

Проявление аномальных свойств решеточных колебаний HgTe в сплавах $\text{Hg}_{1-x}\text{Z}_x\text{Te}$ ($Z = \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Zn}$)

© С.П. Козырев

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

E-mail: skozyrev@sci.lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 8 декабря 2009 г.
В окончательной редакции 31 мая 2010 г.)

Сплавы (твердые растворы) $\text{Hg}_{1-x}\text{Z}_x\text{Te}$ ($Z = \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Zn}$) характеризуются двухмодовым типом перестройки колебательного спектра кристаллической решетки с изменением состава, в них сохраняются свойства решеточных колебаний бинарных компонент сплава. В рассмотренных сплавах, обогащенных HgTe, сохраняются и аномальные свойства решеточных колебаний HgTe с их дополнительной низкочастотной модой „ 105 cm^{-1} “, запрещенной правилами отбора по симметрии. Рассмотрены особенности проявления моды „ 105 cm^{-1} “ в сплавах в сравнении с HgTe, в частности ее расщепление на несколько мод ω_n ($n = 0, 1, 2$), связанное с наличием в катионной подрешетке двух катионов Hg и Z (Cd, Mn, Zn). Термическая активация низкочастотной моды „ 105 cm^{-1} “ в сплавах HgMnTe и HgZnTe почти совпадает с HgTe, в HgCdTe энергия активации моды сильно отличается от HgTe. Более того, условия активации моды „ 105 cm^{-1} “ в n -HgCdTe и p -HgCdTe различны.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-02-0899-а).

1. Введение

В работе [1] было показано, что спектр решеточного отражения HgTe, кристаллизующегося в структуре цинковой обманки (ZB), даже при низких (гелиевых) температурах характеризуется помимо основной ТО-моды решеточных колебаний на частоте $\omega_{\text{ТО}} = 117 \text{ cm}^{-1}$ дополнительной низкочастотной модой $\Omega_2 = 105 \text{ cm}^{-1}$, запрещенной правилами отбора по симметрии для структуры ZB. С повышением температуры дополнительная низкочастотная мода Ω_2 в HgTe становится более активной, ее сила осциллятора при повышении температуры до 300 К достигает величины, сравнимой с основной модой. В работах [2,3] представлена интерпретация дополнительной низкочастотной моды Ω_2 с использованием феноменологической модели двумного потенциала для атома Hg. Согласно этой модели, в кристаллической решетке HgTe атом Hg может быть либо локализованным в центре анионного тетраэдра, либо слегка смещенным от центра на величину $\sim 0.1 \text{ \AA}$. Каждому положению атома Hg соответствует потенциальная яма с характерной частотой колебаний, а сила осциллятора колебаний определяется заселенностью соответствующей ямы. Относительная заселенность более мелкой ямы с частотой моды Ω_2 определяется термической активацией атомов Hg из более глубокой ямы с частотой моды $\omega_{\text{ТО}}$ и пропорциональна $\exp(-\Delta/kT)$, где Δ — разность по энергии минимумов потенциальных ям (асимметрия двумного потенциала). В [3] также представлены выводы микроскопической теории [4,5] локальной решеточной нестабильности, приводящей к образованию локального двумного потенциала для од-

ной из компонент кристалла (ртути). Предпосылкой для решеточной нестабильности HgTe является сильная гибридизация между $p(\text{Te})$ - и $d(\text{Hg})$ -электронными состояниями на краю валентной зоны. Когда электрон выходит из одного из этих состояний, остается дырка, образующая с вышедшим электроном из-за неполного экранирования (по симметрии) эффективный электронно-дырочный диполь. Взаимодействие диполя с ТО-фононом приводит к созданию локального потенциального минимума для атома Hg в дополнение к решеточному месту в центре анионного тетраэдра, т.е. двумного потенциалу. Рассмотренные причины возникновения решеточной нестабильности в HgTe позволяют объяснить различное поведение дополнительной низкочастотной моды Ω_2 (наблюдаемой в HgTe) в твердых растворах $\text{Hg}_{1-x}\text{Z}_x\text{Te}$ ($Z = \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Zn}$) на основе HgTe.

В твердых растворах замещения (например, катионных $A_{1-x}B_xC$) свойства решеточных колебаний индивидуальных бинарных компонент AC и BC либо сохраняются (двухмодовый тип перестройки колебательного спектра), либо усредняются подобно тому, как это рассматривается в приближении виртуального кристалла (одномодовый тип перестройки колебательного спектра). Для сплавов (твердых растворов) $\text{Hg}_{1-x}\text{Z}_x\text{Te}$ ($Z = \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Zn}$) характерен двухмодовый тип перестройки колебательного спектра с составом, когда собственные частоты компонент сплава HgTe- и ZTe-подобных колебаний мало изменяются с изменением состава сплава, а их силы осцилляторов пропорциональны молярному компонентному составу сплава. В сплавах $\text{Hg}_{1-x}\text{Z}_x\text{Te}$ ($Z = \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Zn}$), обогащенных HgTe, сохраняются аномальные свойства решеточных

колебаний индивидуальной компоненты HgTe с ее дополнительной низкочастотной модой Ω_2 . Причем в сплавах наблюдается расщепление низкочастотной моды Ω_2 на несколько мод ω_n ($n = 0, 1, 2$), связанное с наличием в катионной подрешетке двух катионов Hg и Z (Cd, Mn, Zn). Активация мод зависит от компоненты изоморфного замещения Z, состава сплава x , температуры измерения. Например, энергия термической активации низкочастотных мод в HgCdTe на порядок величины больше, чем в HgTe, тогда как для HgMnTe и HgTe они практически совпадают. Возможно, это связано с тем, что в HgMnTe проявляется p - d -гибридизация анионной p - и Mn $3d$ -орбиталей [6], как и в HgTe [5,7], тогда как в CdTe подобное p - d -смешивание отсутствует. Для сплавов с $x \sim 0.1$, обогащенных HgTe, проявляется преимущественно одна низкочастотная мода ω_0 , аналог моды Ω_2 в HgTe. При низкотемпературных измерениях в n -Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te низкочастотные моды ω_0 и ω_1 не наблюдаются, тогда как в p -Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te они достаточно сильные.

2. Низкочастотные моды решеточных колебаний в Hg_{1-x}Cd_xTe

Из сплавов на основе HgTe наиболее востребованным как материал для ИК-приемников и потому более изученным является сплав Hg_{1-x}Cd_xTe ($x = 0.2, 0.3$). Для исследования решеточных колебаний в сплаве Hg_{1-x}Cd_xTe благоприятным обстоятельством является то, что компоненты сплава HgTe и CdTe имеют одинаковую структуру ZB и почти одинаковые решеточные параметры ($a_0 = 6.461$ и 6.482 Å соответственно), поэтому замещение одного катиона другим в сплаве не сопровождается деформацией решетки. Более того, нет доказательств перераспределения заряда между катионами Hg и Cd, когда состав сплава изменяется [6–8]. Обзор свойств решеточных колебаний сплава Hg_{1-x}Cd_xTe для всего интервала составов был представлен в работе [9]. Частотная область исследования решеточных колебаний ограничивалась ~ 100 см⁻¹, так как ниже по частоте при низких температурах ($T < 25$ К) никаких проявлений решеточных мод не наблюдалось. Однако недавно при исследовании спектров решеточных колебаний в сплавах с другим катионным замещением Hg_{1-x}Zn_xTe при температурах 40–300 К [10] были обнаружены низкочастотные (ниже частоты основной моды Hg–Te-колебаний $\omega_{TO} \approx 120$ см⁻¹) моды решеточных колебаний с большой силой осциллятора. Для сплава n -Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te аналогичные моды проявляются при температурах выше 100 К [10,11]. На рис. 1, *a* для n -Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te показана температурная зависимость частот этих мод: сначала появляется мода $\omega_0 = 105$ см⁻¹, соответствующая моде Ω_2 в HgTe, затем с повышением температуры — мода $\omega_1 = 112$ см⁻¹, а при 300 К количество низкочастотных мод увеличивается до трех: $\omega_0 = 98$ см⁻¹, $\omega_1 = 104$ см⁻¹ и $\omega_2 = 112$ см⁻¹ (значения частот мод

