

Особенности свойств решеточных колебаний в сплаве $\text{Cd}_{1-y}\text{Hg}_y\text{Te}$, образованном полупроводником CdTe и полуметаллом HgTe

© С.П. Козырев

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
Москва, Россия

E-mail: skozyrev@sci.lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 17 марта 2015 г.)

Рассмотрены особенности свойств решеточных колебаний Hg-Te в рамках перколяционной модели смешанного кристалла (сплава) $\text{Cd}_{1-y}\text{Hg}_y\text{Te}$, в которой композитная среда образована областями сплава, обогащенными HgTe и CdTe с разными состояниями колебаний Hg-Te и соответственно с разными характеристиками колебательных мод (частотой и параметром затухания). В сплаве, обогащенном HgTe , свойства решеточных колебаний Hg-Te определяются двоямым решеточным потенциалом для атома Hg с его внецентровой локализацией при низких температурах. В сплаве, обогащенном CdTe , свойства колебаний Hg-Te определяются атомом Hg с одноямым решеточным потенциалом в центре анионного тетраэдра, причем состояния колебаний Hg-Te являются локализованными. Для сплава, обогащенного HgTe , состояния колебаний Hg-Te протяженные. В перколяционной схеме перестройки колебательного спектра сплава $\text{Cd}_{1-y}\text{Hg}_y\text{Te}$ с составом y мода „ 137 cm^{-1} “ является отщепленной модой колебаний Hg-Te , одной из мод перколяционного дуплета HgTe -подобных колебаний.

1. Введение

В практике спектроскопии решеточных колебаний полупроводниковые сплавы (твердые растворы) $A_{1-x}B_xC$, образованные бинарными компонентами AC и BC со структурой цинковой обманки (ZB), условно принято разделять на одномодовые и двухмодовые системы в зависимости от изменений характеристик решеточных колебаний бинарных компонентов сплава с составом x . Свойства решеточных колебаний одномодовой системы усредняются подобно свойствам электронной системы сплава. В двухмодовой системе диэлектрическая функция сплава любого состава в области решеточных колебаний характеризуется двумя модами колебаний с частотами, близкими к частотам мод бинарных компонентов сплава, т.е. при образовании сплава сохраняются индивидуальные свойства решеточных колебаний бинарных компонентов сплава. Реально диэлектрическая функция сплава $A_{1-x}B_xC$ двухмодовой системы характеризуется также дополнительной структурой более слабых мод решеточных колебаний в области AC - и BC -подобных колебаний, природа которых, как правило, неизвестна. Модель изомещений MREI [1], основанная на приближении виртуального кристалла (VCA) и используемая в различных модификациях в течение длительного времени для интерпретации спектров решеточных колебаний сплава $A_{1-x}B_xC$, не допускает наличия дополнительной тонкой структуры в этих спектрах. Недавно Pagès и др. [2] наблюдали в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) сплавов халькогенидов $(\text{Zn,Be})\text{VI}$ (VI соответствует элементу VI группы) разного состава в области BeVI -подобных колебаний дуплет сильных колебательных мод с большим расщеплением. Для интерпретации наблюдаемых особенностей они предло-

жили перколяционную схему (одна связь \rightarrow две моды) перестройки спектра решеточных колебаний сплава с составом, основанную на теории перколяции [3]. Замещение в сплавах $(\text{Zn,Be})\text{VI}$ атомов Zn атомами Be с малым ковалентным радиусом приводит к уменьшению длины связи (до 9%) с соответствующим увеличением ее жесткости и значительному топологическому разупорядочению. Идея перколяционной схемы заключается в том, что из-за топологического разупорядочения сплава $(\text{Zn,Be})\text{VI}$ рассматриваются как композит из жестких (обогащенных Be) и мягких (обогащенных Zn) областей. Для жесткой связи Be-VI характерны различное локальное окружение в этих двух областях сплава, разные силовые константы связи и соответственно частоты собственных колебаний. BeVI -подобные колебания расщепляются на перколяционный дуплет с величиной расщепления $\delta_{\text{BeSe}} \approx 50\text{ cm}^{-1}$ в $(\text{ZnBe})\text{Se}$ и $\delta_{\text{BeTe}} \approx 40\text{ cm}^{-1}$ в $(\text{ZnBe})\text{Te}$. Перколяционную схему (одна связь \rightarrow две моды) перестройки спектра решеточных колебаний сплава с составом, успешно примененную в [2] для интерпретации спектров КРС сплавов $(\text{Zn,Be})\text{VI}$ с очень большим контрастом в жесткости связей (жесткой связью в BeVI и мягкой в ZnVI), в последующей работе [4] авторы рассматривают в упрощенном варианте для сплавов $A_{1-x}B_xC$ с мягкими связями. Несмотря на то что типичные полупроводниковые сплавы, кристаллизующиеся в структуре ZB (или близкой к ZB гексагональной структуре вюртцита), характеризуются малым контрастом в жесткости связей бинарных компонентов сплава, в [4] допускается универсальный характер предлагаемой перколяционной схемы перестройки колебательного спектра сплава с составом. В работах [5] мы рассмотрели возможность применения перколяционной модели смешанного кристалла

(сплава) $A_{1-x}B_xC$ как композитной среды, образованной двумя сосуществующими AC - и BC -обогащенными областями, для интерпретации распределения частот TO -решеточных колебаний в сплавах $II-VI$ с малым контрастом в жесткости связей. Использовалась трехосцилляционная версия перколяционной схемы перестройки колебательного спектра сплава из перколяционного дуплета более высокочастотных BC -подобных колебаний и одиночной полосы AC -подобных колебаний, расположенной ниже дуплетных полос решеточных колебаний. Для сплава $Zn_{1-x}Cd_xSe$ расщепление перколяционного дуплета $ZnSe$ -подобных колебаний равно $\delta_{ZnSe} \approx 15 \text{ cm}^{-1}$, для сплава $ZnSe_{1-x}Te_x$ — $\delta_{ZnSe} \approx 8 \text{ cm}^{-1}$, а для сплава $(Cd,Zn)Te$ расщепление $ZnTe$ -подобных колебаний составляет всего $\delta_{ZnTe} \approx 4 \text{ cm}^{-1}$, что является следствием малого контраста в жесткости мягких связей $II-VI$ бинарных компонентов сплава. При интерполяции экспериментальных значений к $x \rightarrow 0$ предельной величиной частот дуплетных полос BC -подобных колебаний является частота локальной примесной моды колебаний $AC : B$. Для конечных значений концентраций x в сплавах $II-VI$ с мягкими связями более жесткая мода перколяционного дуплета является минорной по отношению к другой моде дуплета для всего интервала составов сплава. Для сплавов $(Zn_{1-x}Be_x)VI$ с большим контрастом в жесткости связей для составов с $x < 0.5$ соотношение интенсивностей мод перколяционного дуплета обратное. Мода, доминирующая на одном конце состава сплава, становится минорной на другом конце, а вблизи состава $x \approx 0.5$ две подобные моды из того же дуплета одинаково интенсивны.

