

РЕЗОНАНСНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛОКАЛЬНОГО КОЛЕБАНИЯ СЕРЫ С ФОНОНАМИ РЕШЕТКИ CdTe

В. В. Артамонов, М. Я. Валах и Г. С. Олейник

Экспериментально исследовано решеточное поглощение монокристаллов CdTe, содержащих примесные атомы серы. Обнаружены особенности температурного и концентрационного изменения спектров, связанные с резонансом Ферми локального колебания примеси с двухфононными возбуждениями кристалла.

Теоретическому и экспериментальному исследованию локальных колебаний посвящено большое количество работ. Для локальных колебаний и их обертонов, связанных с U -центром в щелочно-галогидных кристаллах, отмечалось хорошее согласие экспериментальных значений частот и температурной зависимости их интенсивностей с предсказываемыми теоретически. Неплохое согласие имеет место и для ряда полупроводниковых кристаллов, содержащих легкие примесные атомы, например Si-B [1] или CdTe-Be [2]. Во всех указанных случаях частота локального колебания значительно превышает предельную частоту фононного спектра кристалла. Поэтому колебания примеси сильно локализованы, а отвечающие им полосы поглощения наблюдаются в области прозрачности кристалла. Если же примесный атом ненамного легче замещаемого атома или константа связи мала, то частота локального колебания попадает в область двухфононного спектра основной решетки. В этом случае, как было показано на примере CdSe-S [3], в спектрах локальных колебаний имеют место особенности, которые не могут быть объяснены известными теориями.

В настоящей работе экспериментально исследовано рассматриваемое явление в колебательных спектрах монокристаллов CdTe, содержащих примесные атомы серы.

Многофононное поглощение в нелегированном CdTe

Поскольку в литературе отсутствуют обстоятельные данные о решеточном спектре CdTe, а имеющиеся сообщения [4, 5] обнаруживают некоторую его зависимость от технологии получения кристаллов, то в качестве первого этапа были исследованы спектры поглощения специально нелегированных кристаллов, выращенных из расплава.

Измерения выполнены только на образцах, не обнаруживавших заметного поглощения свободными носителями. Полученные кривые представлены на рис. 1. Качественно они согласуются с результатами работ [4, 5], хотя в области ν 250 см^{-1} имеются различия. Асимметричная полоса 241 см^{-1} при охлаждении расщепляется на три: 235, 252 и 259 см^{-1} . Температурная зависимость их интенсивностей различна: полоса 252 см^{-1} с нагреванием кристалла растет быстрее, чем две другие. Различная температурная зависимость близкорасположенных полос может иметь место,

когда обе они связаны с двухфононными процессами, но в одном из переходов принимают участие два приблизительно одинаковых по энергии фонона, а в другом — сильно различающиеся. При этом температурные изменения второй полосы могут быть гораздо более резкими. Тем не менее ниже будет показано, что в данном случае имеются основания предположить различную природу полос.

Свидетельством связи рассматриваемого структурного поглощения с технологией выращивания монокристаллов является некоторое различие относительной интенсивности полос 252 и 259 см^{-1} , обнаруживаемое на разных образцах. Кроме того, согласно данным работы [6], именно в рассматриваемой области частот следует ожидать проявления полосы локального колебания примесной серы в CdTe. Присутствие ее в достаточно большом количестве (до десятых долей процента) в специально легированных кристаллах вполне вероятно из-за возможного содержания серы в исходном сырье. Аналогичный факт отмечался ранее в отношении кристаллов CdSe [3].

Поглощение локальным колебанием серы

Легирование кристаллов серой осуществлялось в процессе выращивания добавлением CdS в количестве 0.2 и 0.8 мол. %.¹ Следует отметить, что в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ реальная концентрация примесных

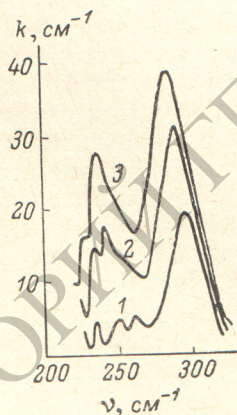


Рис. 1. Спектры двухфононного поглощения при разных температурах.

Т, К: 1 — 80, 2 — 155, 4 — 300.

