

10,11

## К вопросу о природе моды решеточных колебаний на частоте $135 \text{ см}^{-1}$ в сплавах $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$

© С.П. Козырев, В.С. Виноградов

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

E-mail: skozyrev@sci.lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 23 июля 2012 г.)

Представлен расчет колебательного спектра примесного Cd в кристалле HgTe с использованием микроскопической теории динамики кристаллической решетки в приближении малой концентрации примеси. В рамках этой теории рассматривается поведение локальной и квазилокальной мод, которые возникают при замещении атома Hg более легким атомом Cd в области нулевой или низкой плотности однофононных состояний в кристалле HgTe. Помимо локальной моды на частоте  $155 \text{ см}^{-1}$ , в рассчитанных спектрах обнаружена слабая (но отчетливо заметная) особенность на частоте  $134 \text{ см}^{-1}$ , совпадающая с экспериментально наблюдаемой колебательной модой („миникластерной“ модой) на частоте  $135 \text{ см}^{-1}$  в сплавах  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x = 0.2-0.3$ ) при 80 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 090201425-а.

### 1. Введение

Для сплавов  $A_{1-x}B_xC$  с двухмодовым типом перестройки спектра решеточных колебаний с составом сплава характерно наличие двух ТО мод колебаний с собственными частотами, близкими к частотам мод бинарных компонент сплава АВ и АС, с силами осциллятора, примерно пропорциональными молярной концентрации компонент сплава  $x$ . Сплав  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ , образованный полуметаллом HgTe и полупроводником CdTe с одинаковой структурой цинковой обманки (ZB) и почти равными решеточными параметрами ( $a_0 = 6.461$  и  $6.482 \text{ \AA}$  соответственно для HgTe и CdTe) рассматривается как двухмодовая система, но с тонкой структурой. Помимо HgTe-подобных (ТО<sub>1</sub> и LO<sub>1</sub>) и CdTe-подобных (ТО<sub>2</sub> и LO<sub>2</sub>) колебаний и их многофононных комбинаций в спектре решеточных колебаний сплава  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  наблюдаются дополнительные решеточные моды, такие как „дефектная“ мода на частоте  $\approx 105 \text{ см}^{-1}$  и „3:1 миникластерная“ мода на частоте  $135 \text{ см}^{-1}$  [1]. Также в спектре проявляются особенности, которые идентифицируются как результат колебательных возбуждений пяти возможных базисных ячеек  $\text{Hg}(4-n)\text{Cd}(n)\text{Te}$  ( $n = 0, 1, 2, 3, 4$ ) из катионов Hg и Cd, тетраэдрически расположенных вокруг общего аниона Te [2]. Из базисных ячеек, каждая из которых окружена 12-ю анионами Te, формируется кристаллическая структура сплава. Каждой базисной ячейке соответствует своя мода Hg–Te- и Cd–Te-колебаний. В реальном спектре сплава конкретного состава все моды проявляться не могут, наблюдаются наиболее сильные. В частности, „3:1 миникластерная“ мода на  $135 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемая в спектрах резонансного КРС в сплавах  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x = 0.2$ ) при 80 К, рассматривается многими авторами [1,3] как колебательное возбуждение базисной ячейки  $\text{Hg}(4-n)\text{Cd}(n)\text{Te}$  с  $n = 1$  (или „3:1 миникластера“).

„Дефектная“ мода — одна из низкочастотных оптических колебательных мод, дополнительных к основной моде Hg–Te-подобных колебаний, наблюдаемых в сплавах  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ , обогащенных HgTe, при температурах  $> 100 \text{ К}$  [4]. Эта и другие низкочастотные моды с близкой частотой являются производными от аномальной моды Hg–Te-колебаний на частоте  $105 \text{ см}^{-1}$  в HgTe, наличие которой связано с возможностью внецентровых решеточных колебаний атома Hg в рамках модели асимметричного двуячленного потенциала для атома Hg в кристаллической решетке соединения. В сплавах  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ , обогащенных HgTe, локальное окружение Hg изменяется (во второй координационной сфере часть атомов Hg замещается атомами Cd) и аномальная мода  $105 \text{ см}^{-1}$  (наблюдаемая в HgTe) в сплаве расщепляется в зависимости от локального окружения Hg.

„3:1 миникластерная“ мода наблюдается в спектрах резонансного КРС в сплаве  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x = 0.2$ ) при 80 К на частоте  $135 \text{ см}^{-1}$ . Эта же особенность в ИК-спектре решеточных колебаний сплава  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x = 0.2$ ) при 25 К проявляется на частоте  $137 \text{ см}^{-1}$  [5]. В настоящей работе представлен расчет спектра примесного атома Cd в кристалле HgTe с использованием микроскопической теории динамики кристаллической решетки в приближении малой концентрации примеси [6]. 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 плотности однофононных состояний для HgTe при  $T = 300 \text{ К}$  имеется щель на частотах  $134-136 \text{ см}^{-1}$  с почти нулевой плотностью состояний [7]. При расчете вводится только один примесный параметр, дефект массы  $\eta = M_{\text{Cd}}/(M_{\text{Hg}} - M_{\text{Cd}})$ , при неизменном параметре кристаллической решетки. Как отмечалось выше, параметры решеток HgTe и CdTe практически совпадают. Расчет

дает значение частоты  $155 \text{ cm}^{-1}$  для локальной моды, переходящей с увеличением концентрации примесного Cd в моду CdTe-подобного колебаний (с заметным LO–TO-расщеплением), и слабую особенность на частоте  $134 \text{ cm}^{-1}$ , связанную с противофазным движением катионов Cd и Hg при малом смещении анионной подрешетки Te. Экспериментально в сплаве  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x = 0.2$ ) при 80 К наблюдается особенность („миникластерная“ мода) на частоте  $135 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2. Особенности проявления колебательной моды на $135 \text{ cm}^{-1}$