В настоящей работе представлена попытка интерпретации некоторых особенностей спектра решеточных колебаний сплава $Cd_{1-y}Hg_yTe$ исходя из перколяционной модели смешанного кристалла (сплава) $A_{1-x}B_xC$ как композитной среды, образованной в результате естественных флуктуаций в составе сплава на локальном уровне двумя сосуществующими AC - и BC -обогащенными областями. Сплав $Cd_{1-y}Hg_yTe$ образован полупроводником $CdTe$ и полуметаллом $HgTe$ с одинаковой структурой ZB и почти равными параметрами решетки ($a_0 = 6.482$ и 6.461 \AA для $CdTe$ и $HgTe$ соответственно). Из-за очень малого решеточного рассогласования бинарных компонентов в сплаве $Cd_{1-y}Hg_yTe$ при катионном замещении длина связи с Te -анионом не изменяется вне зависимости от того, находится ли катион в $HgTe$ -обогащенной области или в $CdTe$ -обогащенной области сплава. Это означает, что рассмотренная в [2,4] перколяционная схема перестройки колебательного спектра сплава с составом для $Cd_{1-y}Hg_yTe$ неприменима. В их схеме (одна связь \rightarrow две моды) перколяционное расщепление в сплаве $A_{1-x}B_xC$ достигается за счет того, что для каждого типа связи из-за различия решеточных параметров компонентов сплава локальное окружение в AC - и BC -обогащенных областях деформировано по-разному, что приводит к расщеплению частоты колебаний для данной связи.

И чем больше решеточное рассогласование между компонентами сплава AC и BC , тем больше величина расщепления перколяционного дуплета в сплаве. Подобные утверждения справедливы и для связи $A-C$, и для связи $B-C$, но для связи, соответствующей низкочастотным колебаниям, расщепление перколяционного дуплета значительно меньше и, как правило, спектрально не разрешается. В сплаве $Cd_{1-y}Hg_yTe$ интерпретация колебательного спектра допускает для атома Hg наличие двух решеточных состояний: с одноямыным потенциалом в $CdTe$ -обогащенной области сплава и с двуямыным потенциалом в $HgTe$ -обогащенной области [6]. Моды $HgTe$ -подобных колебаний в этих областях соответствуют перколяционному дуплету. А поскольку частота $HgTe$ -подобных колебаний ниже частоты $CdTe$ -подобных колебаний, перколяционное расщепление наблюдается для низкочастотных колебаний и предельным значением частот перколяционного дуплета при $y \rightarrow 0$ является частота щелевой моды $CdTe : Hg$.

2. Особенности спектра решеточных колебаний в $Cd_{1-y}Hg_yTe$

Перед обсуждением решеточных колебаний в двухмодовом сплаве $Cd_{1-y}Hg_yTe$, образованном бинарными компонентами $CdTe$ и $HgTe$ с одинаковой структурой ZB и почти равными длинами связи (рассогласование $2.806 - 2.798 = 0.008 \text{ \AA}$), следует рассмотреть спектр хорошо изученного $III-V$ сплава $Ga_{1-x}Al_xAs$ с одинаковой структурой ZB бинарных компонентов $GaAs$ и $AlAs$ и разницей длин связи в них $2.448 - 2.451 = -0.003 \text{ \AA}$. Связь в обоих соединениях преимущественно ковалентная. При равенстве длин связи катионные позиции в сплаве $Ga_{1-x}Al_xAs$ эквивалентны, и спектр решеточных колебаний в сплаве любого состава характеризуется только двумя модами $GaAs$ - и $AlAs$ -подобных колебаний, и никаких дополнительных мод нет [7]. В отличие от сплава $Ga_{1-x}Al_xAs$, компоненты $CdTe$ и $HgTe$ сплава $Cd_{1-y}Hg_yTe$ имеют разную природу химической связи: в $CdTe$ связь рассматривается ионно-ковалентной и осуществляется через sp^3 -орбитали, а в $HgTe$ связь тяжелой ртутью с теллуром в значительной степени формируется с участием d -орбиталей [8,9], в частности через гибридизацию $p(Te)$ - и $d(Hg)$ -электронных состояний [10]. Сильная гибридизация между $p(Te)$ - и $d(Hg)$ -электронными состояниями на краю валентной зоны является предпосылкой к решеточной нестабильности $HgTe$. Когда электрон выходит из одного из этих состояний, остается дырка, образующая с вышедшим электроном из-за неполного экранирования эффективный электроннодырочный диполь. Взаимодействие диполя с TO -фононом приводит к созданию локального потенциального минимума для атома Hg в дополнение к решеточной позиции в центре анионного тетраэдра, т.е. двуямыному потенциалу. Подобный механизм локальной решеточной нестабильности ранее рассматривался [11] в приложении к суперионнику

β -AgI, спектр решеточных колебаний которого подобен спектру HgTe. Дополнительная мода ${}^H\omega_0$, наблюдаемая в HgTe помимо основной моды ${}^H\Omega_1$, запрещена правилами отбора по симметрии для структуры ZB. Слабая при гелиевых температурах, с повышением температуры она активируется, ее сила осциллятора при $T = 300$ К достигает величины, сравнимой с основной модой ${}^H\Omega_1$.