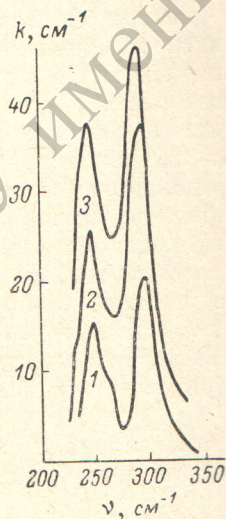


Рис. 2. Поглощение монокристалла CdTe-S № 1 (с меньшим содержанием серы) при разных температурах.

Т, К: 1 — 80, 2 — 220, 3 — 300.

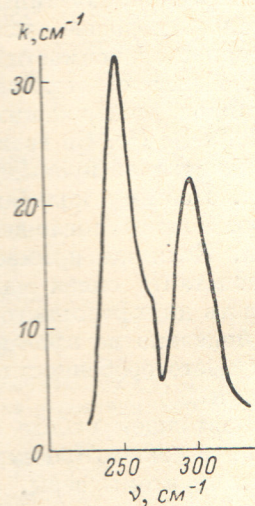


Рис. 3. Спектр поглощения локального колебания образца № 2 при 80 К.

центров может существенно отличаться от определенного по навеске значения. В нашем случае это тем более могло иметь место, поскольку образцы после выращивания отжигались с целью уменьшения поглощения свободными электронами.

Кривые поглощения CdTe-S в области частот 200—350 см^{-1} представлены на рис. 2 и 3.

¹ Образцы, полученные из этих кристаллов, будем называть соответственно №№ 1 и 2.

На образце № 1 выполнены также температурные измерения. Для образца № 2, несмотря на специальный отжиг, фоновое поглощение при комнатной температуре было настолько значительно, что пришлось ограничиться измерениями только при $T=80$ К.

Сопоставление спектров CdTe-S с приведенными выше спектрами «чистого» CdTe позволяет безошибочно установить частоту локального колебания серы в спектре образца № 2 ($\nu=250$ см⁻¹). Действительно, интенсивность соответствующей ему полосы существенно больше в спектре образца № 2, чем в спектре слаболегированного образца № 1. Интенсивность же собственной двухфононной полосы 297 см⁻¹, которую мы идентифицировали с $2LO$ -переходом, как и следовало ожидать, оказывается примерно одинаковой для всех образцов.²

Интересный факт обнаруживается при сопоставлении температурных изменений спектров (рис. 1, 2). Если при низкой температуре их различие в области 250 см⁻¹ очевидно, то с повышением температуры до комнатной оно практически исчезает и спектры в целом становятся подобными.

Возможное объяснение таких особенностей локальных колебаний было предложено в работе [3] при анализе колебательных спектров CdSe-S. Оно исходит из наличия резонанса Ферми между локальным колебанием примесного центра и двухфононными переходами основной решетки кристалла. Наблюдаемые температурные изменения спектров определяются в таком случае особенностями резонансного взаимодействия. Проявление такого резонанса в спектрах кристаллов может иметь более сложный и многообразный характер, чем в молекулах. О сложности резонанса в фононных системах свидетельствуют и результаты работ [7, 8], где рассматривалось взаимодействие однофононного (оптическая ветвь) и двухфононного (обертон акустического колебания) возбуждений идеального беспримесного кристалла. В обсуждаемом же здесь случае локальное возбуждение частоты $\nu_{\text{пред.}} < \nu_{\text{лок.}} < 2\nu_{\text{пред.}}$ может взаимодействовать не только с отдельным двухфононным переходом близкой частоты, но и с широкой областью двухфононных возбуждений. Особенности полосы локального колебания (поглощение в максимуме, полуширина, температурные изменения) определяются при этом функцией распределения двухфононной плотности состояний кристалла и правилами отбора. Температурные изменения двухфононного спектра при наличии резонанса и могут обусловить аномальную температурную зависимость полосы локального колебания. Естественно при этом ожидать и аномалию в концентрационной зависимости, связанную с увеличением перекрытия рассматриваемых полос при повышении температуры.

Имеются еще два экспериментальных факта, свидетельствующие в пользу рассматриваемого механизма. На рис. 4 представлены спектры обертона локального колебания для кристаллов с различным содержанием серы. Максимумы полос расположены при $\nu=509$ см⁻¹, что больше $2\nu_{\text{лок.}}$ (значения взяты при $T=80$ К). Этот факт, вообще говоря, может служить косвенным подтверждением наличия резонанса Ферми между локальным колебанием и более высокочастотным двухфононным переходом. В результате имеющего место при таком резонансе «расталкивания» уровней полоса локального колебания смещается в низкочастотную сторону, вследствие чего становится возможным неравенство $\nu_{\text{оберт.}} > 2\nu_{\text{лок.}}$.