Первые сообщения о наблюдении сильной особенности на  $135 \text{ cm}^{-1}$  в спектре решеточных колебаний сплавов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  появились в работах [1], где были представлены результаты измерений спектров комбинационного рассеяния света (КРС) на линиях  $\text{Ar}^+$ -лазера вблизи резонанса с оптической щелью  $E_1$  в  $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$  при  $T = 77 \text{ K}$ . В этих работах проводились поляризационные измерения КРС в геометрии обратного рассеяния от трех основных граней  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$ , из которых была установлена симметрия решеточной моды на  $135 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Gamma_1$ . Возникновение моды приписывалось либо эффекту кластерообразования, связанного с отклонением от статистического распределения атомов Hg и Cd по катионной подрешетке, и потому названной авторами „clustering mode“, либо вакансиям ртути.

В работе [8] были продолжены исследования проявления „clustering mode“ в спектрах КРС объемных образцов  $(110) \text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x = 0.2$  и  $0.3$ ) при  $T = 10 \text{ K}$ . При возбуждении КРС использовались различные линии  $\text{Ar}^+$ -лазера для оценки зависимости поперечного сечения комбинационного рассеяния от энергии падающего фотона вблизи оптического электронного перехода  $E_1$  сплава  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ . Положение уровня  $E_1$  рассчитывалось с учетом температурной и композиционной зависимости. Из анализа спектров КРС установлено, что „кластерная“ мода, как и LO моды HgTe- и CdTe-подобных колебаний, резонансно усиливается вблизи энергии электронного перехода  $E_1$  сплава  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ . Примеси замещения вызывают активные в КРС моды колебаний, которые либо локализованы в окрестности дефекта (локализованные моды), либо распространяются по кристаллу, если их энергия оказывается в области разрешенных колебаний матричного кристалла (внутривибронные моды или сплавные моды). Локализованные моды связаны с электронными уровнями примеси и следовательно усиливаются, когда энергия падающего фотона приближается к электронным переходам, связанным с примесью. „Кластерная“ мода резонансно усиливается вблизи энергии электронного перехода  $E_1$  сплава  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ , она является сплавной модой, т.е. модой решеточных колебаний кристаллической решетки сплава.

В работе [3] исследовалось влияние условий выращивания образцов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x = 0.20$ – $0.31$ ) на

резонансное усиление „кластерной“ моды в сравнении с собственными решеточными TO и LO модами HgTe-подобных колебаний и LO модой CdTe-подобных колебаний в КРС при температуре жидкого азота. Изучались образцы, выращенные из расплава, методами жидкофазной эпитаксии, МВЕ, МOCVD, и после импульсного лазерного отжига. Конкретно в работе представлен анализ данных для составов  $x = 0.26$ – $0.28$ . Энергия фотона, возбуждающего КРС, варьировалась в интервале  $2.35$ – $2.70 \text{ eV}$ . Для образцов состава сплава  $x = 0.28$  интенсивность пика на  $133 \text{ cm}^{-1}$  становилась необычайно большой при возбуждении только в очень узком (менее  $0.1 \text{ eV}$ ) интервале энергий вблизи критической точки  $E_1$  в плотности электронных состояний сплава ( $E_1 = 2.51 \text{ eV}$ ), что указывает на сплавной характер моды. Техника лазерного импульсного отжига является чрезвычайно быстрым методом рекристаллизации полупроводниковой поверхности, скорость охлаждения достигает  $10^9 \text{ K/s}$ . Импульсным лазерным отжигом сильно подавляется резонанс для моды на  $133 \text{ cm}^{-1}$ , как и для TO моды HgTe-подобных колебаний, хотя на резонанс для собственных LO мод эффект импульсного отжига незначителен. Подобные условия для резонанса решеточных мод и воздействие лазерного отжига на интенсивность проявления резонанса (в частности, подавление резонанса для моды на  $133 \text{ cm}^{-1}$  и TO моды HgTe-подобных колебаний) наблюдаются для всех образцов, выращенных разными методами. Авторы [3] считают, что за колебательную моду на  $133 \text{ cm}^{-1}$  ответственна избыточная (по отношению к статистическому распределению) концентрация „3:1-миникластеров“, в которых анион Te окружен тетраэдрически расположенными тремя катионами Hg и одним Cd. Возможно, такое распределение катионов Hg и Cd в катионной подрешетке с избыточной концентрацией 3:1-кластеров является предпочтительным для состава  $x \approx 0.25$  образцов, выращенных в почти равновесных условиях. При импульсном отжиге возможно очень быстрое термическое охлаждение, что способствует замораживанию статистического распределения катионов в высокотемпературной фазе и появлению 3:1-миникластеров с обычной статистической вероятностью. Это приведет к подавлению интенсивности „кластерной“ моды в спектре КРС.