Спектр решеточных колебаний сплава $\text{Cd}_{1-y}\text{Hg}_y\text{Te}$ — распределение частот ТО-мод ${}^H\Omega$ колебаний Hg–Te и ТО-мод ${}^C\omega_n$ колебаний Cd–Te в зависимости от состава сплава y при $T = 25$ К [6] — представлен на рис. 1, *a*. Расщепление моды CdTe-подобных колебаний ${}^C\omega_4$ (при $y = 0$) в сплаве на несколько мод ${}^C\omega_n$ ($n = 4, 3, 2, 1$) в зависимости от состава сплава вызвано наличием в катионной подрешетке двух катионов Hg и Cd с разным типом связи с Te-анионной подрешеткой и различной жесткостью при равных длинах связи. При образовании сплава катионные позиции в кристаллической решетке сплава $\text{Cd}_{1-y}\text{Hg}_y\text{Te}$ не эквивалентны, что уже является предпосылкой к пространственной неоднородности сплава. В сплаве (GaAl)As расщепление мод не наблюдается, замена одного катиона другим с таким же типом связи и равной длиной связи не вызывает деформаций. Расщепление моды CdTe-подобных колебаний в сплаве (CdHg)Te интерпретируется в квази-молекулярном приближении [12,13], в соответствии с которым сплав рассматривается образованным пятью базисными ячейками $\text{Cd}(n)\text{Hg}(4-n)\text{Te}$ ($n = 0, 1, 2, 3, 4$) из катионов Cd и Hg, тетраэдрически расположенных вокруг общего аниона Te. Каждой базисной ячейке отвечает своя мода колебаний Cd–Te и Hg–Te, и спектр решеточных колебаний кристалла аппроксимируется свойствами четырех мод колебаний Cd–Te с ${}^C\omega_n$ ($n = 1, 2, 3, 4$) и четырех мод колебаний Hg–Te с ${}^H\omega_n$ ($n = 0, 1, 2, 3$) пяти базисных ячеек $\text{Cd}(n)\text{Hg}(4-n)\text{Te}$ ($n = 0, 1, 2, 3, 4$) через соответствующее распределение вероятностей $P_n(y)$ их различных конфигураций в сплаве $\text{Cd}_{1-y}\text{Hg}_y\text{Te}$ разного состава. В реальном спектре сплава конкретного состава все моды проявляться не могут, наблюдаются наиболее сильные. Тонкая структура (или многомодовость) в области CdTe-подобных колебаний в $\text{Cd}_{1-y}\text{Hg}_y\text{Te}$ разных составов наблюдалась при температурах 25, 85 и 300 К. Для HgTe-подобных колебаний тонкую структуру при низких температурах обнаружить не удалось (в менее совершенном материале p -типа она проявляется). Но структура полос с частотами ${}^H\omega_n$ ($n = 0, 1, 2$) HgTe-подобных колебаний четко проявляется при $T = 300$ К (рис. 2), и вызвано это расщеплением в сплаве дополнительной низкочастотной моды ${}^H\omega_0$ HgTe, которая при повышенных температурах термически активируется. Характеристики основной моды колебаний ${}^H\Omega_n$ Hg–Te мало меняются с температурой. Ранее в работе [14] обсуждалась модель двуянного потенциала для атома Hg в кристаллической решетке HgTe, где атом Hg может занимать либо место в центре анионного тетраэдра, либо внецентровое положение со смещением от центра на величину ~ 0.1 Å. Основная

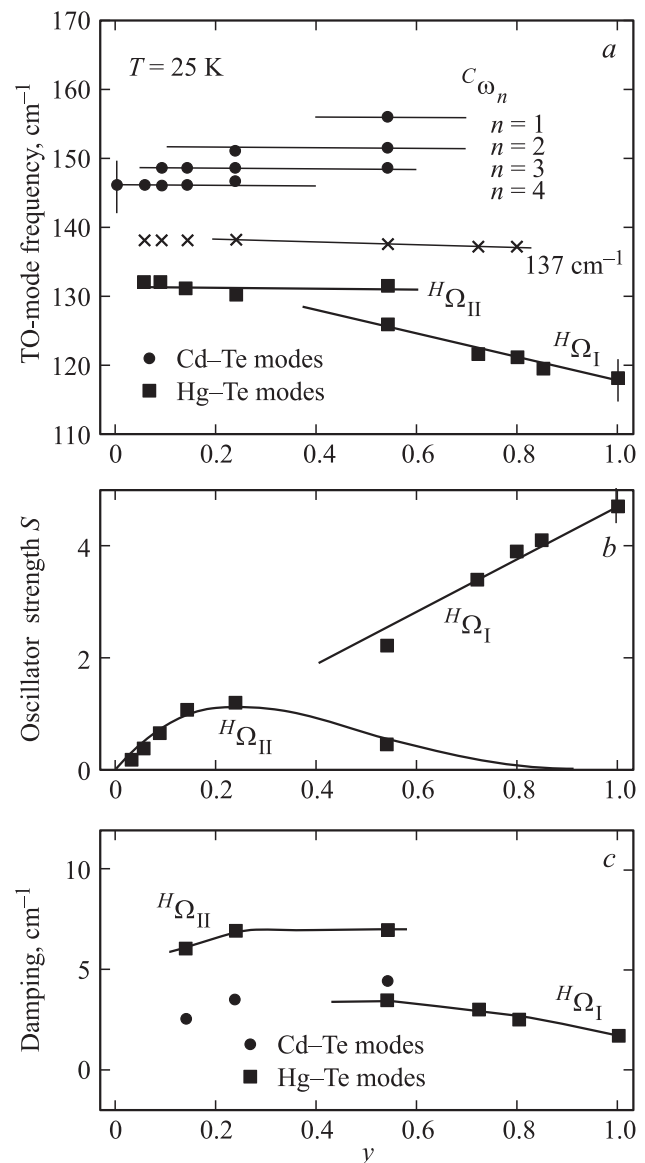


Рис. 1. *a*) Распределения частот ТО-мод ${}^H\Omega$ колебаний Hg–Te и ТО-мод ${}^C\omega_n$ ($n = 4, 3, 2, 1$) колебаний Cd–Te в зависимости от состава y сплава $\text{Cd}_{1-y}\text{Hg}_y\text{Te}$ при $T = 25$ К. Моде ${}^H\Omega_1$ соответствует колебанию внецентрового атома Hg в двуянном потенциале, мода ${}^H\Omega_{II}$ — колебанию атома Hg в одноянном потенциале. Распределение частот для моды „137 cm^{-1} “ показано крестиками. *b*) Распределение сил осциллятора ${}^H S$ мод колебаний Hg–Te в зависимости от состава y сплава $\text{Cd}_{1-y}\text{Hg}_y\text{Te}$ при $T = 25$ К. Распределение для моды ${}^H\Omega_{II}$ с частотой $\omega \approx 130 \text{ cm}^{-1}$ аппроксимируется расчетной кривой $S(y) = 10.8y(1-y)^3$. *c*) Распределения параметра затухания мод решеточных колебаний Hg–Te и Cd–Te в зависимости от состава y сплава $\text{Cd}_{1-y}\text{Hg}_y\text{Te}$ при $T = 25$ К. Затухания мод ${}^H\Omega_{II}$ колебаний Hg–Te значительно превышают затухания мод ${}^H\Omega_1$ колебаний Hg–Te и мод колебаний Cd–Te.

