/\hbar , где \mathcal{E}_g — ширина запрещенной зоны исследуемого материала, коэффициент нормального отражения R равен $R = (\sqrt{\varepsilon_{\infty}} - 1)^2 / (\sqrt{\varepsilon_{\infty}} + 1)^2$. Из кривых на рис. 1, *a* видно, что при повышении энергии для всех составов R стремится к 36%, что дает значение $\varepsilon_{\infty} = 16$. Отметим, что, согласно [4], погрешность в определении m_c и ε_{∞} указанными методами не превышает 10–15%, если электронный газ сильно вырожден, что всегда имело место в нашем случае. Вычисленные по формуле (2) значения m_c/m_0 приведены на рис. 1, *b*.

Связь между m_c и n в предположении кейновского закона дисперсии может быть представлена в виде [5]

$$\left(\frac{m_c/m_0}{1 - m_c/m_0} \right)^2 = 32.5 \cdot 10^{-32} \frac{\mathcal{E}_g}{P^4} + 8.25 \cdot 10^{-30} \frac{n^{2/3}}{P^2}, \quad (3)$$

где матричный элемент оператора импульса P для InSb и других соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ с точностью до 20% равен $8.7 \cdot 10^{-8} \text{ эВ} \cdot \text{см}$.

На рис. 2, *a* приведены экспериментальные зависимости $[(m_c/m_0)/(1 - m_c/m_0)]^2 = f(n^{2/3})$. Видно, что экспериментальные точки ложатся на прямую линию, что служит подтверждением пригодности теории Кейна для всех исследованных составов. По отрезкам, отсекаемым прямыми от оси ординат, определена ширина запрещенной зоны $\mathcal{E}_g^{\text{opt}}$ для каждого из составов (рис. 2, *c*).

На рис. 3, *b* показаны типичные зависимости $K(\hbar\omega)$ для трех кристаллов с различным содержанием Cd и Te. На кривых поглощения можно выделить два нарастающих участка в областях больших и малых энергий, соответственно характеризующих межзонные переходы и поглощения свободными носителями заряда.

Используя в области малых энергий ($\hbar\omega < 0.3 \text{ эВ}$) известную связь между K и длиной волны падающего излучения λ , в виде $K = A\lambda^{\alpha}$, где показатель степени α зависит от механизма рассеяния носителей заряда, можно получить информацию о преобладающем механизме рассеяния для каждого сплава. Представленные в двойных логарифмических координатах кривые $K(\hbar\omega)$ ложились на прямую линию, что позволило определить параметр α . Вычисления дали для $x = 0.0025 - \alpha = 2$; $x = 0.05 - \alpha = 1.94$; $x = 0.02 - \alpha = 3.6$ и $x = 0.01 - \alpha = 3.5$. Значения α , близкие к 2, характерны для сильно вырожденных материалов. Для этих же ТР подвижность электронов $\mu_n = R_x \sigma$ в широком температурном интервале (100–400) К практически не зависит от температуры [3]. Величины $\alpha = 3-3.5$ наблюда-

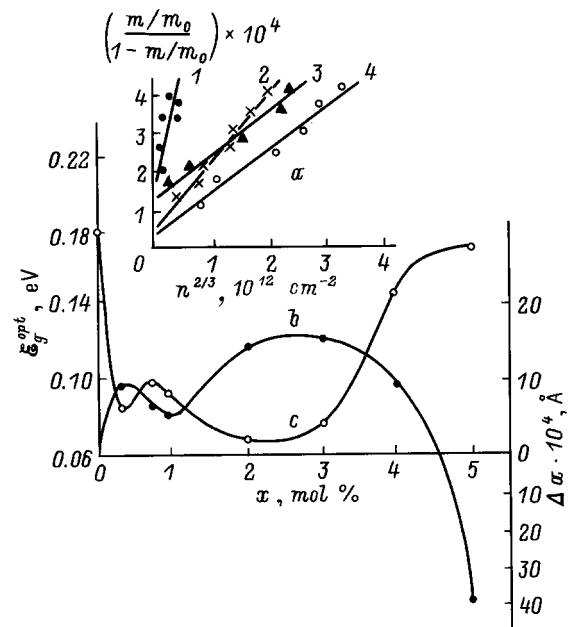


Рис. 2. *a* — зависимость эффективной массы электронов на уровне Ферми от их концентрации для разных x : 1 — 0.05, 2 — 0.01, 3 — 0.04, 4 — 0.0025. *b* — зависимость параметра решетки твердых растворов от состава. *c* — зависимость оптической ширины запрещенной зоны твердых растворов $\mathcal{E}_g^{\text{opt}}$ от состава.

