

УДК 535.343.2

© 1992

## ПЕРЕСТРОЙКА КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СПЛАВОВ $Cd_{1-x}Zn_xTe$

*С. П. Козырев, В. Н. Пырков, Л. К. Водопьянов*

Проведен анализ спектров решеточного отражения сплавов  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  ( $x = 0-0.5$ ) с использованием методов Крамерса—Кронига и дисперсионного анализа — восстановление диэлектрической функции кристаллического сплава  $\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$  из спектра их отражения с последующим разложением функции  $\epsilon''(\omega)$  на лорентцовые контуры решеточных осцилляторов. Значения частот решеточных осцилляторов для разных составов сплава распределяются по четырем модам Cd—Te колебаний и четырем модам Zn—Te колебаний в соответствии с модельной структурой сплава  $Cd_{1-x}Zn_xTe$ , образованной пятью базисными ячейками Cd ( $4-n$ ) Zn ( $n$ ) Te ( $n = 0, 1, 2, 3, 4$ ) из тетраэдрически расположенных катионов Cd и Zn вокруг общего аниона Te. Анализ сил осцилляторов решеточных мод для составов  $x = 0-0.5$  не выявил отклонений от случайного распределения атомов Cd и Zn по катионной подрешетке сплава (CdZn) Te.

Для системы сплавов  $Cd_{1-x}Hg_xTe$ , образованных бинарными соединениями CdTe и HgTe с одинаковой структурой и почти равными решеточными константами, нам [1] удалось интерпретировать спектры решеточного отражения свойствами четырех решеточных мод Cd—Te колебаний и четырех мод Hg—Te колебаний с частотами, не зависящими от состава сплава. От состава сплава зависят силы осцилляторов этих решеточных мод. Представляет интерес возможность аналогичной интерпретации спектров решеточного отражения для системы сплавов  $A_{1-x}B_xC$ , образованных соединениями AB и BC с одинаковой структурой, но с сильно различающимися решеточными константами. Для этой цели мы провели анализ спектров решеточного отражения  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  при 20 K, ранее опубликованных в работе [2].

Сплавы  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  кристаллизуются в структуре цинковой обманки для всего интервала составов  $0 < x < 1$ . В отличие от сопряженных по решетке сплавов  $Cd_{1-x}Hg_xTe$  сплавы (CdZn) Te образованы двумя полупроводниковыми соединениями CdTe и ZnTe с сильно различающимися решеточными параметрами ( $a_0 = 6.482$  и  $a_0 = 6.104$  Å соответственно). Перестройка фононного спектра с составом в этой системе сплавов изучалась в [3,4] при 300 и 80 K. При низких температурах (20 K) исследования колебательного спектра методами ИК спектроскопии и комбинационного рассеяния света в объемных кристаллах  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  ( $x = 0.005-1$ ) проводились в [2]. Спектры решеточного отражения сплавов  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  промежуточного состава характеризуются двумя сильными полосами. Попытки интерпретации спектров, полученных при низких температурах в [2], введением в дисперсионный анализ двух решеточных осцилляторов для CdTe и ZnTe-подобных колебаний в соответствии с двухмодовым типом перестройки колебательных спектров сплавов с составом оказались неудачными. Исходя из опыта математической обработки спектров решеточного отражения сплавов  $Cd_{1-x}Hg_xTe$  [1], мы провели аналогичную обработку последовательным применением дисперсионного анализа и анализа Крамерса—Кронига спектров отра-