ТО-мода колебаний Hg–Te с частотой $\sim 120 \text{ cm}^{-1}$ соответствует колебанию внецентрового атома Hg, а дополнительная мода — колебанию Hg в центре анионного тетраэдра. Тонкая структура CdTe-подобных колебаний

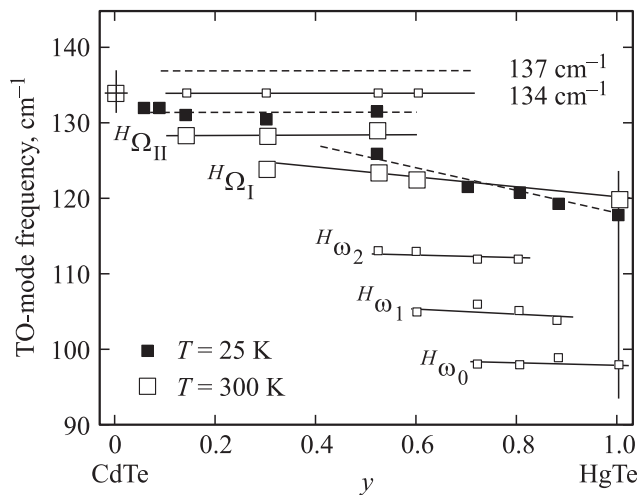


Рис. 2. Распределения частот ТО-мод в области колебаний Hg–Te в зависимости от состава y сплава $Cd_{1-y}Hg_yTe$ при $T = 300$ и 25 К. Моды ${}^H\omega_n$ ($n = 0, 1, 2$) — термически активируемые моды колебаний Hg–Te для атома Hg в двумном потенциале. Точка с $\omega = 134\text{ cm}^{-1}$ для $y = 0$ — шелевая мода CdTe:Hg примеси Hg в матрице CdTe.

при низких и повышенных температурах и HgTe-подобных колебаний при повышенных температурах наблюдается только для катионов, локализованных в центре анионного тетраэдра, и является подтверждением внецентровой природы основной моды ${}^H\Omega$ колебаний Hg–Te в сплаве, обогащенном HgTe. На рис. 1, *b* представлены значения сил осциллятора для основной моды ${}^H\Omega$ колебаний Hg–Te в зависимости от состава сплава $Cd_{1-y}Hg_yTe$ [6], которые допускают разделение на моду ${}^H\Omega_I$ для сплава, обогащенного HgTe ($y > 0.5$), и моду ${}^H\Omega_{II} \approx 130.5\text{ cm}^{-1}$ для сплава, обогащенного CdTe. Для моды ${}^H\Omega_I$ композиционная зависимость сил осциллятора HgTe-подобных колебаний описывается ожидаемой прямой ${}^H S_I(y) = 4.7y$ ($y > 0.5$), где $S_I(y = 1) = 4.7$ — сила осциллятора колебаний Hg–Te в HgTe. Для моды ${}^H\Omega_{II}$ значения сил осциллятора аппроксимируются функцией ${}^H S_{II}(y) = 10.8(1 - y)^3$, соответствующей расчетной для колебаний Hg–Te базисной ячейки $Cd(n)Hg(4 - n)Te$ ($n = 3$) в квазимолекулярном приближении сплава и характерной для атомов Hg, локализованных в центре анионного тетраэдра. Мода ${}^H\Omega_I$, наблюдаемая в обогащенном HgTe сплаве, соответствует внецентровому колебанию атома Hg в двумном решеточном потенциале; мода ${}^H\Omega_{II} \approx 130.5\text{ cm}^{-1}$ — колебанию атома Hg в одноядном потенциале в центре анионного тетраэдра. Область составов с $y \approx 0.5$ (рис. 1) является для атомов Hg переходной от двумного решеточного потенциала в сплавах, обогащенных HgTe, к одноявному потенциалу в сплавах, обогащенных CdTe. Особенностью мод ${}^H\Omega_I$ и ${}^H\Omega_{II}$ HgTe-подобных колебаний является большое различие в их параметрах затухания. Для моды ${}^H\Omega_I$ колебаний с внецентровым атомом Hg в двумном потенциале параметр затухания изменяется от 2 до 3.5 cm^{-1} , как и для

колебаний Cd–Te, а для моды ${}^H\Omega_{II}$ колебаний с атомом Hg в одноядном потенциале — от 6 до 8 cm^{-1} , что считается значительным для кристалла при $T = 25$ К. Особенность HgTe-подобных колебаний с модой ${}^H\Omega_{II}$ в сплаве, обогащенном CdTe, ранее проявилась в спектрах резонансного КРС на щели $E_0 + \Delta_0$ в запрещенной конфигурации рассеяния [15,16]. Помимо значительного усиления на частотах LO-мод CdTe-подобных колебаний, в резонансных спектрах наблюдались обертоны LO-мод, но не наблюдалось усиления LO-мод HgTe-подобных колебаний. Авторы [16] подчеркивали такую особенность, но без попыток ее интерпретации. Отсутствие резонансного усиления LO-моды HgTe-подобных колебаний на щели $E_0 + \Delta_0$ сплава $Cd_{1-y}Hg_yTe$ ($y < 0.5$) является следствием примесных локализованных состояний для HgTe-оптических фононов. Подобный вопрос, является ли мода CdTe-подобных колебаний локализованной (примесной) или „сплавной“ в $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x = 0.2$), обогащенном HgTe, рассматривался в [17]. Резонансное усиление LO&TO-мод CdTe-подобных колебаний на щели E_1 сплава $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($\sim 2.5\text{ eV}$), но не CdTe ($\sim 3.5\text{ eV}$) указывает на сплавной характер моды. Моде CdTe-подобных колебаний в сплаве, обогащенном HgTe, при содержании Cd более $x = 0.2$ уже является сплавной. Моде HgTe-подобных колебаний в сплаве, обогащенном CdTe, при содержании Hg до $y \approx 0.5$, все еще остается локализованной (примесной). Подобный результат не является уникальным. Применительно к III–V сплаву $Ga_{1-x}Al_xAs$ в [18] была рассмотрена модель фононной системы для изучения свойств локализации изотопно разупорядоченного сплава тем же самым методом, который использовался в модели локализации Андерсона. Для сплава $Ga_{1-x}Al_xAs$ существует нетривиальное значение x_c (~ 0.45), такое, что при $x > x_c$ все состояния GaAs-подобных оптических фононов являются локализованными, а при $x < x_c$ большинство состояний — протяженными, за исключением некоторых вблизи краев полосы GaAs-подобных колебаний. Что касается локализованных HgTe-подобных колебаний моды ${}^H\Omega_{II}$, то в соответствии с состоянием локализации их параметр затухания значительно превышает значения сплавной моды CdTe-подобных колебаний.

