

Низкочастотные оптические спектры решеточных колебаний сплава $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

© С.П. Козырев, И.В. Кучеренко, М. Cestelli Guidi*, R. Triboulet**

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

* Laboratori Nazionali Frascati INFN,
CP13, 00044 Frascati, Italy

** Laboratoires de Physique des Solides,
CNRS, Meudon, France

E-mail: skozyrev@sci.lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 25 апреля 2007 г.)

Представлены интерпретация спектров решеточного отражения сплавов $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 0.1, 0.35$ и 0.55), измеренных в интервале температур $40\text{--}300\text{ K}$, и сравнительный анализ параметров решеточных колебаний двух систем сплавов HgZnTe и HgCdTe в области низкочастотных оптических колебаний (область аномальной моды $\text{Hg}\text{--Te}$ -колебаний в HgTe). При полном подобии параметров основных решеточных мод температурные зависимости низкочастотных мод радикально различаются для двух систем сплавов. Их энергии термической активации 3.3 и 50 meV для сплавов HgZnTe и HgCdTe соответственно. Результаты эксперимента объясняются в рамках модели двуянного потенциала для атома Hg в кристаллической решетке сплава.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН „Низкоразмерные квантовые структуры“.

PACS: 78.30.Fs, 63.20.Dj

В последнее время узкозонные сплавы (твердые растворы) $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ рассматриваются в качестве материала для ИК-приемников, альтернативного традиционным сплавам $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, благодаря их более высокой стабильности при сравнимых электрических и транспортных свойствах [1]. Общей проблемой для всех многокомпонентных твердых растворов с изовалентным замещением является то, что распределение атомов (катионов в нашем случае) по соответствующей подрешетке не всегда является случайным, возможно коррелированное заполнение узлов [2], что должно проявиться в динамике кристаллической решетки. Одним из способов исследования колебаний решетки является длинноволновая ИК-спектроскопия решеточных колебаний. Для сплавов $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ свойства решеточных колебаний довольно хорошо изучены [3–6], чего нельзя сказать в отношении сплавов $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. В работе [7] рассматриваются спектры длинноволнового ИК-отражения $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ для всего интервала составов от $x = 0$ до 1 при температуре 295 K . Спектры интерпретировались с использованием интегрального преобразования Крамерса–Кронига с последующим дисперсионным анализом. Они характеризуются двухмодовым типом перестройки колебательного спектра сплава с составом. Помимо HgTe - и ZnTe -подобных мод для составов с $x < 0.42$ обнаружена мода с частотой $\sim 96\text{ cm}^{-1}$, аналогичная наблюдаемой в сплавах $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ при комнатной температуре. В [8] сообщалось о низкотемпературных измерениях спектров решеточного отражения, но результаты измерений четко не представлены. И наконец, в статье [9] исследовалось влияние инверсии электронных зон в узкозонном сплаве

$\text{Hg}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ на его фонный спектр при изменении температуры от 80 до 200 K . Авторы утверждают, что обнаружили в точке инверсии зон при $T = 110\text{ K}$ уменьшение частоты („размягчение“) TO -моды на величину $< 0.2\text{ cm}^{-1}$ (рис. 4 в [9]) при спектральном разрешении 1 cm^{-1} . Представлены также данные о перестройке спектра решеточных колебаний с изменением состава при $T = 295\text{ K}$, аналогичные измеренным в [7].

В настоящей работе представлены интерпретация спектров решеточного отражения сплавов $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 0.1, 0.35$ и 0.55), измеренных в интервале температур $40\text{--}300\text{ K}$, и сравнительный анализ параметров решеточных колебаний двух систем сплавов HgZnTe и HgCdTe в области низкочастотных оптических колебаний (ниже частоты основной моды $\text{Hg}\text{--Te}$ -колебаний). При полном подобии параметров основных решеточных мод температурные зависимости низкочастотных мод радикально различаются для двух систем сплавов.