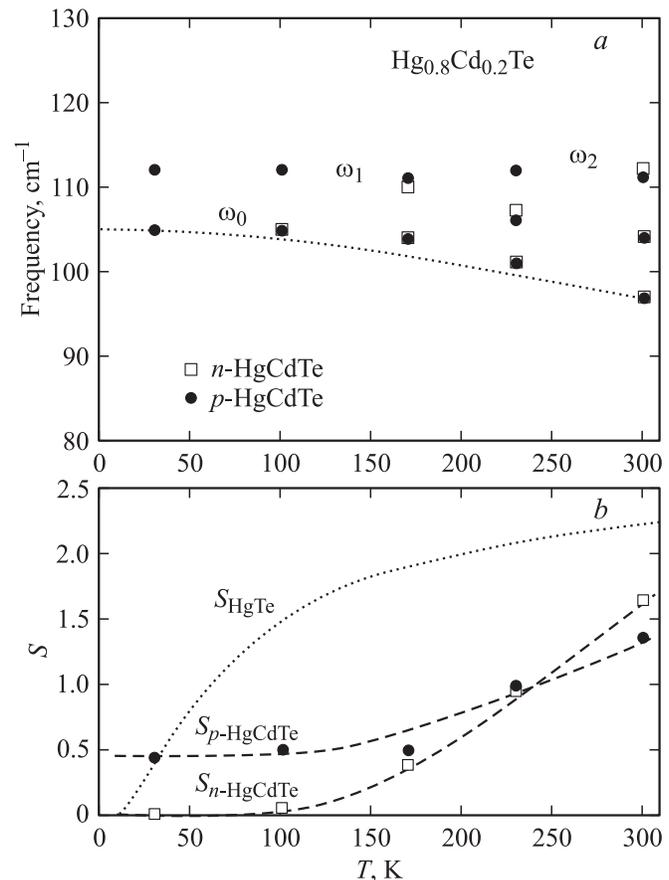


Рис. 1. *a*) Температурные зависимости частот мод Hg–Te-колебаний ω_0 , ω_1 и ω_2 , производных от моды Ω_2 в HgTe, для сплавов n -Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te и p -Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te. Пунктирная линия — температурная зависимость частоты моды Ω_2 в HgTe [1]. *b*) Температурные зависимости суммарных сил осциллятора S низкочастотных мод Hg–Te-колебаний $S_{n\text{-HgCdTe}}(T)$ и $S_{p\text{-HgCdTe}}(T)$ для Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te n - и p -типа соответственно и их аппроксимация экспоненциальными кривыми $S_{n\text{-HgCdTe}}(T) = 12.3 \exp(-50 \text{ meV}/kT)$ и $S_{p\text{-HgCdTe}}(T) = 0.45 + 6.5 \exp(-50 \text{ meV}/kT)$ (штриховые линии). Пунктирная линия — температурная зависимость силы осциллятора $S_{\text{HgTe}}(T) = 2.7 \exp(-5 \text{ meV}/kT)$ моды Ω_2 в HgTe [1,2].

при $T = 300$ К). Пунктирной линией представлена температурная зависимость частоты моды Ω_2 в HgTe [1]. В сплаве с частичным замещением атомов Hg атомами Cd повышение температуры приводит к расщеплению моды Ω_2 , наблюдаемой в HgTe, на несколько мод. В соответствии с квазимолекулярным приближением сплава Hg_{1-x}Cd_xTe [9] они являются модами Hg–Te-колебаний базисных ячеек Hg(4-n)Cd(n)Te ($n = 0, 1, 2$) для атома Hg, локализованного в центре анионного тетраэдра (внецентровому атому Hg при любой температуре соответствует сильная мода ≈ 120 см⁻¹). На рис. 2 представлены распределения сил осциллятора трех мод Hg–Te-колебаний с $n = 0, 1, 2$ в зависимости от состава сплава Hg_{1-x}Cd_xTe при $T = 300$ К из [11] и их

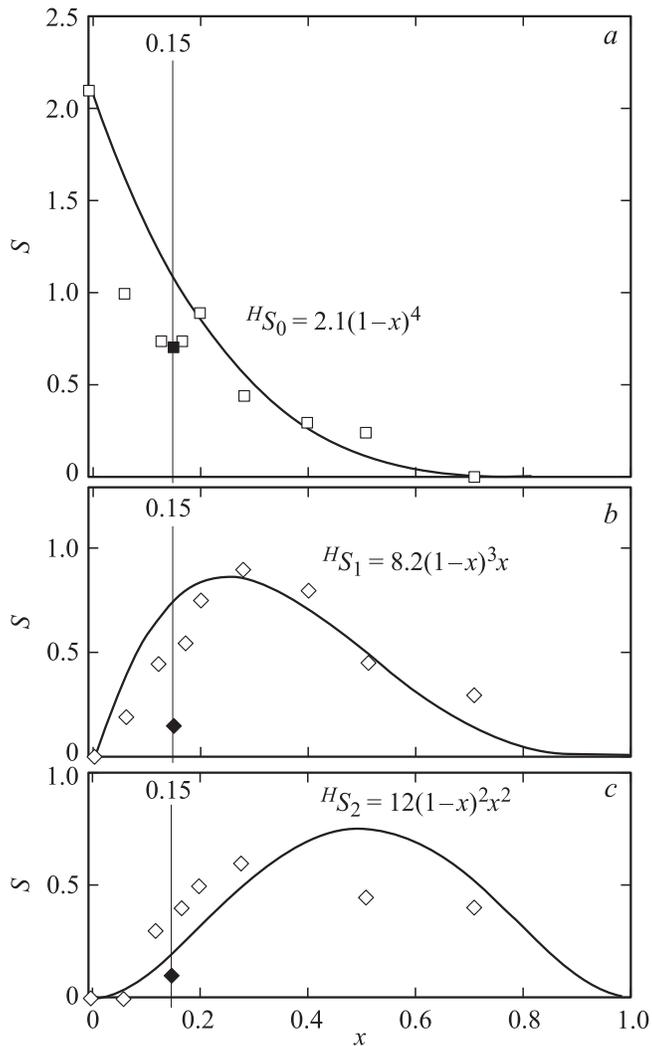


Рис. 2. Распределение сил осциллятора S в зависимости от состава x для мод Hg–Te-колебаний с $\omega_0 = 98 \text{ cm}^{-1}$ (a), $\omega_1 = 104 \text{ cm}^{-1}$ (b) и $\omega_2 = 112 \text{ cm}^{-1}$ (c) в сплавах Hg_{1-x}Cd_xTe при $T = 300 \text{ K}$. Распределения аппроксимируются расчетными кривыми уравнения (1). Метка $x = 0.15$ (темные символы) соответствует результатам дисперсионного анализа $\text{Im}\epsilon(\omega)$ для сплава Hg_{0.832}Cd_{0.148}Mn_{0.02}Te при 300 K.

аппроксимация расчетными кривыми в соответствии с квазимолекулярным приближением сплава. Для случайного некоррелированного распределения атомов Hg и Cd по катионной подрешетке сплава Hg_{1-x}Cd_xTe вероятность обнаружить базисную ячейку с n атомами Cd и $(4-n)$ атомами Hg в сплаве состава x равна $P_n(x) = \frac{4!}{n!(4-n)!} (1-x)^{4-n} x^n$. С учетом того, что в ячейке Hg $(4-n)$ Cd (n) Te из четырех катионов доля атомов Hg составляет $(4-n)/4$, вероятность найти атом Hg (или ионную пару Hg–Te) в ячейке такой конфигурации в сплаве состава x будет ${}^H P_n(x) = \frac{4-n}{4} P_n(x)$. Для системы независимых колебаний решетки силу осциллятора ${}^H S_n(x)$ для n -й моды Hg–Te-колебания с частотой ${}^H \omega_n$

можно оценить как

$$\begin{aligned} {}^H S_n(x) &= {}^H f_n N^H P_n(x) \\ &= {}^H f_n N \frac{4-n}{4} \frac{4!}{n!(4-n)!} (1-x)^{4-n} x^n, \end{aligned} \quad (1)$$

где ${}^H f_n$ — приведенная к единичной связи Hg–Te сила осциллятора, N — число катионов (ионных пар) на единицу объема. На рис. 2 аппроксимирующими кривыми представлена функциональная зависимость сил осцилляторов низкочастотных мод Hg–Te-колебаний от состава сплава x . В дальнейшем при рассмотрении эффектов легирования магнитной примесью Mn на свойства низкочастотных решеточных колебаний в HgCdTe (на рис. 2 для $x = 0.15$) будет отмечено значительное подавление мод Hg–Te-колебаний с $n = 1, 2$; характеристики моды $\omega_0 = 105 \text{ cm}^{-1}$ сохраняются.