На рис. 1, *a* показана еще одна дополнительная мода „ 137 cm^{-1} “, наблюдаемая в сплаве $Cd_{1-y}Hg_yTe$ для многих составов при $T = 25$ К, но не имеющая аналога в спектре сплава $Ga_{1-x}Al_xAs$. В настоящее время она неоднозначно не идентифицирована. Изначально при исследовании узкозонных сплавов $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x = 0.2-0.3$) она рассматривалась как „3:1 миникластерная мода“ колебательного возбуждения базисной ячейки $Hg(4 - n)Cd(n)Te$ ($n = 1$) или ассоциировалась с наличием скоплений вакансий в катионной подрешетке. Но так как мода „ 137 cm^{-1} “ наблюдается и в сплаве, обогащенном CdTe, рассматривалась модель упорядоченной фазы $(HgTe)_1(CdTe)_1$, присутствующей в сплаве наряду с разупорядоченной. Подробный обзор представлен в [19].

3. Мода „137 см⁻¹“ в перколяционной схеме перестройки спектра решеточных колебаний с составом в сплаве Cd_{1-y}Hg_yTe

Мода „137 см⁻¹“ проявляется в спектрах решеточного ИК-отражения при 25 К. Эта же особенность наблюдается в спектрах резонансного КРС на частоте 135 см⁻¹ при 80 К и в ИК-отражении на частоте 134 см⁻¹ при $T = 300$ К. На рис. 3, *a* и *b* представлены однофононная плотность состояний для CdTe [20] и плотность состояний для HgTe [21], соответственно. В плотности состояний для CdTe при $T = 300$ К имеется щель между модами акустических и оптических колебаний на частотах 127–134 см⁻¹ с нулевой плотностью состояний, а в плотности состояний для HgTe при $T = 300$ К — щель между LO- и TO-модами колебаний Hg–Te на частотах 134–136 см⁻¹ с почти нулевой плотностью состояний. Мода, наблюдаемая в сплаве

Cd_{1-y}Hg_yTe при $T = 300$ К на частоте 134 см⁻¹ (рис. 2), потому и проявляется в спектре, что оказывается в области прозрачности бинарных компонентов сплава (CdHg)Te (рис. 3, *a, b*). Более того, из ИК-спектра решеточных колебаний сплава, обогащенного CdTe, авторы [20] интерполируют экспериментальные точки к предельному значению частоты щелевой моды CdTe:Hg, равному 131 см⁻¹. В работе [19] нами представлен расчет спектра примесного атома Cd в кристалле HgTe с использованием микроскопической теории динамики кристаллической решетки в приближении малой концентрации примеси [22]. В рамках этой теории рассматривается поведение локальной и квазилокальной мод, которые возникают при замещении атома Hg более легким атомом Cd в области нулевой или очень низкой плотности фононных состояний в кристалле HgTe. В настоящей работе мы использовали теорию динамики кристаллической решетки [22] для расчета спектра примесного атома Hg в кристалле CdTe. Краткое изложение теории представлено в [19]. Рассчитывалась диэлектрическая функция $\varepsilon(\omega)$ сплава A_{1-x}B_xC в виде

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})\omega_{\text{TO}}^2}{\omega_{\text{TO}}^2 - (\omega^2 + i\omega\gamma)\chi(x, \omega)},$$

$$\chi(x, \omega) = \frac{(1-x)F(A, \omega^2) - \eta}{(1-x)F(A, \omega^2) - \eta - x \frac{m_C}{m_A + m_C}}$$

с использованием ранее определенной функции Грина для кристалла AC, в котором замещается атом A,

$$F(A, \omega^2) = -1 + \omega^2 G(A, \omega^2).$$

Здесь $\eta = m_B / (m_B - m_A)$, m_A, m_B, m_C — массы соответствующих атомов. На рис. 4, *b* показана мнимая часть диэлектрической функции $\text{Im} \varepsilon(\omega)$ кристалла Cd_{1-y}Hg_yTe ($y = 0.05$), рассчитанная с использованием однофононной плотности состояний CdTe (рис. 4, *a*) для определения функции Грина $G(Cd, \omega^2)$. На рис. 4, *a* показан фрагмент сглаженной функции плотности состояний вместо гистограммы спектральной плотности [20]. Рассчитанная диэлектрическая функция $\text{Im} \varepsilon(\omega)$ (рис. 4, *b*) допускает разложение на два лоренцевых контура гармонических осцилляторов с частотами 141 см⁻¹ (TO-мода CdTe) и 134 см⁻¹ (щелевая мода CdTe:Hg, которая является предельным значением при $y \rightarrow 0$ для HgTe-подобных колебаний). Таким образом, наблюдаемая в сплаве Cd_{1-y}Hg_yTe при 300 К мода ~ 134 см⁻¹ (137 см⁻¹ при 25 К) является модой колебаний Hg–Te с атомом Hg в одноячмном потенциале в обогащенной CdTe области сплава. В обогащенной HgTe области сплава модой колебаний Hg–Te является мода ${}^H\Omega_1$ колебаний с внецентровым атомом Hg в двуячмном потенциале (рис. 2). Моды ~ 134 см⁻¹ и ${}^H\Omega_1$ — моды перколяционного дуплета HgTe-подобных колебаний сплава Cd_{1-y}Hg_yTe. На рис. 4, *c* представлена диэлектрическая функция $\text{Im} \varepsilon(\omega)$, рассчитанная для примесного атома Cd в HgTe [19]. Кроме сильной моды колебаний Hg–Te (118 см⁻¹) и локальной моды HgTe: Cd (155 см⁻¹) в спектре наблю-