Предпосылкой для утверждения, что за колебательную моду на  $133 \text{ cm}^{-1}$  в сплавах с составом  $x = 0.28$  ответственна избыточная концентрация „3:1-миникластеров“, послужила теоретическая работа [9] по расчету плотности фоновых состояний в сплаве  $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$  рекурсивным методом, изложенном в [10]. Этим методом рассчитываются функция Грина и локальная плотность фоновых состояний в реальном пространстве для центрального атома в выбранном фрагменте кристаллической решетки с учетом локального окружения, что является определяющим для расчета разупорядоченных систем. Специфические пики в рассчитанном спектре плотности фоновых состояний ассоциируются с конкретными конфигурациями локальных миникластеров, присутствующих в сплаве. Один из таких пиков на

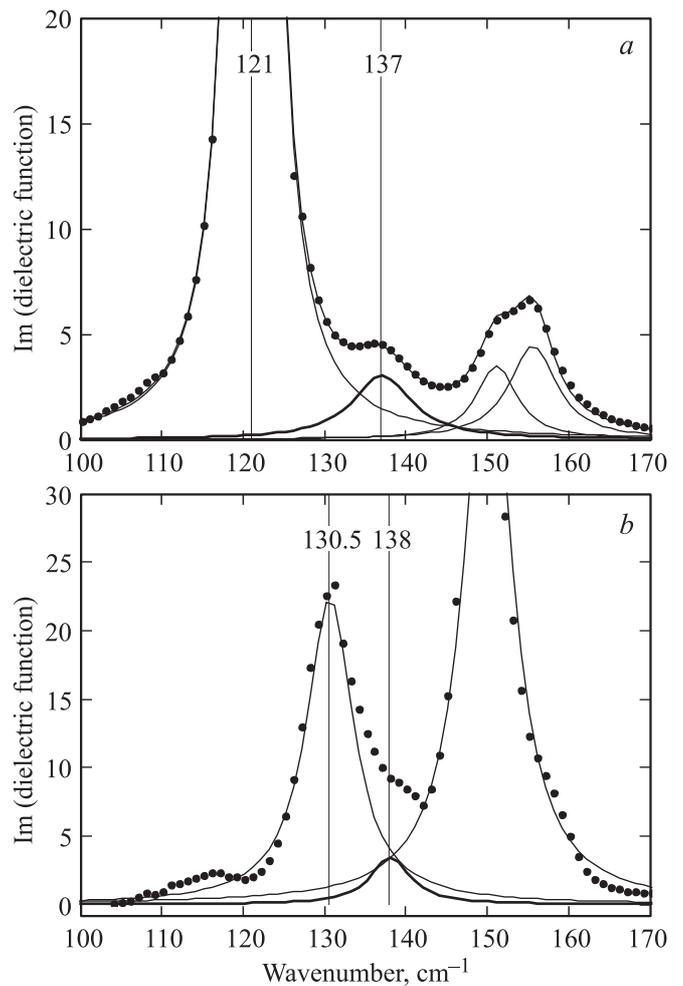
частоте  $\sim 135\text{ см}^{-1}$  авторами [9] был приписан, исходя из молярного состава сплава  $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ , сплавной моде миникластера, образованного тремя атомами Hg и одним атомом Cd вокруг общего аниона Te. Следует подчеркнуть, что для их вывода авторам не требовалось наличие отклонения от статистического распределения миникластеров с различной конфигурацией. Недостатком рекурсивного метода [9,10] является то, что расчеты основаны на модели жестких ионов с большим числом параметров, таких, как силовые константы между ближайшими (две) и следующими (шесть) соседями, при полном игнорировании дальнедействующих кулоновских сил (несмотря на то, что ионность связи соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  является предельной для соединений со структурой цинковой обманки). Силовые константы являются подгоночными параметрами.

В рассмотренных выше работах характеристики „кластерной“ моды оценивались из измерений резонансного КРС на образцах *p*-типа. В [5] проводились измерения на неориентированных образцах сплава  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x = 0.21$ ) *n*- и *p*-типа при  $T = 10$  и  $80\text{ К}$ , и особенность на  $135\text{ см}^{-1}$  в спектрах исследовалась методами резонансного КРС и длинноволновой ИК-спектроскопии совместно, которые по сути своей являются взаимодополняющими методами исследования решеточных колебаний. Исходные образцы, выращенные методом твердофазной рекристаллизации, были *p*-типа, как и в предыдущих исследованиях. После их отжига в насыщенных парах Hg они становились материалом *n*-типа. Наличие особенности на  $135\text{ см}^{-1}$  в спектрах резонансного КРС обоих образцов *n*- и *p*-типа и их подобие является основанием для утверждения неэлектронной природы этой особенности. В длинноволновой ИК-спектроскопии решеточная мода на  $\sim 137\text{ см}^{-1}$  при  $10\text{ К}$  (в КРС — на  $135\text{ см}^{-1}$  при  $80\text{ К}$ ) наблюдалась в спектре  $\text{Im } \epsilon(\omega)$  в виде слабой структуры после восстановления диэлектрической функции  $\epsilon(\omega)$  из ИК-спектра решеточного отражения интегральным преобразованием Крамерса–Кронига. ИК-спектры образцов *n*- и *p*-типа также подобны.

Более обширные исследования свойств решеточных колебаний и в частности спектральной особенности на  $\sim 137\text{ см}^{-1}$  были проведены нами [11] на материале *n*-типа сплава  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  для составов  $0.2 \leq x \leq 1$  из измерений и анализа спектров решеточного отражения  $R(\omega)$  при температуре  $25\text{ К}$ . Объемные образцы были выращены методом движущегося нагревателя [12]. Математическая обработка спектров отражения  $R(\omega)$ , т.е. восстановление диэлектрической функции кристалла  $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$ , проводилась с использованием интегрального преобразования Крамерса–Кронига (К–К) с последующим дисперсионным анализом диэлектрической функции  $\epsilon(\omega)$ , представленной в классической аддитивной форме

