

Оптические свойства монокристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($0 < x < 0.1$) в инфракрасном диапазоне длин волн

© А.И. Белогорохов[¶], В.М. Лакеенков, Л.И. Белогорохова*

Федеральное государственное унитарное предприятие, Научный центр "Гиредмет",
109017 Москва, Россия

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

(Получена 15 ноября 2000 г. Принята к печати 27 ноября 2000 г.)

Методами длинноволновой оптической спектроскопии исследовались дисперсионные зависимости коэффициента пропускания $T(\omega)$ монокристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($0 < x < 0.1$), выращенных с помощью модифицированного метода Бриджмена, в интервале температур 5–300 К. В неотожженных образцах, имеющих p -тип проводимости, наблюдалось резкое увеличение поглощения в области энергий, меньших ширины запрещенной зоны. Более того, при изменении температуры образца от 5 до 300 К зависимости $T(\omega)$ пересекаются практически на одной и той же длине волны. Рассчитаны теоретические дисперсионные зависимости $T(\omega)$ с учетом существенного вклада механизма межподзонного перехода носителей заряда в валентной зоне. Проведена оценка положения уровня Ферми в исследованных образцах при $T = 77.3$ и 295 К. При $x = 0.040$ – 0.047 наблюдается немонотонная зависимость положения уровня Ферми от состава. Обсуждается вопрос о возможном влиянии преципитатов теллура на уменьшение коэффициента пропускания света в $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ в области волновых чисел 3000 – 400 см^{-1} .

Введение

Полупроводниковые твердые растворы $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ представляют собой перспективный материал для создания разнообразных оптоэлектронных и тепловизионных приборов [1]. Они широко используются в качестве материала подложки при выращивании эпитаксиальных структур $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, на основе которых уже созданы матричные инфракрасные фотоприемники, работающие в спектральном диапазоне 3–5 и 8–14 мкм [2]. Твердые растворы $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ весьма перспективны для создания на их основе высокоэффективных детекторов большой площади для регистрации гамма-излучения [3], что обусловлено большими значениями ширины запрещенной зоны и атомного номера цинка, а также имеющейся возможностью получать материал с удельным сопротивлением $\rho \approx 10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Наметившиеся тенденции в создании матричных инфракрасных фотоприемников и гамма-детекторов, имеющих большую площадь, диктуют жесткие требования к контролю свойств твердого раствора $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, а также к локальной однородности материала. Вопрос об изменении оптических свойств материала с составом и концентрацией носителей заряда в спектральной области межзонных переходов рассмотрен авторами работ [4,5]. В частности, в работе [5] обнаружено, что поведение коэффициента поглощения в этом диапазоне длин волн подчиняется экспоненциальному закону (правило Урбаха). Спектры пропускания $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ за краем фундаментального поглощения представлены в работе [6]. В ней проведено исследование изменения весового соотношения компонентов твердого раствора с температурой (термограммы), что позволило ее авторам связать увеличение поглощения в диапазоне волновых

чисел 700 – 4000 см^{-1} с присутствием в объеме материала преципитатов теллура. Полученные результаты представляют значительный интерес, так как многих исследователей интересуют причины изменения оптических свойств $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ в этом спектральном интервале [7]. Это в свою очередь обусловлено тем, что, как отмечалось выше, данный твердый раствор часто используется в качестве подложки для выращивания эпитаксиальных структур $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ и создания на их основе приборов для инфракрасной (ИК) области спектра, работающих именно в этом диапазоне. Обозначенная выше причина явилась движущим стимулом проведения цикла работ, направленных на исследование взаимосвязи легирования $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ и его оптических свойств [8]. Несмотря на ряд появившихся публикаций, однозначного ответа на вопрос о причине уменьшения поглощения квантов света в области волновых чисел 3000 – 400 см^{-1} еще нет.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Монокристаллические образцы $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($0 < x < 0.18$) имели p -тип проводимости, выращивались по методу Бриджмена, имели удельное сопротивление при комнатной температуре ($T = 300 \text{ К}$) от 0.5 до $2.5 \cdot 10^2 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и подвижность дырок 40 – $100 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Концентрация носителей заряда (КНЗ) при $T = 300 \text{ К}$ составляла 10^{15} – 10^{18} см^{-3} . Из кристаллов вырезали монокристаллические пластины, ориентированные по кристаллографической плоскости (111). Состав образцов контролировался методами рентгеновского энергодисперсионного анализа, лазерной масс-спектрометрии и по краю межзонного поглощения. Измерение значений параметров кристаллической решетки образцов проводилось методами рентгеновской