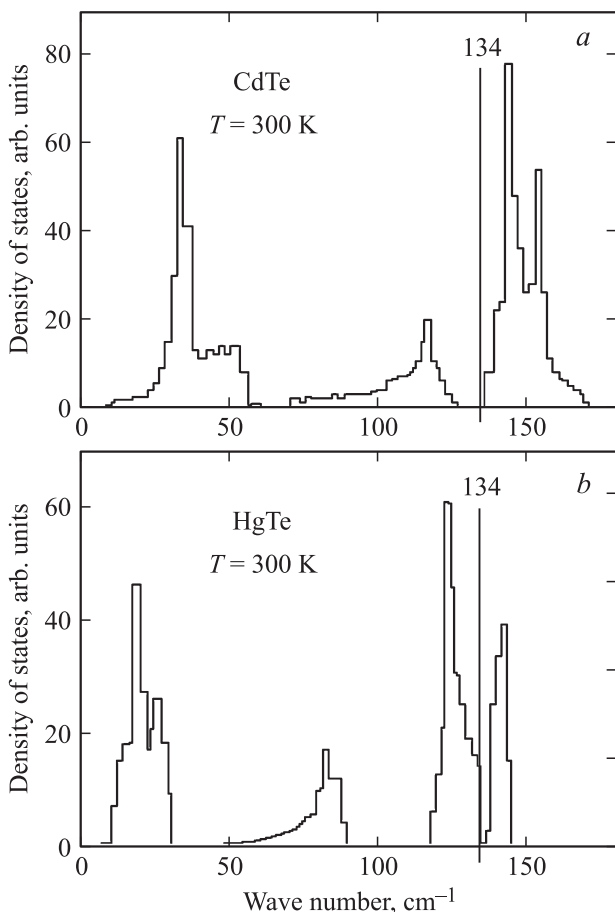


Рис. 3. *a*) Однофононная плотность состояний для CdTe при $T = 300$ К [20]. В спектральной зависимости наблюдается щель между акустическими и оптическими модами колебаний с нулевой плотностью состояний. *b*) Однофононная плотность состояний для HgTe при $T = 300$ К [21]. В спектральной области LO–TO-расщепления наблюдается щель 134–136 см⁻¹ с почти нулевой плотностью состояний.

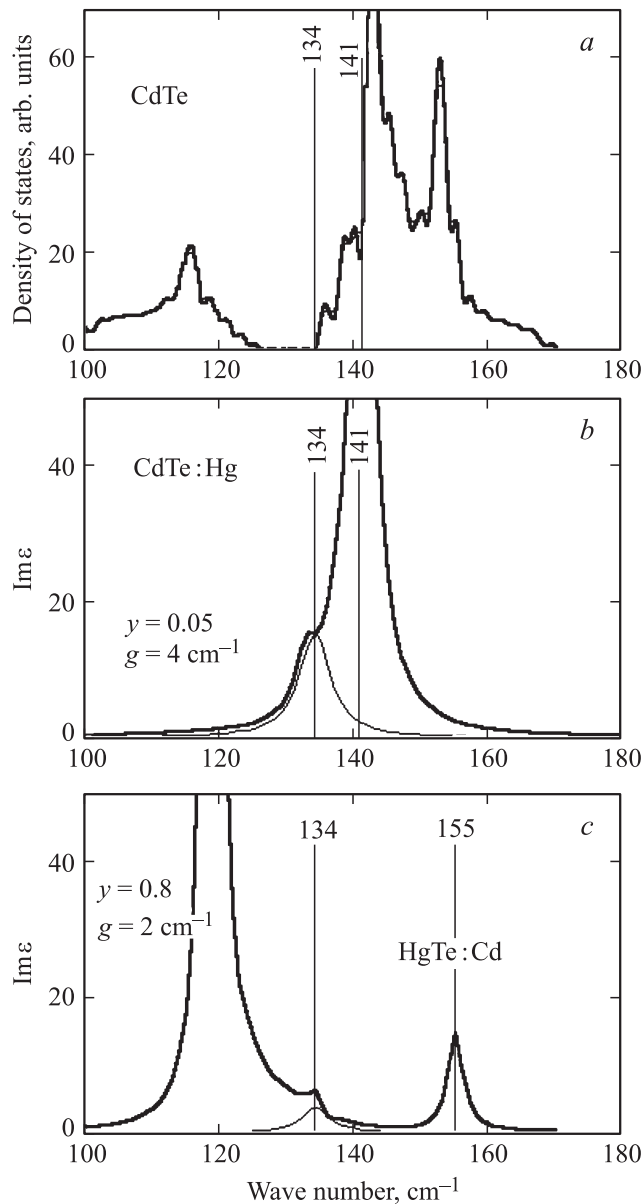


Рис. 4. *a*) Фрагмент сглаженной функции однофононной плотности состояний в CdTe. *b*) Мнимая часть диэлектрической функции $Im \epsilon(\omega)$ кристалла CdTe с примесью Hg ($y = 0.05$), рассчитанная в соответствии с микроскопической теорией [22]. Особенность $Im \epsilon(\omega)$ при $\omega = 134 \text{ cm}^{-1}$ соответствует нулевой плотности фононных состояний в CdTe. *c*) Мнимая часть диэлектрической функции $Im \epsilon(\omega)$ кристалла HgTe с примесью Cd, рассчитанная в соответствии с микроскопической теорией [22]. Особенность $Im \epsilon(\omega)$ при $\omega = 134 \text{ cm}^{-1}$ соответствует сильному провалу в фононной плотности состояний HgTe (см. рис. 3, *b*).

дается дополнительная слабая, но четко выраженная мода 134 cm^{-1} , соответствующая сильному провалу в фононной плотности состояний HgTe. Ее появление индуцировано Cd-примесным замещением атома Hg; при аналогичном расчете $Im \epsilon(\omega)$ для примеси Zn в HgTe дополнительной моды нет.