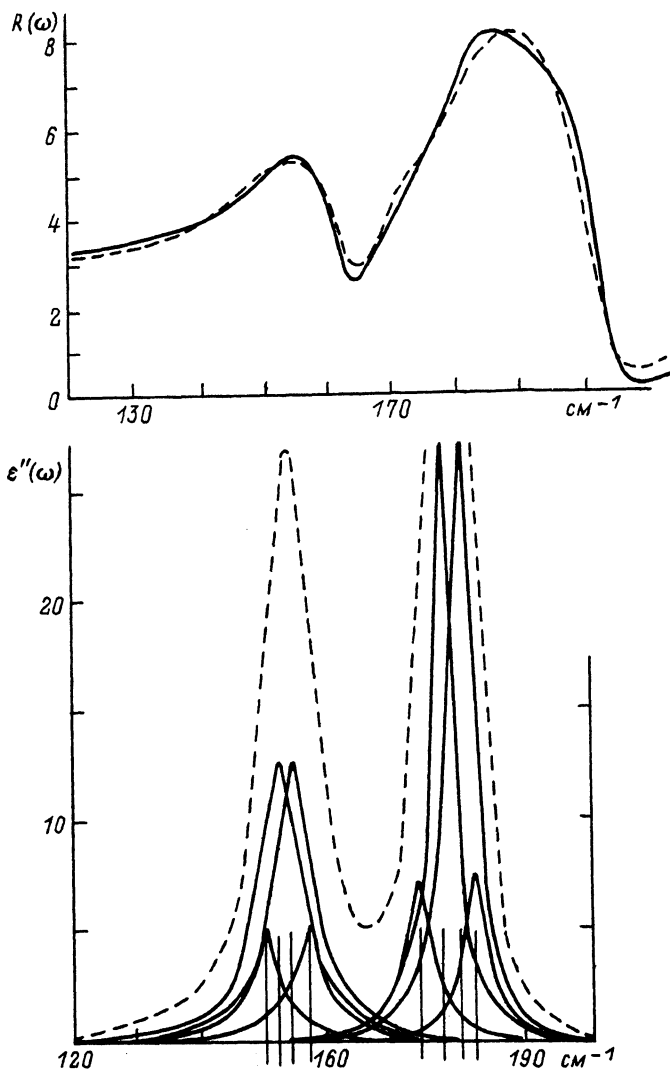


Рис. 1. Спектры отражения  $R(\omega)$  сплава  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Te}$  при  $T=20 \text{ K}$  (штриховая линия — экспериментальный [1], сплошная линия — модельный). Диэлектрическая функция  $\epsilon''(\omega)$  (штриховые линии), восстановленная из анализа Крамерса—Кронига спектра отражения  $R(\omega)$ , и лорентцовые контуры (сплошные линии) гармонических осцилляторов, на которые разложена функция  $\epsilon''(\omega)$ .

жения сплавов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  состава  $x \approx 0$ ,  $x=0.20$  и  $x=0.50$  при температуре  $20 \text{ K}$ , опубликованных в работе [2].

На рис. 1 для иллюстрации представлены спектр решеточного отражения  $R(\omega)$  сплава  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Te}$  при  $T=20 \text{ K}$  (штриховая линия), взятый нами из [2], и мнимая часть  $\epsilon''(\omega)$  диэлектрической функции, восстановленной из  $R(\omega)$  методом Крамерса—Кронига. Разложение функции  $\epsilon''(\omega)$  на лорентцовые контуры решеточных осцилляторов проводилось исходя из предположения о наличии совокупности четырех мод  $\text{Cd—Te}$  колебаний и четырех мод  $\text{Zn—Te}$  колебаний, соответствующих конфигурациям базисных ячеек  $\text{Cd}(4-n)\text{Zn}(n)\text{Te}$  с  $n=0, 1, 2, 3, 4$ . В зависимости от состава сплава  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  изменяются силы осцилляторов  $S_n^c(x)$  и  $S_n^z(x)$  соответствующих решеточных мод  $\text{Cd—Te}$  и  $\text{Zn—Te}$  колебаний. Силы осцилляторов  $S_n^c(x)$  и  $S_n^z(x)$  колебательных мод базисной ячейки

Cd (4—n) Zn (n) Te являются мерой числа связей Cd—Te или Zn—Te в сплаве для данной конфигурации базисной ячейки и соответственно пропорциональны вероятностям  $P_n^c(x)$  или  $P_n^z(x)$  атомам Cd или Zn в сплаве состава (x) находиться в базисной ячейке Cd (4—n) Zn (n) Te

$$S_n^c(x) = f_n^c N P_n^c(x),$$

$$S_n^z(x) = f_n^z N P_n^z(x),$$

где  $f_n^c$  — приведенная к одиночной связи Cd—Te сила осциллятора;  $N$  — полное число катионов (или ионных пар) в сплаве на единицу объема;  $N P_n^c(x)$  — вероятное число катионов Cd на единицу объема сплава состава (x), находящихся в базисных ячейках с конфигурацией Cd (4—n) Zn (n) Te. Аналогичные обозначения и для катионов Zn.