1. Общий анализ мод решеточных колебаний в $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

Кристаллические образцы $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 0.1, 0.35$ и 0.55) были выращены методом движущегося нагревателя [10]. Состав образцов (x) определялся рентгеновским микронзондовым анализатором и из рентгенодифракционных измерений постоянной решетки. Концентрация электронов, измеренная из эффекта Холла, не превышала $5 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ при $T = 77\text{ K}$, а подвижность составляла $\mu = 920\text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. Измерения спек-

тров решеточного отражения проводились на Фурье-спектрометре Bruker Equinox 55 FTIR с разрешением 1 cm^{-1} при температурах от 40 до 300 К. На рис. 1 показаны диэлектрические функции $\text{Im}\varepsilon(\omega)$ для трех составов сплава $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ при $T = 40 \text{ K}$, рассчитанные из спектров решеточного отражения $R(\omega)$ интегральным преобразованием Крамерса–Кронига. Пики в окрестности 120 и 170 cm^{-1} соответствуют HgTe - и ZnTe -подобным колебаниям, а пики вблизи 100 cm^{-1} с силой осциллятора (площадью под контуром), не уступающей основной моде ZnTe -колебаний, соответствуют „дефектным“ модам, о природе которых нет единого мнения. Именно эти моды являются одним из предметов исследования в настоящей работе. Последующий дисперсионный анализ проводился моделированием диэлектрической функции $\varepsilon(\omega)$ в форме, типичной для узкозонных полупроводников [11]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \Delta_{\text{inter}} + \frac{\omega_p^2 \varepsilon_{\infty}}{(\omega^2 - i\omega\Gamma_p)} + \sum_j \frac{S_j \omega_{ij}^2}{\omega_{ij}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j}. \quad (1)$$

Первые два члена соответствуют всем межзонным электронным переходам, включая $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6$, последующие члены определяют вклады свободных носителей и фононов. Здесь ω_p и Γ_p — частота и затухание плазмона, ω_j , S_j и γ_j — резонансная частота, сила осциллятора и затухание j -го решеточного осциллятора соответственно.

Значения частот мод HgTe - и ZnTe -колебаний, полученные из разложения диэлектрической функции $\text{Im}\varepsilon(\omega)$ сплава $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ при $T = 40 \text{ K}$ на лоренцевы контуры в соответствии с (1), показаны на рис. 2 для раз-

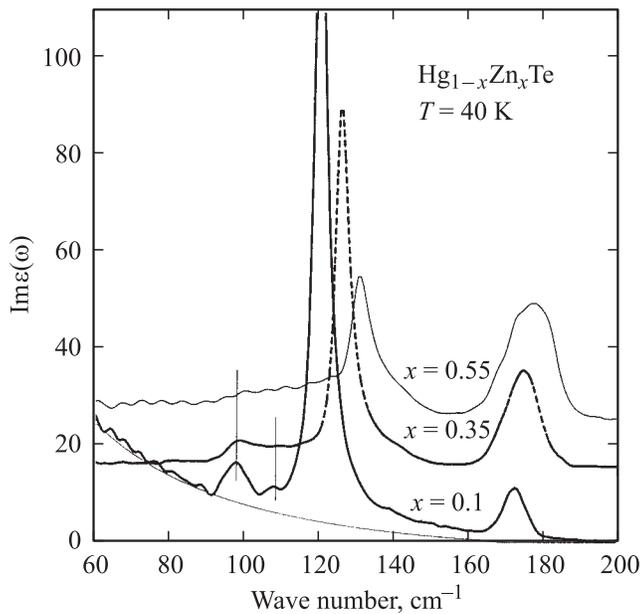


Рис. 1. Мнимая часть диэлектрической функции $\text{Im}\varepsilon(\omega)$ для сплава $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ с $x = 0.1, 0.35$ и 0.55 при $T = 40 \text{ K}$. Для ясности функции смещены относительно друг друга по оси ординат.

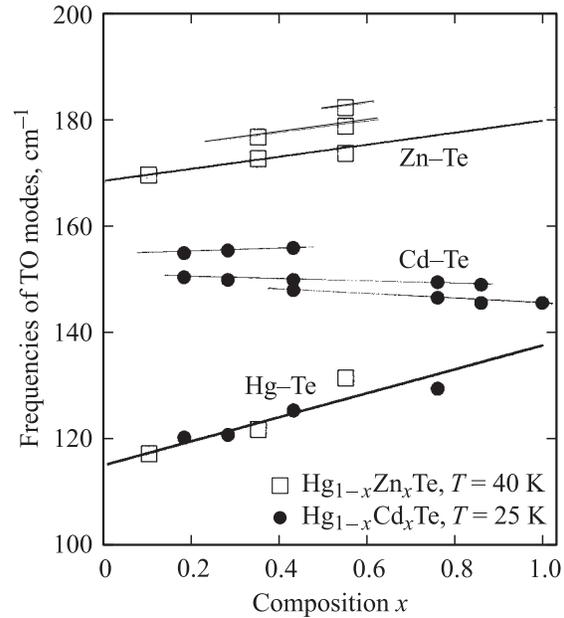


Рис. 2. Распределение основных ТО-мод решеточных колебаний по HgTe - и ZnTe -подобным колебаниям в сплавах $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ разных составов при $T = 40 \text{ K}$. Для сравнения показаны моды решеточных ТО-колебаний для системы сплавов $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ при $T = 25 \text{ K}$.