Ранее в [5] мы рассматривали решеточные колебания двухмодовых II–VI сплавов $Zn_{1-x}Cd_xSe$ и $ZnSe_{1-x}Te$ в перколяционной схеме (одна связь \rightarrow две моды) перестройки колебательного спектра сплава с составом x . При легировании ZnSe кадмием (теллуrom) в дополнение к TO-моду колебаний Zn–Se с частотой 205 cm^{-1} возникает низкочастотная щелевая мода, которая при увеличении x преобразуется в моду CdSe-подобных (ZnTe-подобных) колебаний. Параллельно от моды ZnSe-подобных колебаний отщепляется дополнительная слабая мода с $\omega \approx 220 \text{ cm}^{-1}$. Она попадает в щель с почти нулевой плотностью однофононных состояний ZnSe. В перколяционной схеме перестройки колебательного спектра дополнительная мода является следствием проявления композитного состава сплава, она является производной от основной моды колебаний Zn–Se, одной из компонент перколяционного дуплета. Для обоих сплавов особенностью распределений решеточных мод колебаний является то, что частота отщепленной моды ZnSe-подобных колебаний попадает в щель между LO- и TO-модами ZnSe с почти нулевой плотностью фононных состояний, и поэтому колебательное возбуждение может распространяться по всему кристаллу.

Рассмотренная выше трехосцилляторная перколяционная схема $[2 \times (Zn-Se), 1 \times (Cd-Se)]$ перестройки колебательного спектра сплавов II–VI с составом соответствует распределению мод решеточных колебаний в сплаве $Cd_{1-y}Hg_yTe$ (или $Hg_{1-x}Cd_xTe$ при $x = 1 - y$). При легировании HgTe кадмием в дополнение к TO-моду колебаний Hg–Te с частотой 118 cm^{-1} возникают локальная мода HgTe: Cd на частоте 155 cm^{-1} , переходящая с увеличением концентрации Cd в моды CdTe-подобных колебаний, и отщепленная мода „ 137 cm^{-1} “, образующая с основной TO-модой колебаний Hg–Te перколяционный дуплет (рис. 1, *a*). Однако природа колебательных мод в этих схемах разная. Различие между перколяционными схемами для сплавов (ZnCd)Se и (CdHg)Te в том, что в (ZnCd)Se композитная среда сплава образована „жесткой“ (обогащенной ZnSe) и „мягкой“ (обогащенной CdSe) областями и перколяционный дуплет определяется контрастом в жесткости связей компонентов сплава ZnSe и CdSe. В сплаве (CdHg)Te при катионном замещении не возникает никаких напряжений, области композитной среды сплава характеризуются локализацией атома Hg в одноянном потенциале с локализованными колебательными состояниями (область, обогащенная CdTe) или в двуянном потенциале с протяженными сплавными состояниями (область, обогащенная HgTe).

Pagès и др. в работе [23] представили *ab initio* расчеты TO-фононной плотности состояний (TO-DOS) на атом для колебательных мод в центре зоны Бриллюэна 64-атомных сверхрешеток простейших систем смешанных кристаллов со структурой ZB в пределе примесного замещения, в частности расчеты для сплава (ZnBe)Se, относящиеся к одиночной Be-примеси и Be-примесной паре. При образовании пары изначально

трижды вырожденная примесная мода расщепляется на две. Одна мода (дважды вырожденная) с частотой, немного превышающей моду изолированной примеси, соответствует антифазным колебаниям атомов Ве и Се в поперечном по отношению к цепочке Ве–Се–Ве направлении (в плоскости цепочки и вне ее). Другая мода смещена по частоте в длинноволновую часть спектра на $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$ и соответствует аналогичным колебаниям вдоль цепочки Ве–Се–Ве, т.е. плотность фонных состояний TO-DOS для более жесткой моды колебаний Ве–Се заметно превышает TO-DOS для менее жесткой моды перколяционного дуплета, определяемой только продольными (вдоль цепочки Ве–Се–Ве) колебаниями. Такое расщепление перколяционного дуплета $\Delta \sim 40 \text{ cm}^{-1}$ и распределение интенсивностей между модами дуплета наблюдались в КРС-измерениях сплава (ZnBe)Se для мод ВеSe-подобных колебаний. Следует отметить, что расчеты кривых TO-DOS на атом проводились для системы с практически ковалентной химической связью Ве–Се. В сплавах II–VI с мягкими связями, в которых доля ионной составляющей связи большая и дальнедействующее кулоновское поле может существенно изменить локальные характеристики связи, соотношение интенсивностей мод перколяционной пары обратное [5]. Можно предположить, что в сплавах II–VI с мягкими связями расщепление между модами колебаний, поперечными и продольными по отношению к двупримесной цепочке, сильно уменьшается и становится спектрально неразрешимым из-за слабого контраста в жесткости связей в сплаве. По этой же причине спектр колебаний двупримесной (и многопримесной) цепочки практически совпадает с низкочастотной модой перколяционного дуплета. В сплавах II–VI с мягкими связями композитная среда сплава, образованная „жесткой“ и „мягкой“ областями, спектрально характеризуется перколяционным дуплетом с отщепленной более высокочастотной модой одиночной примеси. В эксперименте [5] интенсивность этой высокочастотной моды перколяционного дуплета значительно ниже интенсивности другой компоненты дуплета.

Изложенное выше справедливо для сплава $\text{Cd}_{1-y}\text{Hg}_y\text{Te}$, так как расщепление перколяционного дуплета не связано с контрастом в жесткости связей. Для сплава $\text{Cd}_{1-y}\text{Hg}_y\text{Te}$ ($y < 0.5$), обогащенного CdTe, мода одиночной примеси Hg „ 137 cm^{-1} “ и мода ${}^H\Omega_{\text{II}}$ локализованных колебаний Hg–Te многопримесных комплексов — это моды колебаний атома Hg в однояционном потенциале, они не являются компонентами перколяционного дуплета HgTe-подобных колебаний.

Влияние композитного (с включением микронеоднородностей) состава сплава $\text{Cd}_{1-y}\text{Hg}_y\text{Te}$ на фонную область диэлектрического отклика рассматривалось в [24]. Рассчитывалась эффективная диэлектрическая функция в модифицированном приближении Maxwell–Garnett. Отдельные включения различного состава, образованные, например, в результате спиноподобного разложе-

ния сплава на смесь двух фаз, вызывают в спектрах решеточного ИК-отражения $\text{Cd}_{1-y}\text{Hg}_y\text{Te}$ появление дополнительных колебательных мод фрелиховского типа. Авторы [24] считают, что наличие в сплаве микронеоднородностей — более приемлемое объяснение экспериментально наблюдаемой „кластерной“ моды (135 cm^{-1} в резонансном КРС при 80 К и 137 cm^{-1} в ИК-спектрах при 25 К), чем разный тип атомного упорядочения (ближнего и дальнего порядков) в катионной подрешетке смешанного кристалла.