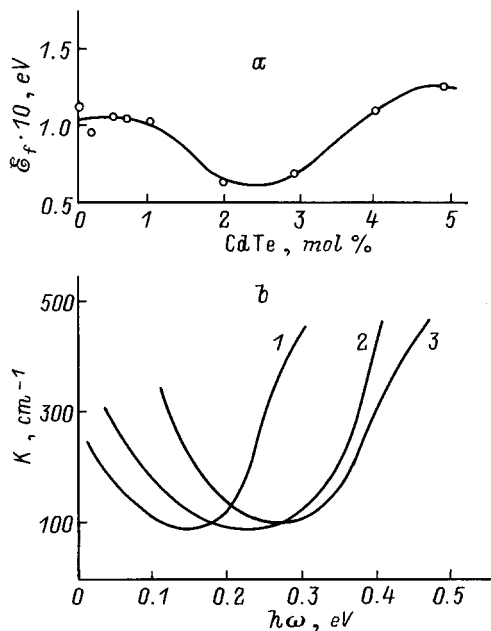


Рис. 3. *a* — зависимость положения уровня Ферми относительно дна зоны проводимости от состава. *b* — типичные кривые поглощения кристаллов твердых растворов $(\text{InSb})_{1-x}(\text{CdTe})_x$. *x*: 1 — 0.0025, 2 — 0.05, 3 — 0.01.

ются, если рассеяние происходит на ионах примесей. Этот вывод следует также из анализа температурной зависимости подвижности. В температурном интервале (100–400) К $\mu_n \sim T^\gamma$, где γ близко к 1.5 [3].

При более высоких энергиях ($\hbar\omega > 0.3$ эВ) анализ формы длинноволновой границы собственного поглощения затруднен по ряду причин, в том числе тем, что на поглощение при прямых переходах между соответствующими состояниями в зонах с одинаковым волновым числом может нагальтаться поглощение с участием хвостов плотности состояний. Существенным усложнением является и то, что в условиях сильного вырождения на поглощение в области длинноволнового края накладывается поглощение свободными носителями заряда. Анализ показал, что начиная с $K \geq 200 \text{ см}^{-1}$, $K^2 \sim \hbar\omega$, что характерно для прямых переходов. Оптическая ширина запрещенной зоны $\mathcal{E}_g^{\text{opt}}$ находилась по отрезкам, отсекаемым прямыми $K^2 \sim \hbar\omega$ от оси энергий с учетом положения уровня Ферми в зоне проводимости. Для оценки последнего использовались экспериментальные значения эффективной массы на уровне Ферми m_c . Согласно [6], связь между величинами эффективных масс на уровне Ферми и на дне зоны проводимости дается выражением

$$m_c = m_c(0) \left(1 + 2 \frac{\mathcal{E}_f}{\mathcal{E}_g} \right) \quad (4)$$

Значение $m_c(0)$ находилось по формуле [6]

$$1/m_c(0) = \frac{1}{m_0} \left(1 + \frac{\mathcal{E}_p}{\mathcal{E}_g} \right). \quad (5)$$

Для всех кристаллов со структурой алмаза и цинковой обманки $\mathcal{E}_p = 20$ эВ с точностью 20% [6]. Полученные таким образом величины \mathcal{E}_f и $m_c(0)$ приведены на рис. 1, *c* и 3, *a*. Значение $\mathcal{E}_g^{\text{opt}}$, полученное из анализа кривых поглощения, как по характеру зависимости от энергии, так и по абсолютным величинам практически совпадало с приведенным на рис. 2, *c*.