ных составов сплава x . Там же представлены значения частот мод HgTe - и CdTe -колебаний системы сплавов $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ при $T = 25 \text{ K}$ [6]. Видно, что для любого состава HgTe -подобные колебания представлены одной модой, а композиционные зависимости моды HgTe -колебания для обеих систем сплавов HgZnTe и HgCdTe практически совпадают. Таким образом, при образовании сплава потенциал ямы для колеблющегося атома Hg слабо зависит от того, каким атомом (Zn или Cd) проводится замещение в соседних кристаллических ячейках. Что касается ZnTe -подобных колебаний, они представлены несколькими модами, аналогично наблюдаемым ранее модам CdTe -колебаний системы HgCdTe [6]. Эта многомодовость объясняется в рамках квазимолекулярного приближения [12], согласно которому сплав (например, HgCdTe) любого состава образован пятью базисными ячейками $\text{Hg}(4-n)\text{Cd}(n)\text{Te}$ ($n = 0, 1, 2, 3, 4$) с четырьмя катионами в вершинах тетраэдра вокруг общего аниона Te . Тогда для CdTe -подобных колебаний возможны четыре варианта CdTe -связи с соответствующими вариациями их жесткости в зависимости от базисной ячейки. Ясно, что для любого состава сплава не все варианты будут проявляться.

При исследовании свойств решеточных колебаний сплавов системы HgCdTe , особенно при низкотемпературных измерениях, многими авторами отмечалось наличие моды 137 cm^{-1} , природа которой однозначно не установлена. Авторы [13] придерживаются мнения, что эта особенность является модой CdTe -колебания упорядоченной фазы $\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$, возникшей из-за силь-

ной корреляции в катионном распределении в сплавах, образованных бинарными компонентами с очень близкими длинами связи (для $HgTe$ и $CdTe$ они равны 2.798 и 2.806 Å соответственно). При анализе спектров решеточного отражения сплавов $HgZnTe$ моды, аналогичной моде 137 cm^{-1} , обнаружено не было, что является дополнительным подтверждением справедливости мнения авторов [13]. $HgTe$ и $ZnTe$ по длинам связи сильно различаются, и для сплава с такими компонентами существование упорядоченной фазы типа $Hg_{0.5}Zn_{0.5}Te$ невозможно.

2. Сравнительный анализ данных решеточного ИК-отражения в области „дефектных“ мод

На рис. 3 показан спектр решеточного отражения $R(\omega)$ сплава $Hg_{0.9}Zn_{0.1}Te$ для спектральной области $50\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ при $T = 100\text{ K}$. Помимо основных мод на низкочастотном крыле пика, соответствующего $HgTe$ -подобному колебанию, в окрестности 100 cm^{-1} четко прослеживается дополнительная структура колебательных мод. Более удобно эту структуру и ее температурную зависимость изучать через диэлектрическую функцию сплава $Im\ \varepsilon(\omega)$ после интегрального преобразования Крамерса–Кронига спектра решеточного отражения. Функция $Im\ \varepsilon(\omega)$ сплава $Hg_{0.9}Zn_{0.1}Te$ для температурного интервала $40\text{--}300\text{ K}$ представлена на рис. 4, а параметры решеточных осцилляторов для дополнительных мод, полученные моделированием функции $Im\ \varepsilon(\omega)$ совокупностью лоренцевых контуров, — в таблице. Из рисунка видно, что при наименьшей температуре (в нашем случае 40 K) дефектная структура решеточных колебаний характеризуется одной достаточно сильной модой 98 cm^{-1} с силой осциллятора $S = 0.55$. При повышении температуры до 60 K активируется еще одна мода 108 cm^{-1} со сравнимой силой осциллятора. Подобная картина наблюдается и для состава $x = 0.35$, но с меньшими силами осциллятора ~ 0.3 . Следует отметить особенность в температурном поведении дефектных мод для $Hg_{1-x}Zn_xTe$: при повышении температуры силы мод мало изменяются. В спектре решеточных колебаний $HgTe$, который для сплава $Hg_{0.9}Zn_{0.1}Te$ является матрицей, присутствует низкочастотная мода 105 cm^{-1} , но