Для случайного некоррелированного распределения атомов Cd и Zn по катионной подрешетке сплава  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  вероятность  $P_n^c(x)$  атомам Cd в сплаве состава (x) находится в базисной ячейке Cd (4—n) Zn (n) Te равна

$$P_n^c(x) = \frac{4-n}{n} \left| \begin{array}{c} 4 \\ n \end{array} \right| (1-x)^{4-n} x^n,$$

где

$$\left| \begin{array}{c} 4 \\ 0 \end{array} \right| = \left| \begin{array}{c} 4 \\ 4 \end{array} \right| = 1, \quad \left| \begin{array}{c} 4 \\ 1 \end{array} \right| = \left| \begin{array}{c} 4 \\ 3 \end{array} \right| = 4, \quad \left| \begin{array}{c} 4 \\ 2 \end{array} \right| = 6,$$

и соответственно для атомов Zn

$$P_n^z(x) = \frac{n}{4} \left| \begin{array}{c} 4 \\ n \end{array} \right| (1-x)^{4-n} x^n.$$

В качестве первого приближения принималось, что приведенные к одиночной связи Cd—Te и Zn—Te силы осцилляторов  $f_n^c$  и  $f_n^z$  не зависят от конфигурации базисной ячейки и совпадают со значениями для чистых соединений CdTe и ZnTe. Сила осциллятора решеточной моды  $S^c$  для CdTe равна  $S_0^c = f_0^c N = 3.1$  и для  $ZnTe S^z = S_4^z = f_4^z N = 2.8$ . В математическую программу дисперсионного анализа спектра  $\epsilon''(\omega)$  для каждого состава сплава (x) вводились следующие значения сил осцилляторов для мод Cd—Te и Zn—Te колебаний

$$S_n^c(x) = 3.1 P_n^c(x), \quad S_n^z(x) = 2.8 P_n^z(x).$$

На рис. 2, 3 распределения сил осцилляторов  $S_n^c(x)$  и  $S_n^z(x)$  соответственно изображены сплошными линиями.

В соответствии с результатами исследования [5] сплавы  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  характеризуются бимодальным распределением длин связей между ближайшими соседями, т. е. длины связей Cd—Te и Zn—Te мало изменяются от их значений в чистых соединениях CdTe и ZnTe при изменении состава сплава. Поэтому частоты решеточных мод  $\omega_n^c$  и  $\omega_n^z$  Cd—Te и Zn—Te колебаний сначала принимались равными значениям предыдущего состава с последующим их варьированием в небольшом интервале частот при фиксированных значениях сил осцилляторов мод для данного состава сплава. Например, при расчете

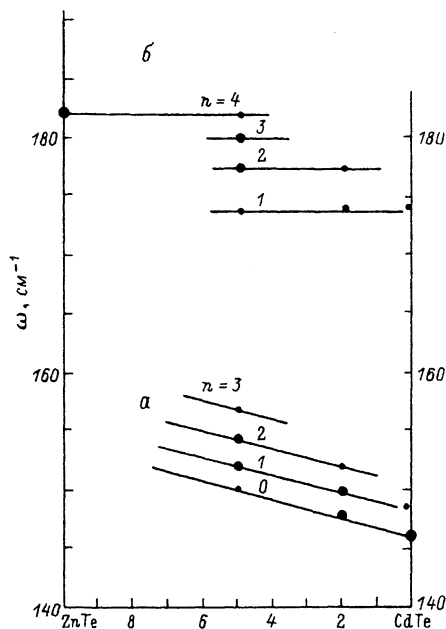


Рис. 2. Распределение частот решеточных  $TO$  мод  $\omega_n^c$  и  $\omega_n^z$   $Cd-Te$  (а) и  $Zn-Te$  (б) колебаний базисных ячеек  $Cd(4-n)Zn(n)Te$  ( $n = 0, 1, 2, 3$  и  $4$ ) в зависимости от состава сплава  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  при  $20\text{ K}$ .