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\omega_p^2 \cdot \epsilon_{\infty}}{(\omega^2 - i \cdot \omega \cdot \Gamma_p)} + \sum_j \frac{S_j \cdot \omega_{tj}^2}{\omega_{tj}^2 - \omega^2 - i \cdot \omega \cdot \gamma_j} \quad (1)$$

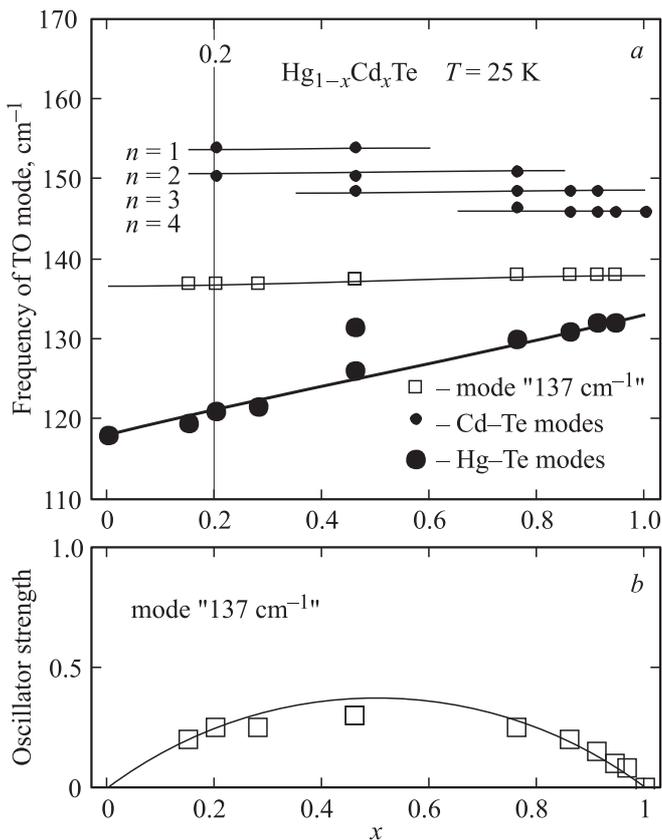
Здесь  $\omega_{tj}$ ,  $S_j$  и  $\gamma_j$  — резонансная частота, сила осциллятора и затухание *j*-го решеточного осциллятора со-



**Рис. 1.** *a*) Мнимая часть диэлектрической функции  $\text{Im } \epsilon(\omega)$  для сплава  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x = 0.2$ ) в области оптических колебаний при  $T = 25\text{ К}$ . Метка  $121\text{ см}^{-1}$  соответствует частоте моды HgTe-подобного колебания, а пик в окрестности  $155\text{ см}^{-1}$  — модам CdTe-подобных колебаний. Тонкими сплошными линиями показаны лоренцевы контуры решеточных осцилляторов, утолщенной линией выделен контур осциллятора с частотой  $\omega^+ = 137\text{ см}^{-1}$ . *b*) Мнимая часть диэлектрической функции  $\text{Im } \epsilon(\omega)$  для сплава  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x = 0.76$ ) в области оптических колебаний при  $T = 25\text{ К}$ . Пик на частоте  $130.5\text{ см}^{-1}$  соответствует частоте моды HgTe-подобного колебания, а пик в окрестности  $150\text{ см}^{-1}$  — модам CdTe-подобных колебаний. Утолщенной сплошной линией выделен лоренцев контур решеточного осциллятора на частоте  $\omega^+ = 138\text{ см}^{-1}$ .

ответственно. Второй член в выражении (1) определяет вклад свободных носителей заряда.

На рис. 1, *a* воспроизведена из [11] диэлектрическая функция  $\text{Im } \epsilon(\omega)$  сплава  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x = 0.2$ ) при  $T = 25\text{ К}$ , восстановленная из  $R(\omega)$  преобразованием К–К. На рисунке экспериментальные точки совмещены с кривой  $\text{Im } \epsilon(\omega)$ , сплошными линиями показаны лоренцевы контуры решеточных осцилляторов, утолщенной линией выделен контур осциллятора с частотой  $\omega^+ = 137\text{ см}^{-1}$ . В спектре отражения эта мода с силой осциллятора  $S^+ = 0.25$  не видна даже при  $T = 25\text{ К}$ ,



**Рис. 2.** а) Распределения частот ТО мод  ${}^H\omega$  Hg–Te-колебаний и ТО мод  ${}^C\omega_n$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) Cd–Te-колебаний в зависимости от состава  $x$  в сплаве  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  при  $T = 25 \text{ K}$ . б) Распределение силы осциллятора  $S_{137 \text{ cm}^{-1}}$  в зависимости от состава  $x$  в сплаве  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  при  $T = 25 \text{ K}$ .

поскольку она попадает на крыло очень сильной моды HgTe-подобного колебания на  $\omega^H = 121 \text{ cm}^{-1}$  с силой осциллятора 4.7, и только после восстановления  $\text{Im } \epsilon(\omega)$  преобразованием К–К она отчетливо проявляется. Подобная картина наблюдается и для других составов сплавов, обогащенных HgTe.