Температурные зависимости сил осциллятора $S_{105}(T)$ и $S_{112}(T)$ низкочастотных мод $\omega_0 = 105 \text{ cm}^{-1}$ и $\omega_1 = 112 \text{ cm}^{-1}$ Hg–Te-колебаний в n -Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te аппроксимируются экспоненциальной зависимостью $\sim \exp(-50 \text{ meV}/kT)$, соответствующей термически активируемому процессу с энергией активации 50 meV. На рис. 1, b представлена температурная зависимость суммарной силы осциллятора $S_{n\text{-HgCdTe}}(T) = S_{105}(T) + S_{112}(T)$ низкочастотных мод Hg–Te-колебаний в n -Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te, которая аппроксимируется функцией $12.3 \exp(-50 \text{ meV}/kT)$. Моды ω_0 и ω_1 являются производными от моды Ω_2 в HgTe, и поэтому в сравнении с модой Ω_2 они должны рассматриваться совместно (мода ω_2 в температурной зависимости для n -Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te представлена одной точкой при $T = 300 \text{ K}$ и не учитывалась). В HgTe энергия активации моды Ω_2 равна 5 meV [1,2]. Частичное замещение атомов Hg атомами Cd вызывает изменение энергии термической активации низкочастотных мод от 5 до 50 meV и при низких температурах приводит к значительному блокированию смещений атомов Hg между ямами двуянного потенциала. Для двуянного потенциала энергия термической активации низкочастотной моды колебаний равна асимметрии двуянного потенциала, причина ее большого различия в HgTe и Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te обсуждается в разделе 3.

Ранее низкочастотная мода с $\omega_0 = 108 \text{ cm}^{-1}$ (105 cm^{-1} при гелиевых температурах), соответствующая моде Ω_2 в HgTe, наблюдалась на образцах p -Hg_{1-x}Cd_xTe ($x = 0.2$) и HgTe при $T = 77 \text{ K}$ в поляризационных измерениях комбинационного рассеяния света (КРС) на гранях (100), (1 $\bar{1}$ 0) и (111) [12]. Основная ТО-мода Hg–Te-колебаний с $\omega_{\text{ТО}} = 122 \text{ cm}^{-1}$ наблюдалась на всех гранях, но для грани (100) Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te она запрещена по симметрии для структуры ZB, в которой атом Hg должен быть локализованным в центре анионного тетраэдра. Эта мода становится разрешенной, если атом Hg локализован во внецентровом положении.

Мода колебаний с $\omega_0 = 108 \text{ см}^{-1}$ на грани (100) не проявляется, хотя на других гранях она наблюдалась. Она и не должна наблюдаться, если считать моду 108 см^{-1} соответствующей центральной локализации атома Hg, ее проявление на грани (100) запрещено по симметрии. Результаты поляризационных измерений КРС вполне адекватно объясняются в рамках модели двумного потенциала для атома Hg, хотя авторы этих измерений [12] допускали возможность того, что их образцы $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ недостаточно чистые, и моду с $\omega_0 = 108 \text{ см}^{-1}$ рассматривали как „дефектную“, так как в чистых образцах, по их мнению, она должна отсутствовать. Это общая практика в ИК- и КРС-спектроскопии решеточных колебаний рассматривать наблюдаемые решеточные моды, запрещенные правилами отбора по симметрии, как индуцированные дефектностью кристалла. И еще одна особенность отмечалась в [12]. Исследовались образцы $p\text{-Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ из двух источников: Cominco Inc. и Santa Barbara Research Center (SBRC). „Дефектная“ мода колебаний с $\omega_0 = 108 \text{ см}^{-1}$ присутствует в Cominco-(111)-образцах, но отсутствует в SBRC-(111)-образцах, что указывает, по мнению авторов, на внешнюю (связанную с технологией выращивания) природу моды 108 см^{-1} . Конечно, условия проявления моды 108 см^{-1} (в частности, будет она проявляться при данной низкой температуре или нет) зависят от технологии выращивания и последующей термообработки материала. Например, выше при обсуждении решеточных колебаний в сплаве $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ n -типа [10] отмечалось, что мода $\omega_0 = 105 \text{ см}^{-1}$ проявляется при $T > 100 \text{ К}$, и не одна (рис. 1, *a*). Результаты поляризационных КРС-исследований полностью объясняются в рамках модели двумного потенциала для атома Hg с более глубокой внецентровой ямой. Наличие моды $\omega_0 = 108 \text{ см}^{-1}$ в спектре решеточных колебаний $p\text{-Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$, как и моды Ω_2 в HgTe , является „собственным“ свойством решеточных колебаний, связанным с особенностями кристаллической структуры материала и электрон-фононной связи в нем.

В более поздней работе [13] методом резонансного КРС при температуре $\sim 70 \text{ К}$ исследовались решеточные колебания на неориентированных образцах $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ и $\text{Hg}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Te}$ n - и p -типа, полученных из Cominco Inc. Слабая мода около 107 см^{-1} наблюдалась на образцах p -типа с различной степенью чистоты обработки поверхности, но не наблюдалась на образцах n -типа. Характерным для HgTe и сплавов на его основе является то, что за проводимость p -типа ответственны вакансии Hg, а за проводимость n -типа — междоузельная Hg. Изначально сплав $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ выращивается с большим дефицитом Hg (и соответственно с большой концентрацией дырок), а затем подвергается низкотемпературному отжигу в парах Hg либо для уменьшения концентрации дырок, либо для конверсии в n -тип. Поскольку исследуемыми образцами n -типа в работе [13] являлись исходные образцы p -типа после их отжига в парах Hg

с целью ликвидации Hg-вакансий, автор [13] считает моду с $\omega_0 = 107 \text{ см}^{-1}$, наблюдаемую на образцах p -типа и не наблюдаемую на образцах n -типа, „дефектной“ и возникшей из колебаний с участием Hg-вакансий. Выводы автор делает исходя из измерений при одной достаточно низкой температуре $\sim 70 \text{ К}$, при повышенных температурах он мог бы наблюдать эту моду в тех же образцах и p - и n -типа.

К аналогичным выводам пришли авторы работ [14,15], исходя из измерений спектров решеточного отражения $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ n - и p -типа с последующей обработкой спектров с использованием интегрального преобразования Крамерса–Кронига. В [14] представлены спектры $\text{Im } \varepsilon(\omega)$ $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ p -типа и для сравнения n -типа при 30 К после обработки спектров решеточного отражения. Из дисперсионного анализа $\text{Im } \varepsilon(\omega)$ $p\text{-Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ можно получить значения параметров трех мод решеточных осцилляторов для Hg–Te-колебаний. Кроме основной моды Hg–Te колебаний с $\omega_{\text{TO}} = 117 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются моды 106 и 112 см^{-1} — те же самые низкочастотные моды ω_0 и ω_1 , которые проявляются в $n\text{-Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ [10] при $T > 100 \text{ К}$ (рис. 1, *a, b*). Для образца n -типа в [14] низкочастотные моды отсутствуют, и спектр ограничивается только одной основной модой Hg–Te-колебаний с $\omega_{\text{TO}} = 119 \text{ см}^{-1}$, как и в [10] при низких температурах. Поскольку концентрация вакансий Hg в решетке образца p -типа значительно больше, чем в образце n -типа (образцы становились n -типа после низкотемпературного отжига выращенных кристаллов HgCdTe в парах Hg), отсутствие низкочастотных мод в спектре $\text{Im } \varepsilon(\omega)$ $n\text{-Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ авторами [14] связывается с отсутствием вакансий Hg в решетке образца n -типа. И снова выводы делаются исходя из измерений при низкой температуре $T = 30 \text{ К}$. При повышенных температурах низкочастотные моды наблюдаются в образцах и p - и n -типа.

В [15] представлены спектры $\text{Im } \varepsilon(\omega)$ $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ p -типа в интервале частот $90\text{--}165 \text{ см}^{-1}$ при температурах $30, 100, 170, 230$ и 300 К , рассчитанные из спектров решеточного отражения $R(\omega)$ с использованием преобразования Крамерса–Кронига. Насколько известно автору, это единственная работа, где представлена температурная зависимость $\text{Im } \varepsilon(\omega)$ для $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ p -типа в области низкочастотных оптических решеточных колебаний. Выше обсуждались результаты дисперсионного анализа аналогичных спектров $\text{Im } \varepsilon(\omega)$ $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ n -типа при различных температурах, представленных в [10,11], и потому представляет интерес сравнить результаты дисперсионного анализа и их температурные зависимости для материалов n - и p -типа. Образцы $n\text{-Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ в [10,11] выращивались методом движущегося нагревателя [16], образцы $p\text{-Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ в [15] — модифицированным методом Бриджмена. Измерения спектров решеточного отражения на обоих типах образцов проводились в одной лаборатории — the DAFNE-light laboratory at Frascati (Italy) на Фурье-спектрометре Bruker Equinox 55 FTIR,