„Дефектные“ моды решеточных колебаний в $Hg_{1-x}Zn_xTe$ ($x = 0.1$) при температурах $40\text{--}300\text{ K}$

T, K	Ω_1, cm^{-1}	Ω_2, cm^{-1}	Ω_3, cm^{-1}
40	98 ($S = 0.55$)	—	—
60	97 ($S = 0.5$)	108 ($S = 0.3$)	—
100	95 ($S = 0.5$)	106 ($S = 0.5$)	—
140	94.5 ($S = 0.5$)	104 ($S = 0.55$)	109 ($S = 0.2$)
200	94 ($S = 0.4$)	101 ($S = 0.55$)	108 ($S = 0.3$)
300	93 ($S = 0.55$)	99 ($S = 0.45$)	107 ($S = 0.15$)

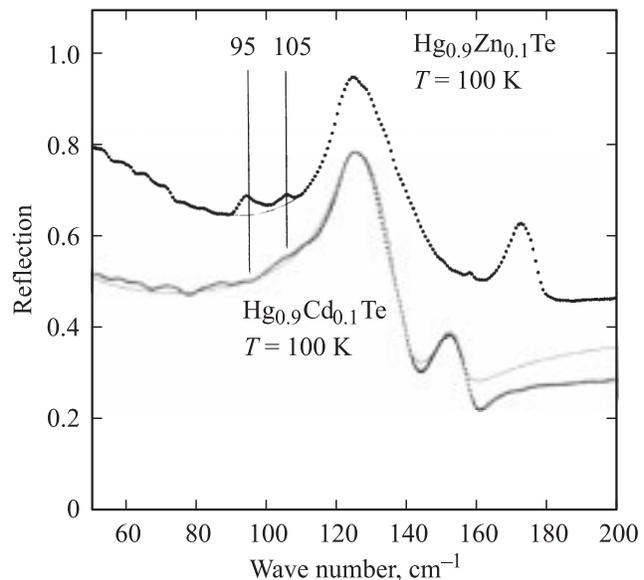


Рис. 3. Спектры решеточного отражения $R(\omega)$ для сплавов $Hg_{0.9}Zn_{0.1}Te$ и $Hg_{0.9}Cd_{0.1}Te$ при $T = 100\text{ K}$.

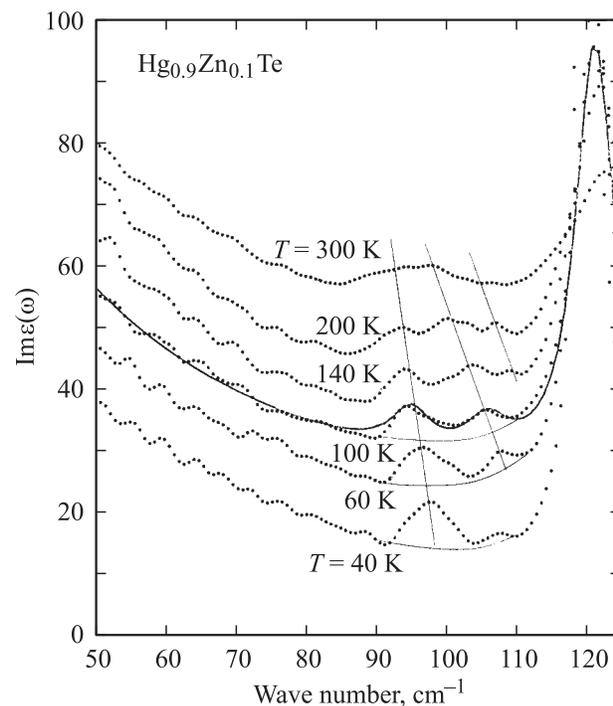


Рис. 4. Мнимая часть диэлектрической функции $Im\ \varepsilon(\omega)$ для сплава $Hg_{1-x}Zn_xTe$ с $x = 0.1$ в области низкочастотных оптических колебаний (ниже частоты основной моды $HgTe$) при $T = 40\text{--}300\text{ K}$. Кривые последовательно смещены снизу вверх относительно друг друга по оси ординат.

ее сила осциллятора сильно изменяется от ~ 0 при гелиевых температурах до 2.5 при $T = 300\text{ K}$ [14].