Исследования свойств решеточных колебаний были продолжены в [13] для широкозонных сплавов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ , обогащенных CdTe. На рис. 1 б воспроизведена из [13] диэлектрическая функция  $\text{Im } \epsilon(\omega)$  сплава  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x = 0.76$ ) при  $T = 25 \text{ K}$ , восстановленная из  $R(\omega)$  преобразованием К–К. На частоте  $\omega^+ = 138 \text{ cm}^{-1}$  утолщенной сплошной линией выделен контур решеточного осциллятора, аналогичный ранее рассмотренному на рис. 1, а для сплава состава  $x = 0.2$ . Различие рисунков (а) и (б) в том, что при изменении состава от  $x = 0.2$  до 0.76 мода HgTe-подобных колебаний значительно ослабла (площадь под контуром уменьшилась) и частота моды изменилась от  $\omega^H = 121$  до  $130 \text{ cm}^{-1}$ , тогда как характеристики моды „ $137 \text{ cm}^{-1}$ “ изменились мало. Ее частота слегка изменилась от  $\omega^+ = 137 \text{ cm}^{-1}$  до  $138 \text{ cm}^{-1}$ , а интенсивность как была слабой, так и осталась. Частоты мод решеточных колебаний и моды „ $137 \text{ cm}^{-1}$ “ в сплаве  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  для со-

ставов  $0.2 \leq x \leq 1$  при  $T = 25 \text{ K}$  из [11] представлены на рис. 2, а, а сила осциллятора моды „ $137 \text{ cm}^{-1}$ “ для этих составов — на рис. 2, б. При температурах выше  $80 \text{ K}$  проявляются дополнительные моды HgTe-подобных колебаний [14]. Из экспериментальных данных, представленных на рис. 1 и 2 в графической форме, нет оснований считать моду „ $137 \text{ cm}^{-1}$ “ характерной только для составов  $x = 0.2–0.3$  и соответствующей колебанию миникластера, образованного катионным тетраэдром из трех атомов Hg и одного атома Cd вокруг аниона Te, как это предлагалось в теоретической работе [9] и предполагалось в ранее рассмотренных работах на узкозонных сплавах  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x = 0.2–0.3$ ).

В работе [15] представлен модельный расчет ИК-активных решеточных колебаний для упорядоченной структуры, представляющей монослойную сверхрешетку  $(\text{HgTe})_1(\text{CdTe})_1$ , и частично упорядоченных структур на ее основе в сплаве  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  в приближении жестких ионов с короткодействующим взаимодействием между ближайшими соседями и дальнедействующим кулоновским взаимодействием для фрагмента кристаллической решетки большого размера ( $\sim 3000$  атомов). В упорядоченной структуре сплава с монослойной сверхрешеткой  $(\text{HgTe})_1(\text{CdTe})_1$  (кристаллическая структура типа CuAu-1) для поляризации пробного поля, совпадающей с направлением упорядочения  $[001]$ , частоты решеточных Hg–Te- и Cd–Te-колебаний значительно понижаются (на  $15–20 \text{ cm}^{-1}$ ) по отношению к разупорядоченному сплаву того же состава. Обосновывается предположение, что за особенность на  $137 \text{ cm}^{-1}$  в спектрах решеточных колебаний сплава  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ответственны Cd–Te-колебания упорядоченной фазы со структурой монослойной сверхрешетки  $(\text{HgTe})_1(\text{CdTe})_1$ , присутствующей наряду с разупорядоченной фазой в сплавах  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  разных составов.

С идентификацией моды на  $137 \text{ cm}^{-1}$  как кластерной моды [1, 9] или моды упорядоченной фазы  $(\text{HgTe})_1(\text{CdTe})_1$  [15] не согласны авторы работы [16]. Они считают, что особенность на  $\sim 137 \text{ cm}^{-1}$  обязана своим появлением присутствию скоплений вакансий в катионной подрешетке твердых растворов группы  $A^2B^6$  без конкретизации механизма их воздействия на фононный спектр сплава. Выводы авторов [16] существенно противоречат наблюдениям, описанным в [17]. В спектрах КРС первого порядка полоса на  $136 \text{ cm}^{-1}$  наиболее интенсивна для сколотой поверхности. Она заметно слабее для поверхности после механической полировки (плохая поверхность) и химической полировки (хорошая поверхность), когда и образуются большие скопления катионных вакансий.

### 3. Расчет колебательного спектра примесного атома Cd в кристалле HgTe с использованием микроскопической теории

Недавно микроскопическая теория динамики кристаллической решетки [6] использовалась нами для изучения

перестройки спектра решеточных колебаний твердого раствора  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  с составом  $x$  [18,19]. Помимо основной решеточной моды  $\text{ZnSe}$ , априорно задаваемой при расчете, и щелевой моды для малых значений  $x$ , которая с увеличением  $x$  переходит в кристаллическую  $\text{CdSe}$ -подобную ТО моду с отщепленной LO модой (характерных для двухмодовой системы), в рассчитанной диэлектрической функции  $\text{Im } \varepsilon(\omega)$  проявляется слабая мода на частоте  $\sim 217\text{ см}^{-1}$ , соответствующей сильному провалу в однофононной плотности состояний  $\text{ZnSe}$ . Эта слабая мода наблюдается в эксперименте, хотя и не анализируется. Ранее [20] подобная слабая мода на частоте, попадающей в щель с нулевой плотностью однофононных состояний  $\text{ZnS}$ , наблюдалась и рассчитывалась для одномодовой системы твердых растворов  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$  с малой концентрацией  $\text{Cd}$ .

В нашем случае особенность на  $\sim 135\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемая в спектрах КРС и решеточного ИК-отражения в сплавах  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  при 80 К, совпадает по частоте с щелью  $134\text{--}136\text{ см}^{-1}$  с почти нулевой плотностью состояний в однофононной плотности состояний для  $\text{HgTe}$  при  $T = 300\text{ К}$  [7]. Расчет колебательного спектра примесного атома  $\text{Cd}$  в кристалле  $\text{HgTe}$  с использованием микроскопической теории подтверждает наличие слабой моды на частоте  $134\text{ см}^{-1}$ , вызванное особенностями фононной системы кристалла  $\text{HgTe}$  (наличие щели в области оптических мод в спектральном распределении плотности фононных состояний).