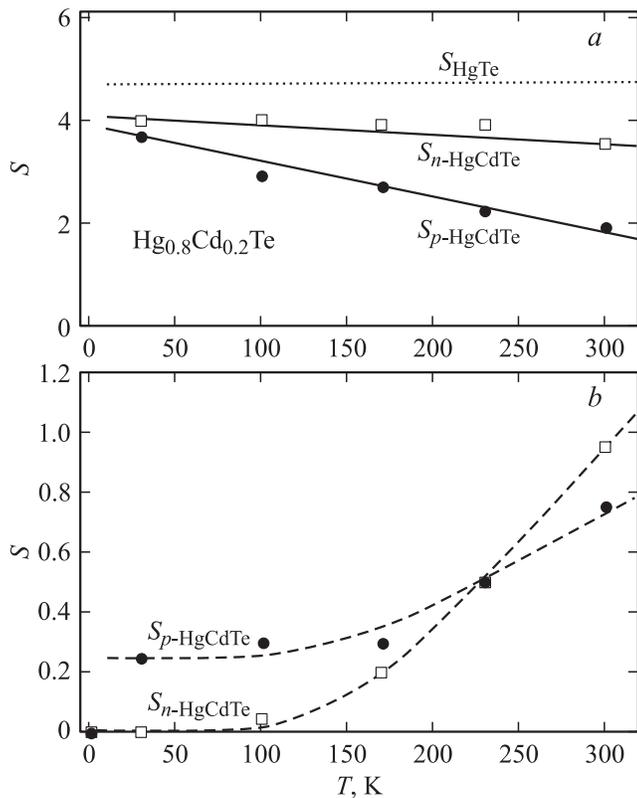


Рис. 3. *a)* Температурные зависимости сил осциллятора S основной моды „ ω_{TO} “ Hg–Te-колебаний для сплавов $n-Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ и $p-Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$. Пунктирная линия — температурная зависимость силы осциллятора $S_{HgTe} = 4.7$ основной моды „ ω_{TO} “ Hg–Te-колебаний в HgTe [1]. *b)* Температурные зависимости сил осциллятора низкочастотной моды „ 105 cm^{-1} “ Hg–Te-колебаний для сплавов $n-Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ и $p-Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ и их аппроксимация расчетными кривыми $S_{n-HgCdTe}(T) = 7 \exp(-50 \text{ meV}/kT)$ и $S_{p-HgCdTe}(T) = 0.25 + 3.5 \exp(-50 \text{ meV}/kT)$ (штриховые линии).

что допускает возможность корректного сравнения. Низкочастотные оптические решеточные колебания в $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ n - и p -типа, рассчитанные из дисперсионного анализа $\text{Im} \epsilon(\omega)$, определяются тремя модами колебаний ω_0 , ω_1 и ω_2 . Последняя мода наблюдается при температурах вблизи 300 К. В соответствии с квази-молекулярным приближением сплава $Hg_{1-x}Cd_xTe$ [9] они являются модами Hg–Te-колебаний базисных ячеек $Hg(4-n)Cd(n)Te$ ($n = 0, 1, 2$). В частности, моде ω_0 в сплаве $Hg_{1-x}Cd_xTe$ соответствуют Hg–Te-колебания базисной ячейки $Hg(4)Te$ с $n = 0$ (катионный тетраэдр из четырех атомов Hg вокруг центрального аниона Te), аналогичные низкочастотной моде Ω_2 Hg–Te-колебаний в HgTe. Температурные зависимости частот мод ω_0 , ω_1 и ω_2 для $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ и низкочастотной моды Ω_2 в HgTe [1] показаны на рис. 1, *a* вместе с аналогичными данными для $n-Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$. Для обоих типов материала они одинаковые. Примечательно (на что стоит

обратить особое внимание), что кривые температурной зависимости $\Omega_2(T)$ в HgTe и $\omega_0(T)$ в $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ n - и p -типа совпадают, т.е. природа колебательных мод Ω_2 в HgTe и ω_0 в $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ одна и та же. Различия (и достаточно сильные) между материалами n - и p -типа проявляются в силах осциллятора мод колебаний ω_0 , ω_1 и ω_2 . Другое различие в свойствах решеточных колебаний между материалами n - и p - $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ наблюдается в температурной зависимости силы осциллятора основной решеточной моды Hg–Te-колебаний с $\omega_{TO} \approx 120 \text{ cm}^{-1}$. На рис. 3, *a* представлены температурные зависимости для n - и p - $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ и HgTe. Для HgTe сила осциллятора $S_{HgTe} \approx 4.7$ и слабо зависит от температуры [1]. Аналогичная температурная зависимость силы осциллятора моды ω_{TO} наблюдается для $n-Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$, но не для $p-Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$. В образцах p -типа при изменении температуры от 30 до 300 К сила осциллятора уменьшается вдвое, т.е. вдвое уменьшается количество ИК-активных ионных пар Hg–Te с частотой решеточных колебаний ω_{TO} . Наличие в материале вакансий Hg приводит к заметным нарушениям кристаллической структуры сплава в окрестности вакансий. К таким же выводам приводит анализ низкочастотных мод. На рис. 3, *b* представлены температурные зависимости сил осциллятора одной из низкочастотных мод Hg–Te-колебаний с $\omega_0 = 105 \text{ cm}^{-1}$ (при $T = 30 \text{ K}$) для n - и p - $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ и интерполяция экспериментальных значений кривыми $S_{n-HgCdTe}(T) = 7 \exp(-50 \text{ meV}/kT)$ и $S_{p-HgCdTe}(T) = 0.25 + 3.5 \exp(-50 \text{ meV}/kT)$ для образцов n - и p -типа соответственно. Для $n-Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ мода „ 105 cm^{-1} “ практически не проявляется даже при $T = 100 \text{ K}$, но с повышением температуры до 300 К ее сила осциллятора увеличивается до значения ~ 1 . Для $p-Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ мода „ 105 cm^{-1} “ уже активна при $T < 30 \text{ K}$, но с повышением температуры до 300 К увеличение силы осциллятора моды слабее, чем в $n-Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$. И хотя на первый взгляд температурные зависимости сил осциллятора моды „ 105 cm^{-1} “ для образцов n - и p -типа различные, энергии термической активации моды для них одинаковые — 50 meV. Число активируемых атомов в этой колебательной моде различное. Подобное заключение можно сделать и для моды Hg–Te-колебаний с $\omega_1 = 112 \text{ cm}^{-1}$ (при $T = 30 \text{ K}$). На рис. 1, *b* представлены температурные изменения суммарной силы осцилляторов мод ω_0 и ω_1 для n - и p - $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ и для сравнения кривая температурной зависимости силы осциллятора S_{HgTe} низкочастотной моды Ω_2 в HgTe [1,2]. В рамках модели двуянного потенциала для атома Hg в HgTe [2,3] внецентровой более глубокой потенциальной яме соответствует основная мода решеточных Hg–Te-колебаний с частотой $\omega_{TO} \approx 120 \text{ cm}^{-1}$, а мелкой яме в центре анионного тетраэдра — низкочастотная мода Ω_2 в HgTe или ω_0 в $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$. Согласно [5], предпосылкой для решеточной нестабильности HgTe и образования локального двуянного потенциала для атома Hg является сильная гибридизация между $p(\text{Te})$ - и $d(\text{Hg})$ -электронными

состояниями на краю валентной зоны. В результате p - d -гибридизации возникает потенциальная яма, дополнительная к решеточному месту в центре анионного тетраэдра и более глубокая (для HgTe [2]). Поскольку в HgTe (и в $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$) p - d -гибридизация является существенной для природы химической связи [7], наиболее стабильным состоянием для атома Hg оказывается внецентровое [3]. Наличие катионной вакансии в кристаллической решетке приводит не к точечному дефекту с незначительной деформацией ближайших связей, характерных для изоморфного катионного замещения, а к сильной деформации решетки в окрестности вакансии. Именно в этой окрестности локально разрушается гибридизация $p(\text{Te})$ - и $d(\text{Hg})$ -электронных состояний. При условии незначительной деформации анионного тетраэдра (в отдалении от локализации вакансии) для атома Hg в отсутствие p - d -гибридизации стабильным положением становится центр анионного тетраэдра. Этим объясняется наличие моды „105 cm^{-1} “, характерной для атома Hg в центральной потенциальной яме, в p - $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ при $T < 30$ К. В n - $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ атом Hg переходит в центральную яму из внецентровой более глубокой ямы только при термической активации. Термическая активация моды „105 cm^{-1} “ (с той же энергией термической активации 50 meV) проявляется и в p - $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ со „здоровых“ участков кристалла, удаленных от вакансий.