Отличается от матрицы $HgTe$ и от сплава $Hg_{0.9}Zn_{0.1}Te$ температурная зависимость параметров дефектных мод в сплавах $Hg_{1-x}Cd_xTe$. На рис. 3 вместе со спектром

$R(\omega)$ сплава $\text{Hg}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ при $T = 100$ К для сравнения показан спектр $R(\omega)$ сплава $\text{Hg}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Te}$ при $T = 100$ К. С точностью до уровня спектральных шумов в спектре не видно проявления дефектных мод. Они проявляются, и достаточно сильно, только при повышенных температурах. На рис. 5 представлено изменение диэлектрической функции $\text{Im}\varepsilon(\omega)$ сплава $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ с температурой от 100 до 300 К. Сначала проявляется мода 105 cm^{-1} , затем с повышением температуры добавляется мода 112 cm^{-1} . Но в отличие от сплава $\text{Hg}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ силы осцилляторов этих мод сильно увеличиваются с ростом температуры. Аналогичная картина, наблюдаемая в HgTe для аномальной моды Hg-Te -колебаний с частотой 105 cm^{-1} , объясняется возможностью внецентровых решеточных колебаний для атома Hg в модели асимметричного двоямного потенциала [15]. Температурная зависимость силы осциллятора для аномальной моды 105 cm^{-1} аппроксимируется выражением $S_{\text{HgTe}} = 2.7 \exp(-U/kT)$, где $U = 5\text{ meV}$ — энергия термической активации для перехода атома Hg из более глубокой ямы двоямного потенциала в мелкую. В сплавах $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ и $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, обогащенных HgTe , локальное окружение атома Hg изменяется (во второй координационной сфере часть атомов Hg замещается атомами Zn или Cd). Соответственно и аномальная мода 105 cm^{-1} (для HgTe) в сплавах должна расщепляться в зависимости от локального окружения, что и наблюдаем на рис. 4 и 5.

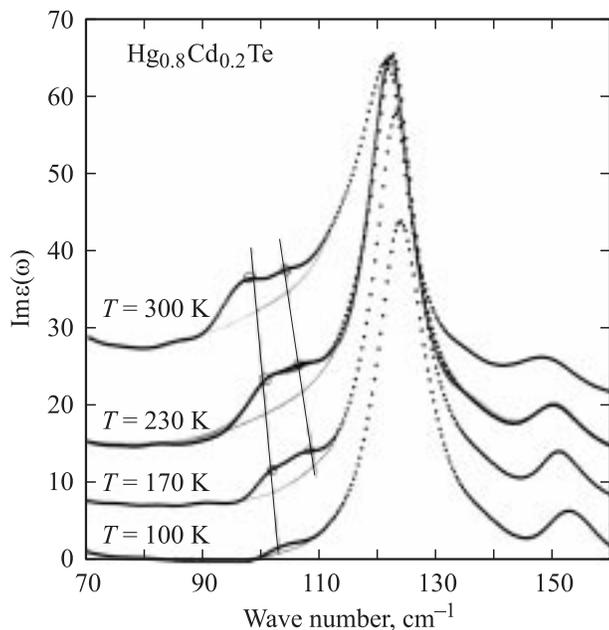


Рис. 5. Мнимая часть диэлектрической функции $\text{Im}\varepsilon(\omega)$ для сплава $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ с $x = 0.2$ в области низкочастотных оптических колебаний при $T = 100, 170, 230$ и 300 К. Кривые последовательно смещены снизу вверх относительно друг друга по оси ординат. Справа от сильной моды Hg-Te -колебаний наблюдаются моды CdTe -подобных колебаний.