Из рис. 1, *c* и 2, *c* следует, что зависимости эффективной массы и оптической ширины запрещенной зоны от состава носят сложный, немонотонный характер. Минимальные значения $m_c = 0.8 \cdot 10^{-2} m_0$ и $\mathcal{E}_g^{\text{opt}} = 0.07$ эВ достигаются в области $x = 0.02-0.03$. Для выяснения причин наблюдаемых особенностей выполнены рентгеноструктурные исследования и определено изменение параметра решетки ТР $\Delta a(x) = a_x - a_0$, где a_x и a_0 — параметры решетки сплавов и чистого InSb соответственно (рис. 2, *b*). Из сопоставления кривых на рис. 1, *c*, 2, *c* и 2, *b* следует, что ход $m_c(x)$ и $\mathcal{E}_g^{\text{opt}}(x)$ однозначно определяется изменением $\Delta a(x)$. В свою очередь можно предположить, что зависимость $\Delta a(x)$ обусловлена сложным характером взаимодействия легирующих примесей между собой и с решеткой InSb.

Известно, что атомы Те замещают в решетке InSb атомы Sb и определяют электронный тип проводимости кристаллов, атомы Cd на местах In играют роль акцепторов. Тетраэдрические и ионные радиусы взаимодействующих атомов соответственно равны $R_{\text{Sb}} = 1.36 \text{ \AA}$, $R_{\text{Te}} = 1.32 \text{ \AA}$, $R_{\text{Te}^+} = 0.5 \text{ \AA}$, $R_{\text{In}} = 1.44 \text{ \AA}$, $R_{\text{Cd}} = 1.48 \text{ \AA}$, $R_{\text{Cd}^-} = 1.8 \text{ \AA}$ [7]. При этих условиях замена атомов Sb положительными ионами Te^+ приведет к растяжению решетки и увеличению Δa . Минимум при $x = 0.01$ можно объяснить увеличением содержания Cd в растворе в виде ионов Cd^- и уменьшением количества Te^+ вследствие кулоновского притяжения и образования нейтральных комплексов $(\text{CdTe})^0$ с постоянной решетки, близкой к InSb ($a_{\text{CdTe}} = 6.4822 \text{ \AA}$). Рост Δa ($0.01 < x < 0.03$), по-видимому связан с образованием в расплаве больших концентраций нейтральных комплексов типа In_2Te_3 , состоящих из трех ионов Te^+ на местах Sb, двух атомов In и отрицательной заряженной вакансии In. Учитывая, что для In_2Te_3 характерны две кубические модификации с постоянными решетки $a = 6.15 \text{ \AA}$ и $a = 18.40 \text{ \AA}$ [8], можно ожидать, что в первом случае произойдет расширение решетки ТР вследствие того, что $a_{\text{InSb}} > a_{\text{In}_2\text{Te}_3}$, а во втором — ее сжатие, так как $a_{\text{In}_2\text{Te}_3} > a_{\text{InSb}}$. Эффект будет иметь место, если с ростом степени легирования концентрация комплексов с большей постоянной решетки в ТР возрастает.

В заключение следует отметить, что в образцах, специально насыщенных Cd при изготовлении, максимум на кривой $\Delta a(x)$ и минимумы на кривых $\mathcal{E}_g^{\text{opt}}(x)$ и $m_c(x)$ при $x = 0.0025$ не наблюдались.

В итоге выполнения работы показано наличие взаимодействия между донорами и акцепторами в ТР, которое приводит к существенному изменению структуры решетки и физических свойств соответствующих материалов.

Список литературы

- [1] Э.Н. Хабаров, П.В. Шаровский. ДАН СССР, **155**, 542 (1964).
- [2] Л.А. Скоробогатова, Э.Н. Хабаров. ФТП, **8**, 401 (1974).
- [3] В.А. Анищенко, В.А. Бродовой, Н.Г. Вялый, В.А. Викулов, Л.М. Кнорозок. Неорг. матер., **29**, 332 (1993).
- [4] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [5] И.М. Цидильковский *Электроны и дырки в полупроводниках* (М., Наука, 1972).
- [6] И.М. Цидильковский. *Бесцелевые полупроводники — новый класс веществ* (М., Наука, 1986).
- [7] П.И. Баранский, В.П. Клочков, И.В. Потыкевич. *Полупроводниковая электроника. Справочник* (Киев, Наук. думка, 1975).
- [8] *Физико-химические свойства полупроводников. Справочник* (М., Наука, 1979) разд. 2. с. 70.

Редактор В.В. Чалдышев

Optical properties of crystalline solid solutions of $(\text{InSb})_{1-x}(\text{CdTe})_x$

V.A. Brodovoy, N.G. Vyaly, L.M. Knorozok

State University,
252022 Kiev, the Ukraine