В [14,15] авторы рассматривают вакансии Hg в p - $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ как один из элементов изоморфного катионного замещения подобно атомам Cd. А исследуемый сплав описывают формулой $(\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{V}_y^{\text{Hg}})\text{Te}$, где y — молярная доля вакансий Hg. Можно показать, что плотность катионов в сплаве HgCdTe, кристаллизующемся в структуре ZB, составляет $1/(a_0^3/4) \approx 2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Для $y \sim 0.05$ (предельное значение чувствительности измерения для компоненты сплава) концентрация вакансий должна составлять $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, что заведомо нереально для p - $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ с $p = 10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Не вызывает сомнений, что технология выращивания материала и условия последующей термообработки влияют на активацию низкочастотных мод, в частности моды „105 cm^{-1} “. Заметное проявление низкочастотных мод в p - $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ при $T < 30$ К является следствием дефектности материала из-за наличия вакансий Hg в образцах p -типа. Катионные вакансии не могут рассматриваться как компоненты катионного изоморфного замещения. Мода „105 cm^{-1} “ в HgCdTe, как и мода Ω_2 в HgTe, не является связанной с дефектами, привнесенными извне. Она возникает как следствие сильной гибридизации между $p(\text{Te})$ - и $d(\text{Hg})$ -электронными состояниями, приводящей к решеточной нестабильности и образованию двуямого потенциала для атома Hg [5].

3. Низкочастотные моды решеточных колебаний в $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ и $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ ($y \approx 0.02$)

В качестве материала для ИК-приемников диапазона 8–14 μm , альтернативного сплаву $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, рассматривались и другие сплавы на основе HgTe: $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ [17] и $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [18]. При сравнимых электрических и транспортных свойствах они считаются более стабильными, чем $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, к тому же $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ является полумагнитным материалом. В отличие от HgCdTe, в котором длины связей катион–Te почти совпадают ($r_{NN} = 2.796 \text{ \AA}$ для Hg–Te и $r_{NN} = 2.807 \text{ \AA}$ для Cd–Te) для всего интервала составов, в HgZnTe и HgMnTe они заметно различаются. Но все рассматриваемые сплавы характеризуются бимодальным распределением связей катион–Te, т.е. длина связи катион–Te исходной компоненты (AC или BC) при образовании сплава $A_{1-x}B_xC$ почти не изменяется. В HgZnTe [19] $r_{NN} = 2.644 \text{ \AA}$ для Zn–Te-связи, в HgMnTe [6] $r_{NN} \approx 2.75 \text{ \AA}$ для Mn–Te-связи и $r_{NN} = 2.796 \text{ \AA}$ для Hg–Te-связи. В этих же сплавах проявляется двухмодовый тип перестройки колебательного спектра, возможно вследствие бимодального распределения связей катион–Te.

Низкочастотные спектры решеточного отражения $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x = 0.04 - 0.20$) исследовались при температурах от 4.2 до 320 К в работе [20]. Для состава $x = 0.13$ представлены характеристики низкочастотных мод колебаний. И снова наблюдаются низкочастотная мода с $\omega_0 = 106 \text{ cm}^{-1}$ при $T = 4.2$ К (T -мода в обозначениях авторов), сила осциллятора которой увеличивается с ростом температуры до 1.6 при $T = 300$ К, и G -мода с $\omega = 95 \text{ cm}^{-1}$ с почти неизменной силой осциллятора (≈ 0.6) для всего интервала температур. Авторы рассматривают G -моду с $\omega = 95 \text{ cm}^{-1}$ как щелевую моду Mn в HgTe. На рис. 4, *a, b* представлены температурные зависимости частоты T -моды и ее силы осциллятора в $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ состава $x = 0.13$. Там же для сравнения показаны ранее рассмотренные аналогичные характеристики для низкочастотных мод в HgTe и n - $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$. Сила осциллятора для n - $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ представлена суммарным значением двух наблюдаемых низкочастотных мод $S_{\text{HgCdTe}}(T) = S_{105}(T) + S_{112}(T)$. Из рисунка видно, что температурная зависимость частоты T -моды совпадает с аналогичной для моды Ω_2 в HgTe. Частота моды ω_0 в сплаве n - $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ на 1–2 cm^{-1} больше, но характер ее зависимости от температуры такой же. Наблюдаемая в сплавах HgMnTe и HgCdTe низкочастотная мода с $\omega \approx 105 \text{ cm}^{-1}$ является модой Ω_2 в HgTe, соответствующей колебанию атома Hg в более мелкой яме двуямого потенциала в центре анионного тетраэдра. Температурная зависимость силы осциллятора T -моды в $\text{Hg}_{0.87}\text{Mn}_{0.13}\text{Te}$ аппроксимируется кривой $S_{\text{HgMnTe}}(T) = 0.15 + 2.2 \exp(-7 \text{ meV}/kT)$ с энергией активации T -моды 7 meV, а для моды Ω_2 в HgTe —

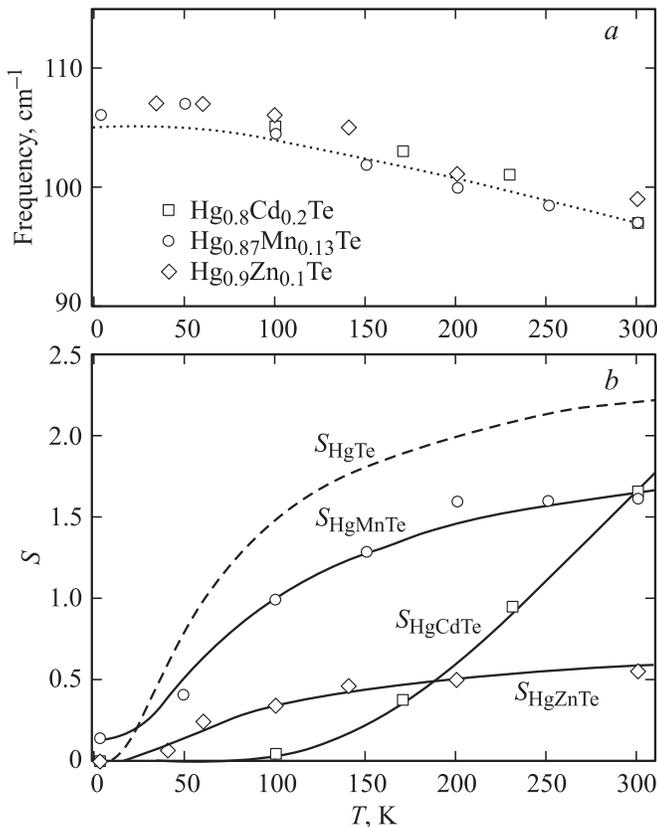


Рис. 4. *a)* Температурные зависимости частоты моды „105 см⁻¹“ Hg–Te-колебаний для сплавов $n\text{-Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$, $\text{Hg}_{0.87}\text{Mn}_{0.13}\text{Te}$ и $\text{Hg}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$. Пунктирная линия — температурная зависимость частоты моды Ω_2 в HgTe [1]. *b)* Температурные зависимости сил осциллятора S низкочастотных мод Hg–Te-колебаний для сплавов $n\text{-Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$, $\text{Hg}_{0.87}\text{Mn}_{0.13}\text{Te}$ и $\text{Hg}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ и их аппроксимация расчетными кривыми $S_{\text{HgCdTe}}(T) = 12.3 \exp(-50 \text{ meV}/kT)$, $S_{\text{HgMnTe}}(T) = 0.15 + 2.1 \exp(-7 \text{ meV}/kT)$ и $S_{\text{HgZnTe}}(T) = 0.78 \exp(-7 \text{ meV}/kT)$. Пунктирная линия — температурная зависимость силы осциллятора $S_{\text{HgTe}}(T) = 2.7 \exp(-5 \text{ meV}/kT)$ моды Ω_2 в HgTe [1,2].

кривой $S_{\text{HgTe}}(T) = 2.7 \exp(-5 \text{ meV}/kT)$ с энергией активации 5 meV. Ранее отмечалось [2,3], что термическая активация атомов Hg в низкочастотной моде колебаний осуществляется из более глубокой ямы (с частотой моды ω_{TO}) и пропорциональна $\exp(-\Delta/kT)$, где Δ — разность по энергии минимумов потенциальных ям, или асимметрия двуямного потенциала. В выражениях аппроксимирующих кривых $S_{\text{HgMnTe}}(T)$ и $S_{\text{HgTe}}(T)$ значения Δ близки по величине, а предэкспоненциальные множители (с учетом того, что в $\text{Hg}_{0.87}\text{Mn}_{0.13}\text{Te}$ число атомов Hg на 13% меньше, чем в HgTe) указывают на то, что и доли активируемых атомов Hg в низкочастотной моде для обоих соединений совпадают. Энергия термической активации низкочастотных мод в $n\text{-Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ сильно отличается от энергий активации в HgTe и HgMnTe. При образовании сплава HgTe с

CdTe асимметрия двуямного потенциала Δ для атома Hg изменяется от 5 meV в HgTe до 50 meV в $n\text{-Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$.