[¶] E-mail: belog@mig.phys.msu.ru
Fax: +7-(095)438 7664

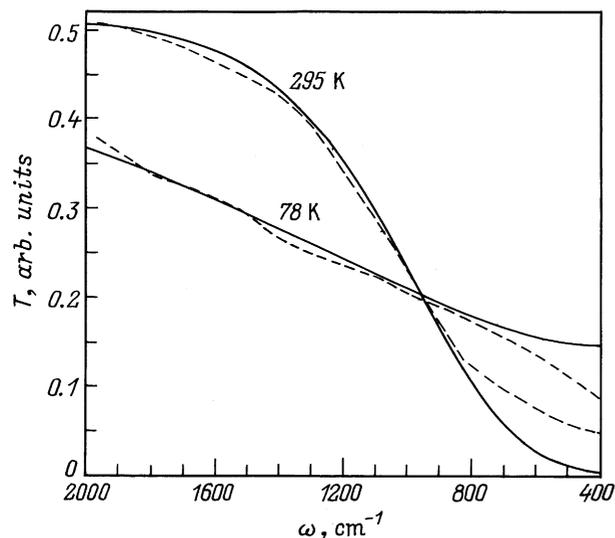


Рис. 1. Экспериментальные (штриховые кривые) и расчетные (сплошные кривые) спектры пропускания образца $Cd_{0.948}Zn_{0.052}Te$.

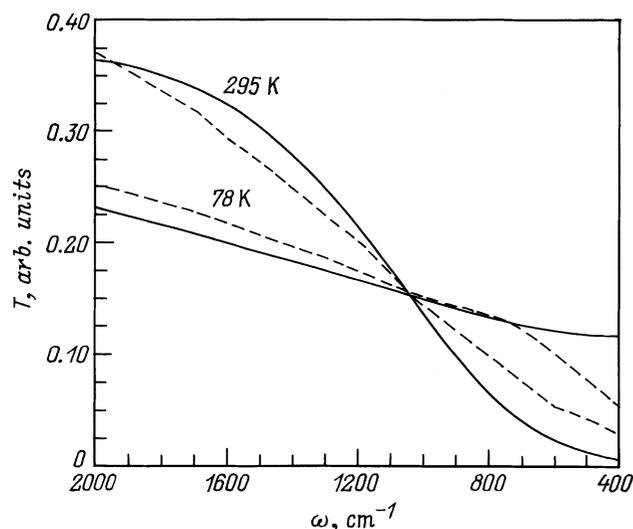


Рис. 2. Экспериментальные (штриховые кривые) и расчетные (сплошные кривые) спектры пропускания образца $Cd_{0.956}Zn_{0.044}Te$.

дифрактометрии высокого разрешения. Поверхность образцов перед измерениями подвергалась химико-механической полировке с последующим травлением в растворе Br_2/CH_3OH .

Оптические спектры пропускания света $T(\omega)$ при температурах $T = 5-300$ К были получены на фурье-спектрометре IFS-113v (Bruker, Germany) в диапазоне волновых чисел $10-5000$ cm^{-1} со спектральным разрешением не хуже 1 cm^{-1} . Спектральные зависимости пропускания $T(\omega)$ исследованных образцов в ИК диапазоне длин волн проявляли различный характер своего поведения (рис. 1, 2). Так, образцы с низкой КНЗ имели коэффициент пропускания квантов света на уровне 60–63% в исследованном диапазоне длин волн вплоть до частот,

при которых начинают сказываться эффекты многофоновонного поглощения света. Образцы же с большей концентрацией носителей заряда, особенно если ситуация близка к вырождению дырочного газа, имеют сильное поглощение в полосе частот $\omega = 3000-400$ cm^{-1} . Обращает на себя внимание изменение характера поведения зависимостей $T(\omega)$ с понижением температуры: они имеют точку пересечения с зависимостью при более высокой температуре, причем в зависимости от степени вырождения дырочного газа точка пересечения спектров смещается вправо или влево по шкале энергий. Подобные зависимости коэффициента поглощения от длины волны $\alpha(\omega)$ в широком температурном интервале наблюдались в кристаллах $CdTe$ [9], и это можно объяснить проявлением резонансного характера поведения диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega)$, обусловленного переходами носителей заряда между ветвями легких и тяжелых дырок. Для этого воспользуемся приведенным в работе [9] соотношением для коэффициента поглощения, связанного с переходами между ветвями легких и тяжелых дырок, который без учета влияния гофрированности потолка валентной зоны имеет следующий вид:

$$\alpha_{12}(\omega) = \frac{e^2 \omega^{1/2}}{nc \hbar^3 / 2 \left(\frac{1}{2m_2} - \frac{1}{2m_1} \right)} \times \left\{ \left[\exp \left(\frac{\hbar \omega \rho}{kT(1-\rho)} - \frac{E_F}{kT} \right) + 1 \right]^{-1} - \left[\exp \left(\frac{\hbar \omega}{kT(1-\rho)} - \frac{E_F}{kT} \right) + 1 \right]^{-1} \right\}. \quad (1)$$

Здесь k — постоянная Больцмана, $\rho = m_2/m_1$, m_1 и m_2 — масса тяжелых и легких дырок соответственно, n — показатель преломления, c — скорость света, E_F — энергетическое положение уровня Ферми, изменение которого с понижением температуры аппроксимировалось следующим образом:

$$E_F(T) = E_F(0) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F(0)} \right)^2 \right]. \quad (2)$$

Учет гофрировки валентной зоны приводит к существенному изменению формы частотной зависимости $\text{Im} \epsilon(\omega)$, в частности к сильному размытию высокочастотного края полосы поглощения, но, как показано в [9], лишь при низких ($4 < T < 15$ К) температурах. В данном случае не имело смысла принимать во внимание подобную поправку.

На рис. 1 и 2 показаны как экспериментальные, так и рассчитанные согласно подходу, изложенному выше, оптические спектры двух образцов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ различного состава. Из них видно, что удалось получить удовлетворительное согласие между экспериментальными и теоретическими данными, что в свою очередь позволяет судить о применимости использованной модели. Некоторое рассогласование, наблюдавшееся со стороны меньших энергий, объясняется проявлением многофоновонного

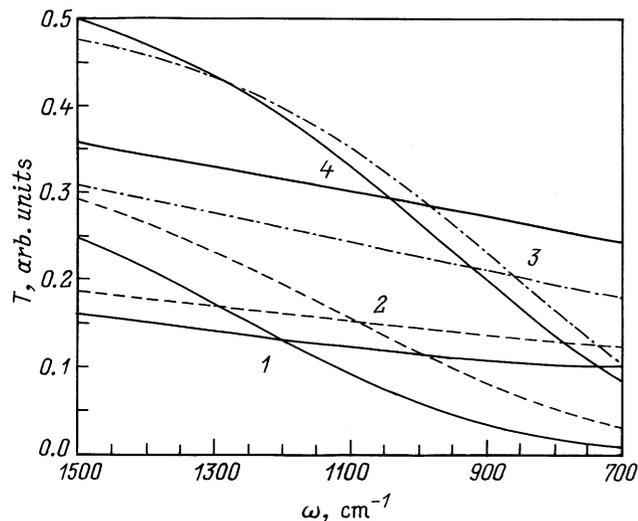


Рис. 3. Экспериментальные спектры пропускания кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ различного состава при $T = 78$ и 295 К. Значения x : 1 — 0.041, 2 — 0.044, 3 — 0.046, 4 — 0.031.

поглощения, которое не учитывалось при моделировании спектров $T(\omega)$. Характерная точка пересечения спектральных зависимостей для каждого образца своя, что хорошо видно из рис. 3. Это естественно, потому что они различаются по значениям концентрации и подвижности носителей заряда. Зная положение этой точки в спектрах, можно в свою очередь определить и энергетическое положение уровня Ферми в исследуемом материале CdZnTe . Результаты расчета, выполненные для серии образцов состава $x = 0-0.06$ при комнатной температуре и температуре жидкого азота, показаны на рис. 4 и 5. Как можно видеть из приведенных рисунков, наблюдается монотонная зависимость положения уровня Ферми E_F в образцах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ от их состава x вплоть до значений $x = 0.04$. Далее явно выделяется область составов $x \approx 0.04-0.05$, где наблюдаются сильные отклонения от монотонного характера указанных выше зависимостей, причем их проявление подобно друг другу для двух различных температур. В работе [10] в свое время сообщалось о том, что значения частот оптических фононов в образцах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ в этом же диапазоне составов отличались от теоретических значений, полученных в рамках модели однородных ячеечных смещений. На основании полученных в данной работе и приведенных авторами [10] результатов можно предположить, что для материала $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ в области составов $x \approx 0.04-0.05$ имеют место эффекты изменения локальной динамики кристаллической решетки, которые оказывают существенное влияние на систему носителей заряда, в данном случае дырок. Подобные эффекты должны проявляться в непосредственной близости от окрестности вакансии кадмия, когда ближайшие атомы теллура оказываются смещенными из своих центральных положений. При этом, чтобы уравновесить изменение поляризуемости решетки в этой области кристалла, здесь