Микроскопическая теория динамики кристаллической решетки [6] рассматривает (в несамосогласованном приближении) все фононные рассеяния на однопримесном комплексе. В приближении малой концентрации примеси в этой теории частоты оптических колебаний твердого раствора  $A_{1-x}B_xC$  при малом содержании одной из компонент ( $x \ll 1$ ) определяются из уравнения

$$\Phi_i(\omega) = F(A, \omega^2),$$

$$\Phi_i(\omega) = \frac{1}{1-x} \cdot \left( \eta + x \cdot \frac{m_C}{m_A + m_C} \cdot \frac{\omega_i^2}{\omega_i^2 - \omega^2} \right). \quad (2)$$

Здесь  $\eta = m_B / (m_B - m_A)$ ,  $m_A, m_B, m_C$  — массы соответствующих атомов,  $\omega_i$  — частоты ТО и LO колебаний беспримесного кристалла  $AC$ ,

$$\begin{aligned} F(A, \omega^2) &= -1 + \omega^2 \cdot G(A, \omega^2) \\ &= -1 + \omega^2 \int dz \psi(A, z) (\omega^2 - z)^{-1}, \end{aligned}$$

$G(A, \omega^2)$  — функция Грина для кристалла  $AC$ , в котором замещается атом  $A$ . Парциальная плотность квадратов частот  $\psi(k, z)$  ( $k = A$  или  $C$ ,  $z = \omega^2$ ) для атома с индексом  $k$  имеет вид

$$\psi(k, z) = 3^{-1} v_a \sum_{ja} \int dy |w_a(k|y_j)|^2 \delta(z - \omega_j^2(\mathbf{y})),$$

где  $\omega_j(\mathbf{y})$ ,  $w_a(k|y_j)$  — частота и собственный вектор моды с номером ветви  $j$  и волновым вектором  $\mathbf{y}$ ;  $a = x, y, z$ ;  $k$  — индексы атомов  $A$  и  $C$ ,  $v_a$  — объем элементарной ячейки. Из-за условия

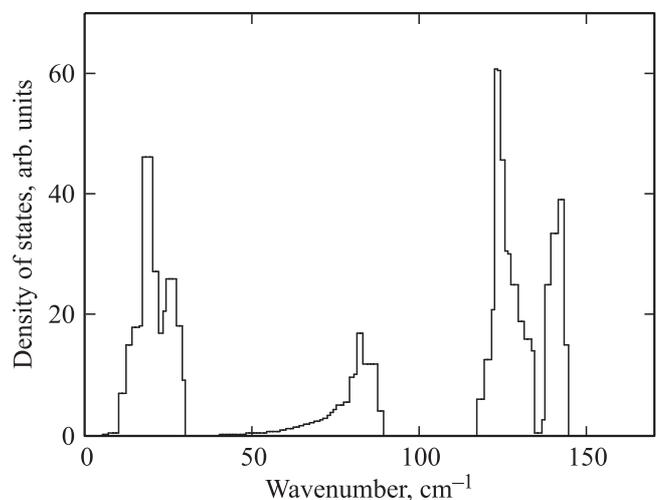
нормировки  $\sum_{ak} |w_a(k|y_j)|^2 = 1$  обычная плотность состояний  $\psi(z)$  связана с парциальной соотношением  $\sum_k \psi(k, z) = n\psi(z)$ , где  $n$  — число атомов в элементарной ячейке. Затухание  $\gamma$  вводится в соотношение (2) заменой  $\omega^2 \rightarrow \omega^2 + i\omega\gamma$ .

Для твердого раствора  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  с малым содержанием  $\text{Cd}$  функция Грина  $G(\text{Hg}, \omega^2)$  рассчитывалась с использованием функции плотности фононных состояний чистого  $\text{HgTe}$  из [7], хотя для расчета необходимо знать функцию  $\psi(\text{Hg}, z)$ . Однако в литературе мы нашли только расчет для функции  $\psi(z)$ . Оправданием замены  $\psi(\text{Hg}, z)$  на  $\psi(z)$  служит то свойство функции  $\psi(k, z)$ , которое при близких значениях масс атомов в элементарной ячейке,  $m_A \approx m_C$ , приводит к соотношению  $\psi(A, z) \approx \psi(C, z)$ . Тогда  $\psi(A, z) \approx \psi(z)$ . В нашем случае  $m_A \equiv m_{\text{Hg}} = 200.59$  отличается от  $m_C \equiv m_{\text{Te}} = 127.60$  не более, чем на 30%. На рис. 4, *a* представлена сглаженная функция плотности состояний (на рис. 3 из [7]) показана гистограмма спектральной плотности, а на рис. 4, *b* — графическое решение уравнения (2). Точка пересечения функций  $\text{Re}(F(\text{Hg}, \omega^2))$  и  $\text{Re}(\Phi_{\text{ТО}}(\omega))$  при малых  $x$  соответствует частоте локальной моды  $\text{Cd}$  в  $\text{HgTe}$ , равной  $\sim 155\text{ см}^{-1}$ , с увеличением  $x$  переходящей в ТО моду  $\text{CdTe}$ -подобных колебаний. Пересечение функций  $\text{Re}(F(\text{Hg}, \omega^2))$  и  $\text{Re}(\Phi_{\text{ЛО}}(\omega))$  соответствует частоте LO моды  $\text{CdTe}$ -подобных колебаний. На рис. 4, *c* представлены результаты расчета мнимой части  $\text{Im } \varepsilon(\omega)$  диэлектрической функции  $\varepsilon(\omega)$  в виде [6]