Решеточные колебания атомов очень чувствительны к своим ближайшим соседям, они позволяют получить информацию о кристаллической структуре и ее совершенстве в масштабах нескольких единичных ячеек. Близость кривых температурной зависимости сил осциллятора T -моды в HgMnTe и моды Ω_2 в HgTe указывает на то, что изоморфное замещение Hg атомами Mn при образовании сплава практически не влияет на свойства Hg–Te-колебаний и соответственно на свойства Hg–Te-связи в сплаве HgMnTe. Чего нельзя сказать в отношении сплава HgCdTe. Мода „105 см⁻¹“ в $n\text{-Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ при низких температурах ($< 100 \text{ K}$) практически не проявляется, тогда как в HgTe ее сила осциллятора при $T = 100 \text{ K}$ достигает значения 1.5. Причина в том, что природа химической связи CdTe и HgTe различна: в CdTe связь рассматривается ионно-ковалентной и осуществляется преимущественно через sp^3 -орбитали, а в HgTe связь Hg с Te в значительной степени формируется через гибридизацию $p(\text{Te})$ - и $d(\text{Hg})$ -электронных состояний [5,7]. И в HgMnTe тоже проявляется гибридизация анионной p - и Mn $3d$ -орбиталей [6,18] (хотя не в такой степени, как в HgTe), что приводит к ослаблению тетраэдрической связи из-за дефицита анионных p -орбиталей при создании sp^3 -связей. При сохранении для атомов Hg предпочтительной внецентровой локализации в анионном тетраэдре для обоих сплавов HgMnTe и HgCdTe в первом сплаве введение атомов Mn в матрицу HgTe не возмущает Hg–Te-связь из-за слабости sp^3 -связи в MnTe, вызванной p - d -гибридизацией [6], тогда как во втором сплаве возможно перераспределение анионных p -орбиталей. Сильная Cd–Te sp^3 -связь оттягивает Te p -орбитали от Hg–Te-связи, тем самым изменяя степень гибридизации между $p(\text{Te})$ - и $d(\text{Hg})$ -состояниями, ранее существовавшую в матрице HgTe [3].

В [18] проводились фотоэмиссионные исследования электронной структуры сплава $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ с $x < 0.15$ с использованием синхротронного излучения в качестве источника, и результаты сравнивались с подобными для HgTe и HgCdTe. Для сплавов HgMnTe и HgCdTe по отношению к HgTe сопоставлялись эмиссионные сдвиги основных Te $4d$ - и Hg $5d$ -состояний, которые отражают изменения в локальном окружении при введении Mn или Cd в матрицу HgTe и характеризуют степень стабильности Hg–Te-связи. Стабильность Hg–Te-связи в HgMnTe незначительно модифицируется по отношению к HgTe, тогда как в HgCdTe исходя из расчетов соответствующих „химических сдвигов“ наблюдается сильная дестабилизация Hg–Te-связи. Косвенным образом это подтверждается характеристиками низкочастотных мод в HgMnTe и HgCdTe по сравнению с HgTe. „Химический сдвиг“ Hg $5d$ -состояний в HgCdTe в спектре решеточных колебаний проявляется в изменении асимметрии Δ двуямного потенциала для атома Hg, который (двуямный

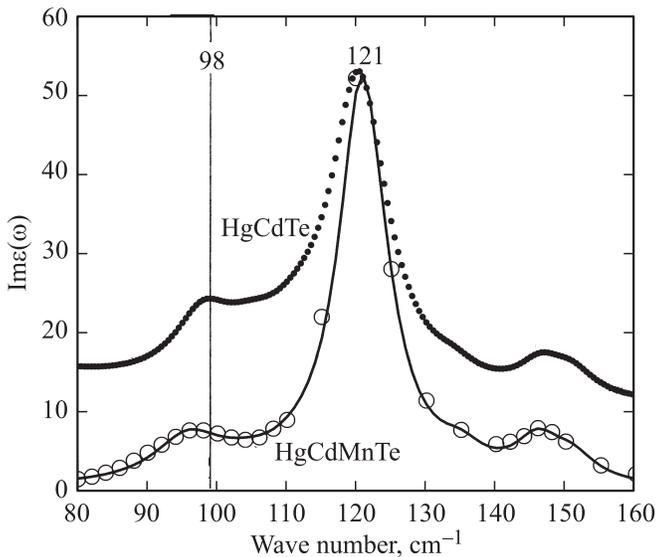


Рис. 5. Диэлектрическая функция $\text{Im}\epsilon(\omega)$ при $T = 300$ К для сплавов $\text{Hg}_{0.83}\text{Cd}_{0.17}\text{Te}$ и $\text{Hg}_{0.832}\text{Cd}_{0.148}\text{Mn}_{0.02}\text{Te}$ с равной молярной долей HgTe [21]. Для удобства сравнения кривая HgCdTe смещена по оси ординат на 10 единиц. Отмечена низкочастотная мода $\omega_0 = 98$ cm^{-1} при $T = 300$ К, ее сила осциллятора $S_0 = 0.7$ одинакова для обоих соединений.

потенциал) образован благодаря сильной гибридизации между $p(\text{Te})$ - и $d(\text{Hg})$ -электронными состояниями [4–5].

Интересные, но в значительной степени оставшиеся невыясненными результаты были получены для узкозонных полупроводниковых сплавов HgCdMnTe при их исследовании методом ИК-спектроскопии решеточных колебаний [21]. Ранее из изучения фотолуминесценции и гальваномагнитных измерений авторы обнаружили существование области оптимального легирования (1–2.5 mol.% Mn), в пределах которой для концентрации Mn в HgCdMnTe достигаются наилучшие электрические характеристики. Поэтому исследовались изменения в спектральных особенностях решеточных колебаний в HgCdTe, индуцированные легированием Mn в пределах области оптимального легирования. Для Mn с такой концентрацией это не решеточные моды колебаний, а скорее, локализованные колебания. Но наличие Mn даже в малых количествах вызывает заметные изменения в решеточных модах колебаний, в частности в низкочастотных модах. Из низкочастотных мод авторы рассматривали G -моду с $\omega \approx 95$ cm^{-1} при $T = 5$ К (как и в [20], они считают ее щелевой) и моду „105 cm^{-1} “, относительно природы которой у авторов [21] нет однозначного мнения.

Эффект легирования можно видеть из сравнения диэлектрических функций $\text{Im}\epsilon(\omega)$ для сплавов $\text{Hg}_{0.83}\text{Cd}_{0.17}\text{Te}$ и $\text{Hg}_{0.832}\text{Cd}_{0.148}\text{Mn}_{0.02}\text{Te}$ с равной молярной долей HgTe, представленных в [21] и показанных на рис. 5. Для удобства сравнения кривая HgCdTe смещена по ординате на 10 единиц. В легированном HgCdTe:Mn контур основной моды Hg–Te-колебаний

с $\omega_{\text{TO}} \approx 121$ cm^{-1} выше и уже, чем в нелегированном HgCdTe, и соответствует большей силе осциллятора моды (площадь под контуром) и меньшему рассеянию при распространении этой моды колебания в кристаллической решетке. В нелегированном HgCdTe контур основной моды заметно асимметричен, т.е. с низкочастотной стороны контур формируется за счет дополнительных мод колебаний. Дисперсионный анализ позволил выявить низкочастотные моды $\omega_0 = 98$ cm^{-1} (с силой осциллятора $S_0 = 0.75$), $\omega_1 = 105$ cm^{-1} ($S_1 = 0.55$), $\omega_2 = 112$ cm^{-1} ($S_2 = 0.4$). В легированном HgCdTe:Mn проявляется одна низкочастотная мода $\omega_0 = 98$ cm^{-1} с такой же силой осциллятора ($S_0 = 0.7$), остальные моды слабые, они подавляются легированием Mn. Ранее в разделе 2 обсуждались распределения сил осциллятора трех низкочастотных мод Hg–Te-колебаний с ω_n ($n = 0, 1, 2$) в зависимости от состава сплава $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, представленные на рис. 2, и их интерпретация в рамках квазимолекулярного приближения для случайного некоррелированного распределения атомов Hg и Cd по катионной подрешетке. На рис. 2 также показаны результаты дисперсионного анализа сплавов $\text{Hg}_{0.83}\text{Cd}_{0.17}\text{Te}$ (для состава $x = 0.17$) и $\text{Hg}_{0.832}\text{Cd}_{0.148}\text{Mn}_{0.02}\text{Te}$ (для $x = 0.15$) из работы [21]. Значения сил осциллятора низкочастотных мод $\text{Hg}_{0.83}\text{Cd}_{0.17}\text{Te}$ соответствуют распределению для трех мод Hg–Te-колебаний с ω_n ($n = 0, 1, 2$) в зависимости от состава сплава x из [11]. Для $\text{Hg}_{0.832}\text{Cd}_{0.148}\text{Mn}_{0.02}\text{Te}$ ($x = 0.15$) характеристики моды $\omega_0 = 105$ cm^{-1} сохраняются, но подавляются моды с $\omega_1 = 105$ cm^{-1} ($S_1 = 0.15$) и $\omega_2 = 112$ cm^{-1} ($S_2 = 0.1$), что может быть только следствием коррелированного в присутствии магнитной примеси распределения атомов