должна локализоваться дырка. В результате получается комплекс типа $\text{Te}-p^+-\text{Te}$. В неотожженных кристаллах может происходить локальная самоорганизация центров $\text{Te}-p^+-\text{Te}$ в размерные образования (2D или 3D), масштаб которых составляет от десятков нм до долей мкм. В рамках настоящей работы нет возможности дать точную оценку размеров подобных образований. Проведенное селективное травление пластинок CdZnTe , состоящих из двойниковых кристаллов, показало, что в той части образца, в которой наблюдается уменьшение коэффициента поглощения в области волновых чисел $3000-400\text{ см}^{-1}$, появляются характерные ямки травления. Авторы работы [6] провели исследования по влиянию теллурических включений в материале CdZnTe на характер пропускания им света в ИК области длин волн. Было замечено, что в образцах CdZnTe , в которых концентрация теллурических преципитатов достигала 0.6 вес%,

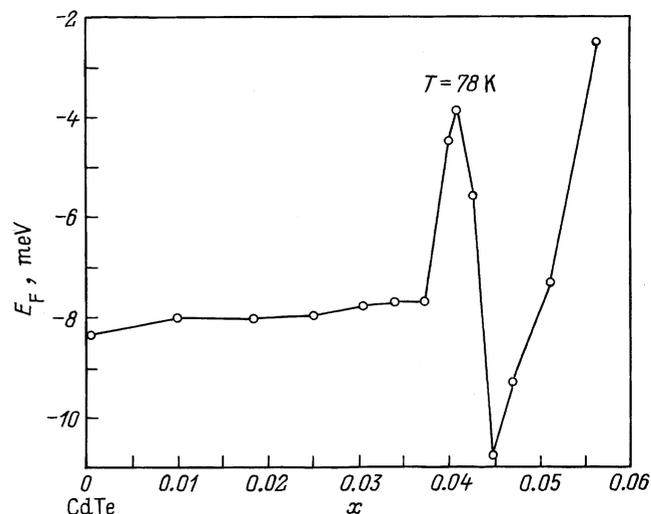


Рис. 4. Зависимости уровня Ферми E_F от состава твердого раствора $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, рассчитанная для $T = 78$ К.

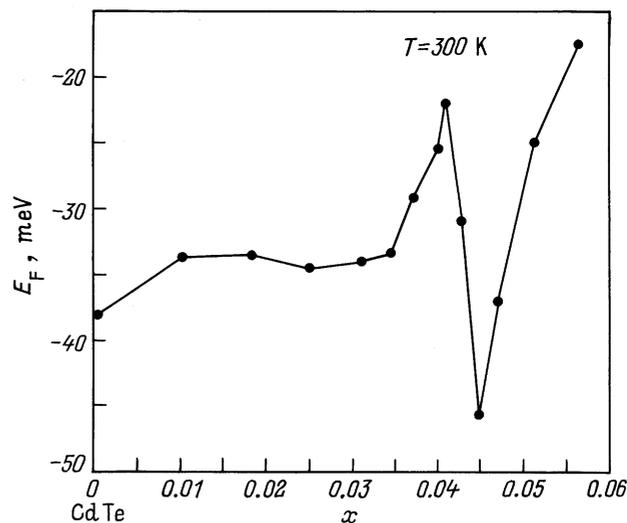


Рис. 5. То же, что и на рис. 4, но для $T = 300$ К.