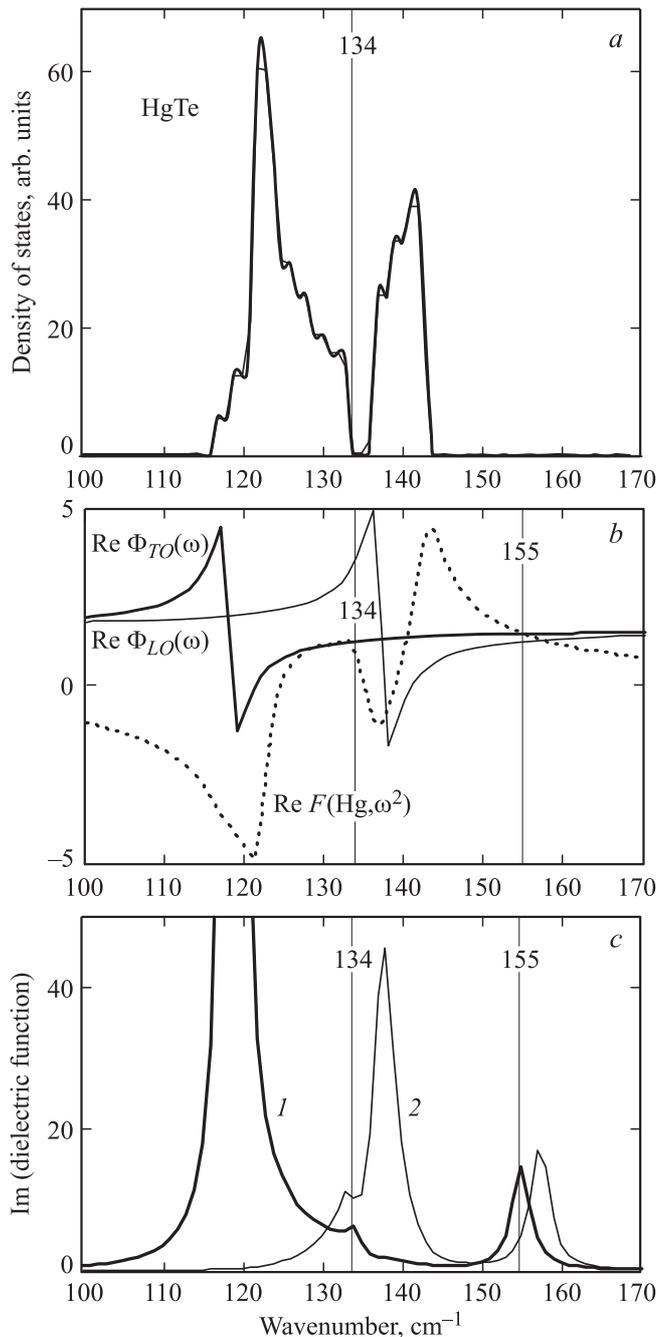
$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \cdot \omega_{\text{ТО}}^2}{\omega_{\text{ТО}}^2 - (\omega^2 + i\omega\gamma) \cdot \chi(x, \omega)},$$

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

с использованием ранее определенной функции Грина для  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x = 0.2$ ) с параметром затухания



**Рис. 3.** Однофононная плотность состояний для  $\text{HgTe}$  при  $T = 300\text{ К}$  [7]. В спектральной зависимости наблюдается щель  $134\text{--}136\text{ см}^{-1}$  с почти нулевой плотностью состояний.



**Рис. 4.** *a)* Сглаженная функция однофононной плотности состояний в HgTe. *b)* Графическое решение уравнения (2)  $\Phi_i(\omega) = F(\text{Hg}, \omega^2)$ ,  $i = \text{TO}, \text{LO}$ ;  $\omega_{\text{TO}} = 118 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{\text{LO}} = 137 \text{ cm}^{-1}$ , дефект массы  $\eta = 112.4/(200.6 - 112.4)$ . *c)* Мнимая часть диэлектрической функции  $\text{Im} \epsilon(\omega)$  кристалла  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x = 0.2$ ) (1), рассчитанная в соответствии с микроскопической теорией [6]. Мнимая часть обратной диэлектрической функции  $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega))$  в условных единицах (2). Особенность  $\text{Im} \epsilon(\omega)$  на  $\omega = 134 \text{ cm}^{-1}$  соответствует сильному провалу в фононной плотности состояний HgTe.

$\gamma = 2 \text{ cm}^{-1}$  (кривая 1). Там же представлена функция  $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega))$  в условных единицах для определения локализации LO моды (кривая 2). Для HgTe высокочастот-

ная и низкочастотная диэлектрические проницаемости равны  $\epsilon_\infty = 15.2$  и  $\epsilon_0 = \epsilon_\infty(\omega_{\text{LO}}/\omega_{\text{TO}}) = 20.5$ , частоты длинноволновых TO и LO колебаний —  $\omega_{\text{TO}} = 118 \text{ cm}^{-1}$  и  $\omega_{\text{LO}} = 137 \text{ cm}^{-1}$  [21].