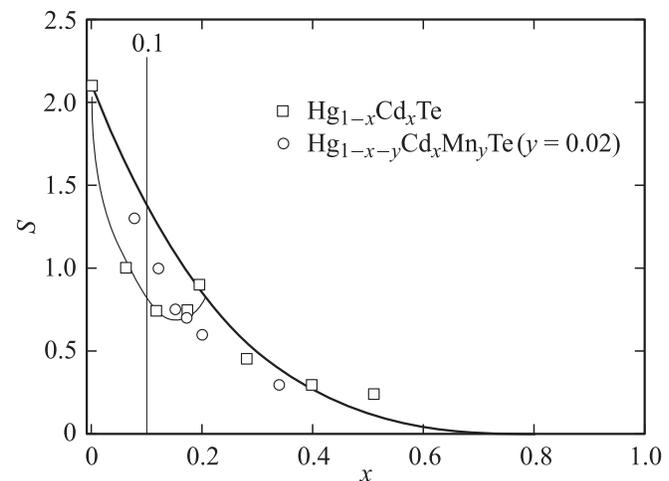


Рис. 6. Распределения сил осциллятора S низкочастотной моды Hg–Te-колебаний ω_0 (моды „105 cm^{-1} “) при $T = 300$ К в зависимости от состава x для сплавов $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [11] и $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ ($y \approx 0.02$) [21]. Распределения аппроксимируются расчетной кривой $S_{105}(x) = 2.1(1-x)^4$ (см. (1)) с $n = 0$. Для $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ при $T = 300$ К составу $x = 0.1$ соответствует инверсия электронных зон сплава.

Hg и Cd по катионной подрешетке. На рис. 6 для сравнения показаны распределения сил осциллятора низкочастотной моды Hg–Te-колебаний ω_0 (моды „105 cm^{-1} “) в зависимости от состава для сплавов $Hg_{1-x}Cd_xTe$ [11] и $Hg_{1-x-y}Cd_xMn_yTe$ ($y \approx 0.02$) [21]. Там же представлена расчетная кривая $S_{105}(x) = 2.1(1-x)^4$, соответствующая уравнению (1) для $n = 0$. Все эти распределения для сил осциллятора моды „105 cm^{-1} “ близки по величине, за исключением окрестности состава $x = 0.1$. Для этого состава при $T = 300$ К в $Hg_{1-x}Cd_xTe$ происходит схлопывание межзонной щели, что и проявляется в силе решеточной моды „105 cm^{-1} “. В легированном HgCdTe:Mn исходя из данных [21], представленных на рис. 6, этот эффект отсутствует.

Непонятными оказались в [21] температурные зависимости сил осциллятора низкочастотной моды „105 cm^{-1} “ (D -моды в [21]) для сплавов $Hg_{1-x-y}Cd_xMn_yTe$ ($y \approx 0.02$) с $x = 0.075, 0.12$ и 0.34 . В этих сплавах $S_{105}(T)$ для $T = 5, 100$ и 300 К является постоянной и равна 1.30 для $x = 0.075, 1.03$ для $x = 0.12, 0.30$ для $x = 0.34$. В $Hg_{1-x}Cd_xTe$ аналогичных составов такие значения сил осциллятора моды „105 cm^{-1} “ достигаются в результате термической активации при температурах вблизи 300 К. При низкой температуре (< 100 К) мода „105 cm^{-1} “ практически не проявляется. И в $Hg_{1-y}Mn_yTe$ ($y = 0.13$) большие значения силы осциллятора моды „105 cm^{-1} “ достигаются только в результате термической активации. Возможно, это эффект легирования $Hg_{1-x}Cd_xTe$ магнитной примесью Mn из области концентраций оптимального легирования (1–2.5 mol.% Mn). Авторы [21] считают эффекты легирования магнитной примесью Mn связанными с обменным взаимодействием спинов свободных носителей заряда с локализованными спиновыми моментами магнитных ионов. Но непонятно, как этот механизм влияет на моды решеточных колебаний.

4. Низкочастотные моды решеточных колебаний в $Hg_{1-x}Zn_xTe$

Низкочастотные спектры решеточных колебаний $Hg_{1-x}Zn_xTe$ ($x = 0.1, 0.35$ и 0.55) исследовались при температурах 40–300 К в работе [10]. Результаты дисперсионного анализа диэлектрической функции $Im \epsilon(\omega)$ сплава $Hg_{0.9}Zn_{0.1}Te$ в зависимости от температуры ($T = 40$ –300 К) для низкочастотных мод колебаний представлены на рис. 7, *a, b*. Уже при 40 К проявляется сильная мода с $\omega = 98$ cm^{-1} и слабая мода с $\omega = 107$ cm^{-1} . С повышением температуры мода с $\omega = 107$ cm^{-1} усиливается, а при $T \sim 140$ К появляется еще одна мода. На рис. 7, *a* помимо частот наблюдаемых мод колебаний точечной кривой показана температурная зависимость частоты аномальной моды Ω_2 в HgTe (моды „105 cm^{-1} “). Мода с $\omega = 107$ cm^{-1} (при $T = 40$ К) с изменением температуры воспроизводит по частоте моду $\Omega_2(T)$ в пределах 2 cm^{-1} , как и в HgCdTe и HgMnTe

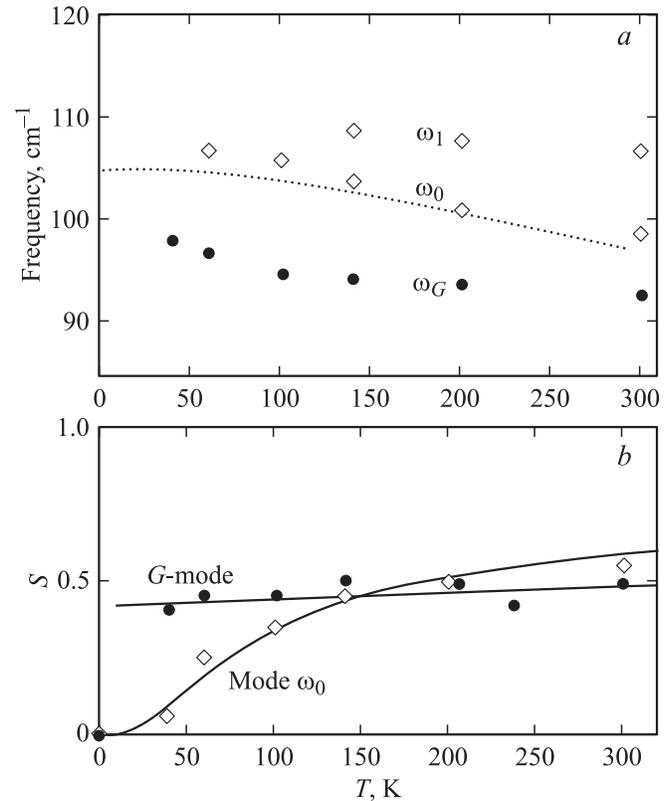


Рис. 7. *a*) Температурные зависимости частот мод Hg–Te-колебаний ω_0 и ω_1 , производных от моды Ω_2 в HgTe, и щелевой моды ω_G для сплава $Hg_{0.9}Zn_{0.1}Te$. Пунктирная линия — температурная зависимость частоты моды Ω_2 в HgTe [1]. *b*) Температурные зависимости сил осциллятора S низкочастотной моды ω_0 Hg–Te-колебаний и щелевой G -моды для сплава $Hg_{0.9}Zn_{0.1}Te$. Для моды ω_0 Hg–Te-колебаний температурная зависимость аппроксимируется кривой $S_{HgZnTe}(T) = 0.78 \exp(-7 \text{ meV}/kT)$.