4. Заключение

Спектр решеточных колебаний сплава $\text{Cd}_{1-y}\text{Hg}_y\text{Te}$ в области HgTe-подобных колебаний характеризуется (рис. 2) модой колебаний Hg–Te ${}^H\Omega_{\text{II}}$ с атомом Hg в однояционном потенциале (в сплаве, обогащенном CdTe), модой ${}^H\Omega_{\text{I}}$ с внецентровым атомом Hg в двояционном потенциале (в сплаве, обогащенном HgTe) и слабой модой на частоте 134 cm^{-1} (137 cm^{-1} при 25 К) во всем интервале составов. Мода ${}^H\Omega_{\text{II}}$ характеризуется большим значением параметра затухания и отсутствием резонансного усиления в резонансном КРС на щели $E_0 + \Delta_0$ и потому рассматривается как локализованная. Области сплава, обогащенные CdTe, с однояционным потенциалом для атома Hg и области, обогащенные HgTe, с двоячным потенциалом для атома Hg образуют композитную среду в перколяционной модели смешанного кристалла с перколяционным дуплетом из мод ${}^H\Omega_{\text{I}}$ и ${}^H\Omega_{\text{II}}$. Поскольку предельной для ${}^H\Omega_{\text{II}}$ при $y \rightarrow 0$ является однопримесная щелевая мода CdTe:Hg с $\omega = 134 \text{ cm}^{-1}$, естественно считать наблюдаемую моду на $\omega = 134 \text{ cm}^{-1}$ однопримесной, отщепленной от многопримесной моды ${}^H\Omega_{\text{II}}$. Обе они являются модами HgTe-подобных колебаний с атомом Hg в однояционном потенциале, они не образуют перколяционный дуплет. Поляризуемость пары Hg–Te (и сила осциллятора их колебаний) с атомом Hg в однояционном потенциале значительно превышает (более чем в 2 раза) поляризуемость пары Hg–Te с атомом Hg в двоячном потенциале [6], и поэтому мода ${}^H\Omega_{\text{I}}$ (компонента перколяционного дуплета) в сплаве, обогащенном CdTe, спектрально не разрешается. Мода с $\omega = 134 \text{ cm}^{-1}$ (137 cm^{-1} при 25 К) наблюдается во всем интервале составов сплава. Со стороны CdTe она попадает в щель с нулевой плотностью фонных состояний CdTe между модами оптических и акустических колебаний (рис. 3, a), а со стороны HgTe — в щель между LO- и TO-модами с нулевой плотностью фонных состояний HgTe (рис. 3, b). Мода ${}^H\Omega_{\text{II}}$ с $\omega \approx 130 \text{ cm}^{-1}$ в щель с нулевой плотностью фонных состояний HgTe не попадает и поэтому не наблюдается в узкозонном сплаве, обогащенном HgTe. Наблюдается в узкозонном сплаве (Cd, Hg)Te отщепленная от моды ${}^H\Omega_{\text{II}}$ примесная мода с $\omega = 134 \text{ cm}^{-1}$ (при $T = 300 \text{ K}$), образующая с основной модой ${}^H\Omega_{\text{I}}$ перколяционный дуплет.

Список литературы

- [1] I.E. Chang, S.S. Mitra. *Adv. Phys.* **20**, 359 (1971).
- [2] O. Pagès, M. Ajjoun, D. Bormann, C. Chauvet, E. Tournié, J.P. Faurie. *Phys. Rev. B* **65**, 035 213 (2002).
- [3] D. Stauffer. *Introduction to percolation theory*. Taylor and Francis, London (1985). 124 p.
- [4] O. Pagès, T. Tite, K. Kim, P.A. Graf, O. Maksimov, M.C. Tarmargo. *J. Phys.: Cond. Matter* **18**, 577 (2006).
- [5] С.П. Козырев. *ФТП* **48**, 1297 (2014); **49**, 906 (2015).
- [6] С.П. Козырев. *ФТТ* **54**, 1743 (2012).
- [7] M. Bernasconi, L. Colombo, L.Miglio. *Phys. Rev. B* **43**, 14 447 (1991).
- [8] S.H. Wei, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **37**, 8958 (1988).
- [9] Duan He, Dong You-Zhong, Huang Yan, Chen Xiao-Shuang. *Chin. Phys. B* **20**, 043 103 (2011).
- [10] G.G. Tarasov, Yu.I. Mazur, A.S. Rakitin, M.P. Lisitsa, S.R. Lavoric, J.W. Tomm, A.P. Lityinchuk. *Asian J. Spectroscopy* **2**, 1 (1998).
- [11] A. Rakitin, M. Kobayashi. *Phys. Rev. B* **53**, 3088 (1996).
- [12] H.W. Verleur, A.S. Barker. *Phys. Rev.* **149**, 715 (1966).
- [13] С.П. Козырев, В.Н. Пырков, Л.К. Водопьянов. *ФТТ* **34**, 3695 (1992).
- [14] С.П. Козырев. *ФТТ* **52**, 531 (2010).
- [15] Ю.А. Алещенко, Л.К. Водопьянов. *ФТТ* **28**, 2891 (1986).
- [16] A. Lussion, J. Wagner. *Phys. Rev. B* **38**, 10 064 (1988).
- [17] A. Ksendzov, F.H. Pollak, P.M. Amirtharaj, J.A. Wilson. *Semicond. Sci. Technol.* **5**, S78 (1990).
- [18] P.H. Song, D.S. Kim. *Phys. Rev. B* **54**, R2288 (1996).
- [19] С.П. Козырев. *ФТТ* **55**, 375 (2013).
- [20] D.N. Talwar, M. Vandevyver. *J. Appl. Phys.* **56**, 1601 (1984).
- [21] Н. Кера, Т. Giebultowicz. *Phys. Scripta* **25**, 807 (1982).
- [22] В.С. Виноградов. *ФТТ* **11**, 2062 (1969); Л.К. Водопьянов, Е.А. Виноградов, В.С. Виноградов. *ФТТ* **16**, 849 (1974)
- [23] O. Pagès, A.V. Postnikov, M. Kassem, A. Chafi, A. Nassour, S. Doyen. *Phys. Rev. B* **77**, 125 208 (2008).
- [24] M.I. Vasilevskiy, A.I. Belogorokhov, M.J.M. Gomes. *J. Electron. Mater.* **28**, 654 (1999).