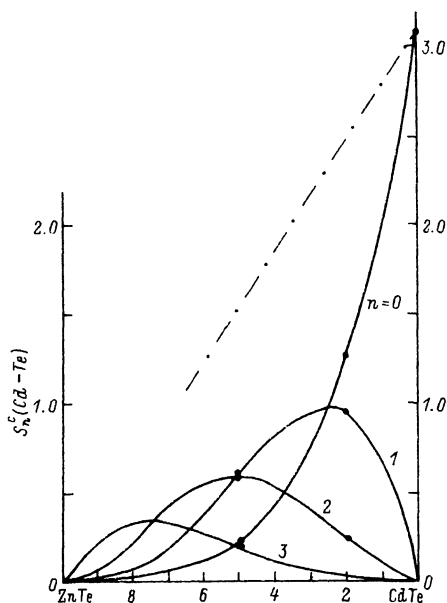


Рис. 3. Силы осцилляторов  $S_n^c$  решеточных мод  $Cd-Te$  колебаний базисных ячеек  $Cd(4-n)Zn(n)Te$  для разных составов сплава  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  при  $T = 20\text{ K}$ .

Сплошные линии — распределения сил осцилляторов  $S_n^c(x)$  в зависимости от состава сплава в приближении жюитического распределения в сплаве катионов  $Cd$  и  $Zn$  для четырех мод с  $n = 0, 1, 2, 3$ . Штрихпунктир —  $S^c(x) = z_n^c$ .

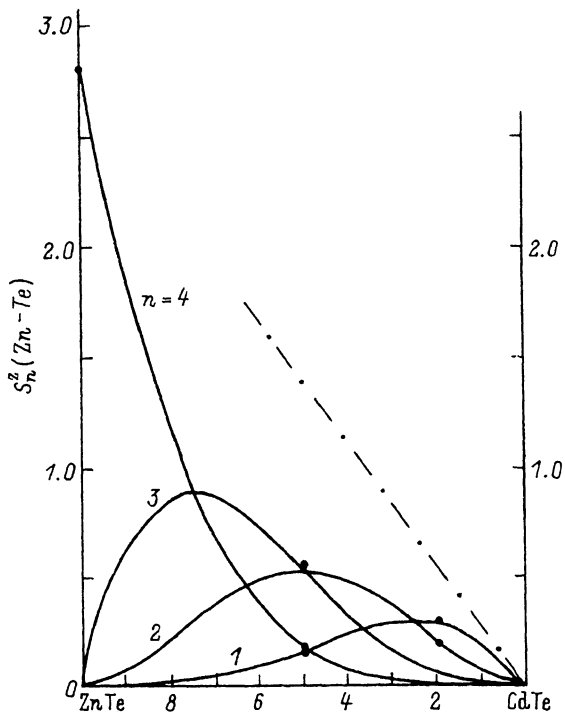
решеточных осцилляторных параметров сплава промежуточного состава  $x = 0.50$  в программу вводились рассчитанные значения сил осцилляторов решеточных мод для  $x = 0.50$  и значения частот мод для предыдущего состава  $x = 0.20$  с последующим варьированием только частот решеточных мод. Пример разложения диэлектрической функции  $\epsilon''(\omega)$ , восстановленной методом Крамерса—Кронига из  $R(\omega)$ , на лорентцовые контуры решеточных осцилляторов  $Cd-Te$  и  $Zn-Te$  колебаний для сплава  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}Te$  показан на рис. 1. Параметры осцилляторов вводились в дисперсионную формулу для  $\hat{\epsilon}(\omega)$ , рассчитывался спектр отражения (на рис. 1 показан сплошной линией) и сравнивался с экспериментальным спектром отражения  $R(\omega)$  (изображен штриховой линией). Значения частот  $\omega_n^c$  и  $\omega_n^z$  решеточных мод  $Cd-Te$  и  $Zn-Te$  колебаний, соответствующих базисным ячейкам  $Cd(4-n)Zn(n)Te$ , для составов  $x \approx 0$ ,  $x = 0.20$  и  $0.50$  при  $T = 20\text{ K}$ , определенные из спектров отражения  $R(\omega)$  последовательным применением дисперсионного анализа и анализа Крамерса—Кронига, представлены на рис. 4, а значения сил осцилляторов  $S_n^c$  и  $S_n^z$  для этих мод — на рис. 2, 3 соответственно. В отличие от сплавов  $Cd_{1-x}Hg_xTe$ , где частоты мод  $Cd-Te$  колебаний не меняются с составом сплава ( $x$ ), для сплавов  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  частоты мод  $\omega_n^c$   $Cd-Te$  колебаний заметно изменяются с составом ( $x$ ), что и следовало ожидать из распределения длин связей между ближайшими соседями с составом сплава  $Cd_{1-x}Zn_xTe$ . Хотя обе системы сплавов характеризуются бимодальным распределением длин связей между анионами и катионами, в сплавах  $Cd_{1-x}Hg_xTe$  длины связей  $Cd-Te$  и  $Hg-Te$  не изменяются с составом, тогда как в сплавах