уровень пропускания света в ИК диапазоне длин волн не превышал 55%, а сам характер поведения спектральных зависимостей $T(\omega)$ был аналогичен тем, которые приведены на рис. 1 и 2. В нашем случае в кристаллах CdZnTe после проведения дополнительного отжига в парах кадмия при температурах $T > 480^\circ\text{C}$ пропускание ими света в диапазоне $3000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ увеличивалось. В субмиллиметровой области волновых чисел, за полосой поглощения на колебаниях кристаллической решетки ($\omega < 80\text{ см}^{-1}$), значение $T(\omega)$ в исследованных образцах вновь увеличивалось до $\sim 40\text{--}50\%$. Это свидетельствует об отсутствии поглощения квантов света на мелких примесных уровнях в запрещенной зоне рассматриваемых кристаллов CdZnTe.

Заключение

На основании всего сказанного можно сделать вывод о существенном влиянии теллурических включений на увеличение поглощения квантов света со стороны энергий, меньших ширины запрещенной зоны CdZnTe. Немонотонная зависимость $E_F(x)$ при $x = 0.04\text{--}0.05$ связана скорее всего с отклонениями от стехиометрии при получении материала указанного состава.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 00-02-17104).

Список литературы

- [1] E.A. Paten, M.H. Kalisher, G.R. Chapman, J.M. Fulton, C.Y. Huang, P.R. Norton, M. Ray, S. Sen. *J. Vac. Sci. Technol.*, **B9**, 1746 (1991).
- [2] S.M. Johnson, M.H. Kalisher, W.L. Ahlgren, J.B. James, C.A. Cockrum. *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 946 (1990).
- [3] P. Fougeres, M. Hage-Ali, J.M. Koebel, P. Siffert, S. Hassan, A. Lussan, R. Triboulet, G. Marrakchi, A. Zerrai, K. Cherkaoui, R. Adhiri, G. Bremond, O. Kaitasov, M.O. Ruault, J. Crestou. *J. Cryst. Growth*, **184/185**, 1313 (1998).
- [4] D. Ohimann, M. Mazilu, R. Levy, B. Honerlage. *J. Appl. Phys.*, **82**, 1355 (1997).
- [5] A.J. Syllaios, P.-K. Liao, B.J. Greene, H.F. Schaake, H.-Y. Liu, G. Westphal. *J. Electron. Mater.*, **26**, 567 (1997).
- [6] J. Zhu, X. Zhang, B. Li, J. Chu. *Infr. Phys. Techn.*, **40**, 411 (1999).
- [7] А.Р. Гареева, В.И. Петров, Н.А. Смирнова, В.М. Лакеенков, А.Г. Белов, А.И. Белогорохов, Н.В. Пашкова. *Матер. VIII Всес. симп. по полупроводникам с узкой запрещенной зоной и полуметаллам* (Львов, Украина, 1991) т. 2, с. 148.
- [8] Н.В. Агринская, В.В. Пашкова. *ФТП*, **24**, 697 (1990).
- [9] А.И. Белогорохов. *ФТП*, **34**, 1045 (1991).
- [10] A.I. Belogorokhov, L.I. Belogorokhova, A.G. Belov, V.M. Lakeenkov, L.M. Liberant, N.A. Smirnova. *J. Cryst. Growth*, **159**, 186 (1996).

Редактор Т.А. Полянская

Optical properties of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ single crystal ($0 < x < 0.1$) in a far-infrared spectral region

A.I. Belogorokhov, V.M. Lakeenkov,
L.I. Belogorokhova*

Institute of Rare Metals,
109017 Moscow, Russia
* Moscow State University,
119899 Moscow, Russia

Abstract Infrared (*IR*) transmittance $T(\omega)$ of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($0 < x < 0.1$) single crystals grown by a modified Bridgman technique has been investigated within the temperature range 5–300 K. As-grown CdZnTe crystals of *p*-type conductivity exhibited strong absorption in the wavelength region below the band gap energy. The spectral dependencies of $T(\omega)$ that had been measured at different temperatures (in the range from 5 to 300 K) intersected at the same wavelength. The dispersion relations of $T(\omega)$ have been calculated taking into account an essential role of intersubband transitions of carriers in the valence band. Estimation of energy position of Fermi level in the samples at $T = 77.3\text{ K}$ and 295 K has been made. In the samples with $x = 0.040\text{--}0.047$, a nonmonotonous dependence of Fermi level position on Zn concentration is observed. The effect of the Te precipitation in $Cd_{1-x}Zn_xTe$ crystal on decreasing *IR* transmittance from 3000 to 400 cm^{-1} is under discussion.