Помимо локальной моды на частоте  $155 \text{ cm}^{-1}$  в рассчитанном колебательном спектре примесного Cd и HgTe проявляется слабая TO мода на  $134 \text{ cm}^{-1}$ . Согласно рис. 4*a*, эта мода попадает в область с нулевой плотностью состояний, и поэтому существуют условия для возникновения кристаллической TO моды, наблюдаемой экспериментально в сплавах  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  при  $T = 80 \text{ K}$ . Сопряженная с TO модой на  $134 \text{ cm}^{-1}$  (кривая 1) LO мода (кривая 2) проявляется на меньшей частоте, что характерно для слабой моды, если она оказывается в области LO–TO расщепления сильной моды (в нашем случае — моды HgTe-подобных колебаний). Для случая, когда в спектре примесного колебания появляется слабая решеточная мода в области LO–TO расщепления колебаний основной решетки, модельные расчеты [22] смещений атомов для твердого раствора  $A_{1-x}B_xC$  указывают, что этой моде соответствуют колебания атомов A и B в противофазе при малых смещениях подрешетки C. Слабая колебательная мода  $135 \text{ cm}^{-1}$ , экспериментально наблюдаемая в сплаве  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  почти для всего интервала составов и подтвержденная настоящим расчетом с использованием микроскопической теории, может быть интерпретирована как колебания катионных подрешеток Hg и Cd относительно друг друга. Малость LO–TO расщепления слабой моды обусловлена тем, что эффективные заряды этих ионов в соответствующих бинарных компонентах сплава HgTe и CdTe различаются незначительно.

#### 4. Заключение

Таким образом, экспериментальные данные о слабой зависимости частоты моды „ $137 \text{ cm}^{-1}$ “ от состава в сплавах  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ , а также результаты расчета свидетельствуют о том, что моду на  $135 \text{ cm}^{-1}$  при 80 K, по крайней мере в области  $x < 0.5$ , можно трактовать как щелевую моду, обусловленную замещением атома Hg единичной примесью Cd. В области  $0.5 < x \leq 1$  эта мода, по-видимому, переходит в моду колебаний атома Hg в матрице CdTe, у которого также имеется щель в оптической области спектра. Очевидно, такая интерпретация теряет смысл в граничной области  $x \approx 0.5$ .

Представленный выше расчет колебательного спектра примесного атома Cd в кристалле HgTe показывает, что мода „ $137 \text{ cm}^{-1}$ “ (или мода на  $135 \text{ cm}^{-1}$  при  $T \sim 80 \text{ K}$ ) для сплава  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  не является дефектной модой, связанной с несовершенством кристалла сплава или с неконтролируемым наличием примесей, а вызвана особенностями фононной системы сплава  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  (собственным свойством сплава).

## Список литературы

- [1] P.M. Amirtharaj, K.K. Tiong, P. Paravanthal, F.H. Pollak, J.K. Furdyna. *J. Vac. Sci. Technol. A* **3**, 226 (1985); P.M. Amirtharaj, K.K. Tiong, F.H. Pollak. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1**, 1744 (1983).
- [2] S.P. Kozyrev, L.K. Vodopyanov, R. Triboulet. *Solid State Commun.* **43**, 383 (1983).
- [3] A. Compaan, R.C. Bowman, Jr. D.E. Cooper. *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1055 (1990); *Semicond. Sci. Technol.* **5**, S73 (1990).
- [4] С.П. Козырев. *ФТТ* **50**, 2073 (2008).
- [5] P.M. Amirtharaj, N.K. Dhar, J. Baars, H. Seelewind. *Semicond. Sci. Technol.* **5**, S68 (1990).
- [6] В.С. Виноградов. *ФТТ* **11**, 2062 (1969); Л.К. Водопьянов, Е.А. Виноградов, В.С. Виноградов. *ФТТ* **16**, 849 (1974).
- [7] Н. Кера, Т. Giebultowicz. *Phys. Scripta* **25**, 807 (1982).
- [8] A. Ksendzov, F.H. Pollak, P.M. Amirtharaj, J.A. Wilson. *Semicond. Sci. Technol.* **5**, S78 (1990).
- [9] Z.W. Fu, J.D. Dow. *Phys. Rev. B* **36**, 7625 (1987).
- [10] A. Kobayashi, A. Boy. *Phys. Rev. B* **35**, 5611 (1987).
- [11] С.П. Козырев, В.Н. Пырков, Л.К. Водопьянов. *ФТТ* **34**, 2372 (1992).
- [12] R. Triboulet, A. Lasbley, B. Toulouse, R. Granger. *J. Cryst. Growth* **79**, 695 (1986).
- [13] С.П. Козырев. *ФТТ* **54**, 1743 (2012).
- [14] С.П. Козырев, И.В. Кучеренко, М. Cestelli Guidi, R. Triboulet. *ФТТ* **49**, 2199 (2007).
- [15] С.П. Козырев, В.Н. Пырков, Л.К. Водопьянов. *ФТТ* **37**, 1293 (1995).
- [16] А.И. Белогорохов, А.А. Флоренцев, И.А. Белогорохов, А.В. Елютин. *ФТТ* **48**, 597 (2006).
- [17] Ian Hill. *J. Appl. Phys.* **67**, 4270 (1990).
- [18] L.K. Vodopyanov, E.A. Vinogradov, V.S. Vinogradov, I.V. Kucherenko, B.N. Mavrin, N.N. Novikova, P.V. Shapkin. *Phys. Status Solidi C* **1**, 3162 (2004).
- [19] С.П. Козырев. *ФТТ* **51**, 952 (2009).
- [20] Ю.А. Митягин, Л.К. Водопьянов, Е.А. Виноградов. *ФТТ* **17**, 2054 (1975); Е.А. Виноградов, Ю.А. Митягин. *ФТТ* **20**, 3162 (1978).
- [21] M. Grynberg, P. Le Toulec, M. Balkanski. *Phys. Rev. B* **9**, 517 (1974).
- [22] E. Jahne. *Phys. Status Solidi B* **74**, 275 (1976); **75**, 221 (1976).