При сопоставлении интенсивностей полосы обертона в кристаллах с различным содержанием серы обнаруживается еще один интересный факт. Отношение интегральных поглощений в этих полосах отражает содержание примесной серы в образцах и составляет $\approx 6 \div 7$. Это значительно превышает отношение интенсивностей полос локальных колебаний. Такой результат также связан с резонансом Ферми, который в образце № 1 приводит к увеличению интенсивности полосы локального колебания за счет перекачки энергии от двухфононного перехода, а в об-

² При низкой температуре намечается дублетный характер полосы 297 см⁻¹, что может быть связано с вкладом перехода $LO+TO$.

раздах № 2 с большой концентрацией примесной серы имеет место обратный процесс. В итоге в обоих случаях полосы резонирующих колебаний оказываются сравнимыми по интенсивности.

Заметим попутно, что примерно одинаковая полуширина обертоновых полос свидетельствует об отсутствии существенного взаимодействия между примесными атомами. Температурная зависимость полуширины полосы

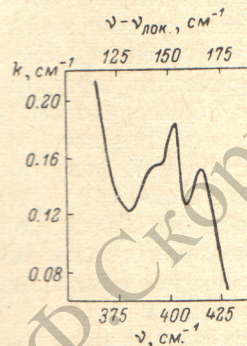
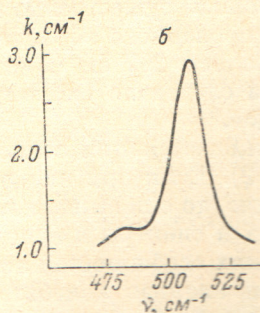
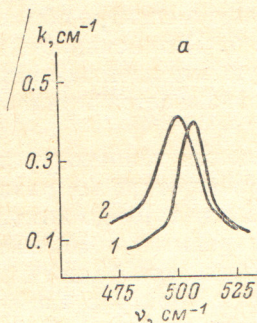


Рис. 4. Поглощение обертоном локального колебания в CdTe-S.

а — кривые для образца № 1, 1 — 80, 2 — 300 К; б — образец № 2.

Рис. 5. Взаимодействие локального колебания с фононами основной решетки CdTe-S.

обертона была изучена на образце с меньшим содержанием серы. При $T > 150$ К она хорошо аппроксимируется функцией $\Gamma \sim T^2$, что указывает на распадный механизм уширения [9].

Еще одним проявлением ангармонического взаимодействия локального колебания со спектром решетки CdTe является поглощение света с одновременным возбуждением локального колебания и фонона. Соответствующая кривая поглощения представлена на рис. 5. Спектральное распределение такого поглощения отражает функцию распределения частот основного кристалла, получение которой другими методами, например, по рассеянию нейтронов затруднительно из-за огромного сечения поглощения медленных нейтронов атомами кадмия. Полученная кривая неплохо согласуется с рассчитанной [10].

Авторы благодарны М. П. Лисице за обсуждение работы.

Литература

- [1] J. E. Angress, S. D. Smith, K. F. Renk. Proc. Intern. Conf. Lattice Dynamics, Copenhagen, 1965, p. 467.
- [2] W. Haas, A. R. L. Sprag. J. Phys., C2, 1129, 1969.
- [3] М. Я. Валах, М. П. Лисица, Н. Е. Новоселецкий, А. М. Яремко. ФТТ, 14, 823, 1972.
- [4] L. Bottger, A. L. Geddes. J. Chem. Phys., 47, 4858, 1967.
- [5] O. M. Stafsudd, F. A. Naak, K. Radisavljevic. J. Opt. Soc. Am., 57, 1475, 1967.
- [6] М. П. Лисица, М. Я. Валах, А. М. Яремко. Проблемы физики соединений АПВVI, 2, 67. Вильнюс, 1972.
- [7] J. Ruvalds, A. Zawadowski. Phys. Rev., B2, 1172, 1970.
- [8] J. F. Scott. Phys. Rev. Lett., 21, 13, 1968.
- [9] А. Марадудин. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. Изд. «Мир», М., 1968.
- [10] W. Haas, H. F. Macdonald, C. F. Sennet. J. Phys., C2, 2401, 1969.

Поступило в Редакцию 18 февраля 1975 г.