Рис. 4. Силы осцилляторов  $S_n^z$  решеточных мод  $Zn-Te$  колебаний базисных ячеек  $Cd(4-n)Zn(n)Te$  для разных составов сплава  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  при  $T = 20$  К.

Сплошные линии — распределения сил осцилляторов  $S_n^z(x)$  в зависимости от состава сплава в приближении хаотического распределения в сплаве катионов  $Cd$  и  $Zn$  для четырех мод с  $n = 1, 2, 3, 4$ . Штрихпунктир —  $S^z(x) = \sum S_n^z$ .

$Cd_{1-x}Zn_xTe$  длины связей  $Cd-Te$  и  $Zn-Te$  изменяются в пределах  $1/4$  от ожидаемого значения в приближении виртуального кристалла [5]. Распределение сил осцилляторов  $S_n^c(x)$  и  $S_n^z(x)$  решеточных мод  $Cd-Te$  и  $Zn-Te$  колебаний соответствует случайному распределению атомов  $Cd$  и  $Zn$  по катионной подрешетке сплава  $Cd_{1-x}Zn_xTe$ , что согласуется с результатами анализа тонкой структуры спектров ЯМР  $^{125}Te$  для сплавов  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  с  $x = 0.12, 0.30$  и  $0.50$  [6]. Наш

анализ спектров решеточного отражения ограничен сплавами промежуточного состава и обогащенных  $CdTe$ . Для этих сплавов колебательные спектры хорошо аппроксимируются четырьмя модами  $Cd-Te$  колебаний и четырьмя модами  $Zn-Te$  колебаний базисных ячеек  $Cd(4-n)Zn(n)Te$  ( $n = 0, 1, 2, 3, 4$ ), из которых образована модельная структура сплава. Силы осцилляторов этих решеточных мод изменяются с составом сплава и соответствуют произвольному распределению атомов  $Cd$  и  $Zn$  по катионной подрешетке сплава. Особенности, обнаруженные в сплавах  $Cd_{1-x}Hg_xTe$  для некоторых составов и связанные с наличием упорядоченных фаз или кластерообразованием в ближнем порядке, в рассмотренных сплавах  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  не наблюдались.



#### Список литературы

- [1] Козырев С. П., Пырклов В. Н., Водопьянов Л. К. // Препринт ФИАН № 140. М., 1991.
- [2] Perkowitz S., Kim L. S., Feng Z. C. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 1455—1457.
- [3] Водопьянов Л. К., Виноградов Е. А., Блинов А. М. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 1. С. 268—270.
- [4] Виноградов Е. А., Водопьянов Л. К. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 11. С. 3161—3166.
- [5] Balzarotti A. // Physica B. 1987. V. 146. P. 150—175.
- [6] Zamir D., Beshah K., Becla P., Wolf P. A., Griffin R. G., Zax D., Vega S., Yellin N. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1988. V. 6. P. 2612—2613.

Физический институт им. П. Н. Лебедева  
Москва

Поступило в Редакцию  
27 января 1992 г.