(рис. 4, *a*), и является модой ω_0 , производной от Ω_2 в HgTe. Температурная зависимость силы осциллятора моды $\omega_0 = 107$ cm^{-1} (рис. 7, *b*) аппроксимируется функцией $S_0(T) \sim \exp(-7 \text{ meV}/kT)$, т.е. мода термически активируется с энергией активации 7 meV, такой же как для моды „105 cm^{-1} “ в $Hg_{0.87}Mn_{0.13}Te$ (рис. 4, *b*). Что касается сильной моды 98 cm^{-1} , ее сила осциллятора почти не меняется с температурой и равна ≈ 0.5 . В работе [10] мы ошибочно рассматривали эту моду как одну из отщепленных от моды Ω_2 в HgTe дополнительных низкочастотных мод в сплаве HgZnTe (энергия активации производных от Ω_2 мод по этой причине оказалась заниженной). В сплаве $Hg_{0.87}Mn_{0.13}Te$ при рассмотрении низкочастотных мод авторы [20] наблюдали подобную сильную моду с $\omega = 95.3$ cm^{-1} при $T = 4.2$ К и силой осциллятора ≈ 0.55 во всем температурном интервале 4.2–320 К, которую при соответствующем обосновании они считали щелевой G -модой. Известно [22], что в HgTe в плотности фононных состояний существует широкая щель между полосами акустических и оптических

фононов. Авторы [20] рассчитали локальную плотность состояний для примесного кристалла $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ с малым значением x . Из-за большого различия масс атомов Hg и Mn и соответственно большого значения параметра дефекта массы $L = 1 - m_{\text{imp}}/m_{\text{Hg}}$ (0.73 для Mn) примесный Mn индуцирует локализованную щелевую моду, связанную с полосой продольных акустических (LA) фононов, в щели плотности состояний чистого HgTe. Рассчитанное значение частоты щелевой моды — 95 cm^{-1} . Для Zn в HgTe параметр дефекта массы $L = 1 - 65/200 = 0.68$ близок к значению 0.73 для Mn, и потому рассмотренное выше относится и к щелевой моде Zn в $\text{Hg}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ с частотой ω_G (рис. 7, а).

5. Заключение

Рассматривались свойства низкочастотных оптических решеточных колебаний в сплавах (твердых растворах) $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ и $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, обогащенных HgTe. Эти сплавы характеризуются двухмодовым типом перестройки колебательного спектра с составом, в соответствии с которым при образовании сплава сохраняются свойства решеточных колебаний его бинарных компонент. В HgTe, кристаллизующемся в структуре цинковой обманки (ZB), даже при низких (гелиевых) температурах помимо основной ТО-моды решеточных колебаний на частоте $\omega_{\text{TO}} = 117 \text{ cm}^{-1}$ наблюдается дополнительная низкочастотная (ниже частоты основной моды колебаний ω_{TO}) мода $\Omega_2 = 105 \text{ cm}^{-1}$, запрещенная правилами отбора по симметрии для структуры ZB. С повышением температуры низкочастотная мода Ω_2 в HgTe становится более активной, достигая при 300 K силы, сравнимой с основной модой. Проявление дополнительной моды Ω_2 , запрещенной правилами отбора по симметрии, предполагает наличие двуянного потенциала для атома Hg. Разница по энергии минимумов потенциальных ям — это энергия термической активации моды Ω_2 , и в HgTe она составляет $\approx 5 \text{ meV}$. В соответствии с двухмодовым типом перестройки колебательного спектра с составом сплава аномальная низкочастотная мода „ 105 cm^{-1} “ и ее свойства сохраняются в рассмотренных сплавах, обогащенных HgTe. В отличие от бинарного соединения HgTe в сплавах наблюдается расщепление низкочастотной моды Ω_2 на несколько мод ω_n ($n = 0, 1, 2$), связанное с наличием в катионной подрешетке двух катионов Hg и Z (Cd, Mn, Zn). Активация мод зависит от компоненты изоморфного замещения Z, состава сплава x , температуры измерения. В настоящей работе рассматривались сплавы с малым значением x , и поэтому производными моды Ω_2 в сплаве были моды ω_0 и ω_1 . Температурная зависимость моды ω_0 в сплавах $\text{Hg}_{1-x}\text{Z}_x\text{Te}$ ($Z = \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Zn}$) воспроизводит температурную зависимость моды Ω_2 в HgTe (или моду „ 105 cm^{-1} “) в пределах 2 cm^{-1} (рис. 4, а). Температурная зависимость сил осциллятора моды „ 105 cm^{-1} “ в HgTe и сплавах аппроксимируется экспоненциальной

зависимостью $\exp(-\Delta/kT)$, где Δ — асимметрия двуянного потенциала для атома Hg или энергия термической активации для перехода атома Hg из глубокой ямы в более мелкую, характеризуемую колебательной модой Ω_2 (в HgTe) или ω_n (в сплавах) (рис. 7, б). Для HgTe энергия активации моды „ 105 cm^{-1} “ равна $\approx 5 \text{ meV}$, для сплавов HgMnTe и HgZnTe — 7 meV . Изоморфные замещения атома Hg в этих сплавах слабо влияют на колебательные состояния Hg. Для сплава HgCdTe, где нет внутренних напряжений (атомные параметры решетки HgTe и CdTe практически совпадают) и нет доказательств переноса заряда между катионами, энергия активации моды „ 105 cm^{-1} “ равна $\approx 50 \text{ meV}$. Предполагается, что при образовании сплава HgCdTe сильно изменяется степень гибридизации между $p(\text{Te})$ - и $d(\text{Hg})$ -электронными состояниями, что и проявляется в изменении (по отношению к HgTe) асимметрии локального двуянного потенциала для атома Hg в сплаве HgCdTe. Характеристики низкочастотных мод для $n\text{-HgCdTe}$ и $p\text{-HgCdTe}$ аналогичны, хотя проявляются по-разному. Причиной этого является более совершенная кристаллическая структура $n\text{-HgCdTe}$ по сравнению с $p\text{-HgCdTe}$.

Помимо низкочастотных мод, производных от моды Ω_2 в HgTe, в сплавах HgMnTe и HgZnTe наблюдается щелевая мода ω_G с частотой $95\text{--}98 \text{ cm}^{-1}$ при низких температурах и силой осциллятора ~ 0.5 мало изменяющейся при повышении температуры. Из-за большого различия масс атомов Hg и Mn(Zn) примесный Mn(Zn) индуцирует локализованную щелевую моду в щели плотности состояний чистого HgTe, связанную с LA-фононами.

Список литературы

- [1] M. Grynberg, P. Le Toulec, M. Balkanski. Phys. Rev. B **9**, 517 (1974).
- [2] С.П. Козырев. ФТТ **35**, 1729 (1993).
- [3] С.П. Козырев. ФТТ **52**, 531 (2010).
- [4] A. Rakitin, M. Kobayashi, A.P. Litvinchuk. Phys. Rev. B **53**, 3088 (1996).
- [5] G.G. Tarasov, Yu.I. Mazur, A.S. Rakitin, M.P. Lisitsa, S.R. Lavoric, J.W. Tomm, A.P. Litvinchuk. Asian J. Spectroscopy **2**, 1 (1998).
- [6] R.A. Mayanovic, W.-F. Pong, B.A. Bunker. Phys. Rev. B **42**, 11174 (1990).
- [7] S.H. Wei, A. Zunger. Phys. Rev. B **37**, 8958 (1988).
- [8] M.-H. Tsai, J.D. Dow, K.E. Newman, R.V. Kasowski. Phys. Rev. B **41**, 7744 (1990).
- [9] S.P. Kozyrev, L.K. Vodopyanov, R. Triboulet. Phys. Rev. B **58**, 1374 (1998).
- [10] С.П. Козырев, И.В. Кучеренко, М. Cestelli Guidi, R. Triboulet. ФТТ **49**, 2199 (2007).
- [11] С.П. Козырев. ФТТ **50**, 2073 (2008).
- [12] P.M. Amirtharaj, K.K. Tiong, P. Paravanthai, 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).

- [13] I. Hill. *J. Appl. Phys.* **67**, 4270 (1990).
- [14] J. Cebulski, E.M. Sheregi, J. Polit, A. Marcelli, M. Piccinini, A. Kisiel, I.V. Kucherenko, R. Triboulet. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 121 904 (2008).
- [15] J. Polit, E.M. Sheregi, J. Cebulski, A. Kisiel, A. Marcelli, B.V. Robouch, M. Cestelli Guidi, M. Piccinini, A. Mycielski. *Phys. Status Solidi C* **6**, 2012 (2009).
- [16] R. Triboulet, A. Lasbley, B. Toulouse, R. Granger. *J. Cryst. Growth* **79**, 695 (1986).
- [17] R. Triboulet. *J. Cryst. Growth* **86**, 79 (1988).
- [18] A. Wall, C. Capriele, A. Franciosi, R. Reifenberger, U. Debska. *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 818 (1986).
- [19] A. Marbeuf, D. Ballutaud, R. Triboulet, H. Dexpert, P. Lagarde, Y. Marfaing. *J. Phys. Chem. Solids* **50**, 975 (1989).
- [20] W. Lu, Z.Y. Yu, H.J. Ye, W.L. Xu, K.J. Ma, S.C. Shen. *Phys. Rev. B* **40**, 3383 (1989).
- [21] G.G. Tarasov, Yu.I. Mazur, M.P. Lisitsa, S.R. Lavoric, A.S. Rakitin, J.W. Tomm, A.P. Litvinchuk. *Semicond. Sci. Technol.* **14**, 187 (1999).
- [22] H. Kępa, T. Giebultowicz. *Phys. Scr.* **25**, 807 (1982).