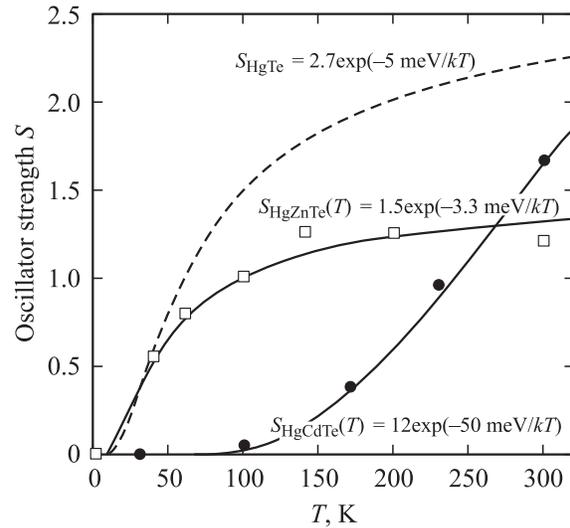


Рис. 6. Распределение сил осцилляторов „дефектных“ решеточных мод колебаний по температуре для сплавов $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 0.1$) и $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.2$). Полученные из дисперсионного анализа значения сил осцилляторов аппроксимируются кривыми $S_{\text{HgZnTe}} = 1.5 \exp(-3.3\text{ meV}/kT)$ и $S_{\text{HgCdTe}} = 12 \exp(-50\text{ meV}/kT)$ соответственно. Также приводится кривая распределения сил осцилляторов для HgTe [15].

На рис. 6 представлены значения сил осцилляторов дефектных мод для сплавов $\text{Hg}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ и $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ при различных температурах. Представленные значения сил осциллятора — это суммарные значения по двум-трем расщепленным дефектным модам для данного состава сплава. Эти экспериментальные точки хорошо аппроксимируются кривыми функций, аналогичных приводимому выше выражению для HgTe , с энергиями термической активации 3.3 и 50 meV для сплавов $\text{Hg}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ и $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ соответственно. Для сплава $\text{Hg}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}$ энергия термической активации почти такая же, как и для состава $x = 0.1$, она равна 3.0 meV. Для разных составов силы осцилляторов разные. Для HgTe энергия активации равна 5 meV, и в рамках модели двоямного потенциала для атома Hg это означает, что легирование и внедрение Cd в HgTe приводит к значительному блокированию перемещения атома Hg между ямами атомного потенциала, тогда как влияние легирования Zn — обратное.

3. Заключение

В недавно опубликованной работе [16] исследовались электрофизические и колебательные (оптические колебания решетки) свойства приборного материала $\text{Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.02}\text{Te}$. Добавление ZnTe приводит к упрочнению связей в твердом растворе, что положительно сказывается на стабильности рабочих характеристик ИК-приемников. На кривой диэлектрической функции $\text{Im}\varepsilon(\omega)$ этого сплава при $T = 78$ К на частоте

те $\sim 103 \text{ cm}^{-1}$ четко проявляется достаточно сильная „дефектная“ мода. В чистом сплаве (нелегированном) $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ наблюдение этой моды даже при 100 К затруднено. Напрашивается следующий вывод. При низких температурах Cd, внедренный в HgTe, блокирует смещение атома Hg из глубокой ямы асимметричного двукратного потенциала в более высокую яму (энергия термической активации 50 meV), и колебательная мода, соответствующая более высокой яме, не наблюдается. Незначительное добавление ZnTe к сплаву $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ снимает блокировку (энергия термической активации дефектной моды в $Hg_{0.9}Zn_{0.1}Te$ равна только 3.3 meV).

В обзорной статье [17] по исследованию динамики кристаллической решетки в узкозонном $HgCdMnTe$ авторы также утверждают, что кристаллическая структура этого четверного сплава является более стабилизированной, чем структура $HgCdTe$. И снова в диэлектрической функции $\text{Im} \varepsilon(\omega)$ четверных сплавов при гелиевой температуре (5 К) наблюдаются „дефектные“ моды 106 и 95 cm^{-1} , которые в тройном сплаве $HgCdTe$ при аналогичных условиях не наблюдаются.

Авторы упоминаемых работ рассматривают различные механизмы появления низкочастотных мод. Однако не исключено, что природа всех этих низкочастотных мод связана с аномальной модой решеточных Hg–Te-колебаний и локальным окружением Hg в твердых растворах на основе HgTe.

Список литературы

- [1] R. Triboulet. *J. Cryst. Growth* **86**, 79 (1988).
- [2] A. Sher, M.A. Berding, M. Shilfgarde, A. Chen. *Semicond. Sci. Technol.* **6**, 12 (1991).
- [3] M. Balkanski. *Narrow gap semiconductors: physics and application*. Springer, Heidelberg (1979). P. 67.
- [4] R. Dornhaus, G. Nimtz. *Narrow gap semiconductors (springer tracts in modern physics 98)*. Springer, Berlin (1983). P. 119.
- [5] J.H. Chu, S.C. Shen. *Semicond. Sci. Technol.* **8**, S 86 (1993).
- [6] S.P. Kozыrev, L.K. Vodopyanov, R. Triboulet. *Phys. Rev. B* **58**, 1374 (1998).
- [7] M.P. Volz, F.R. Szofran, S.L. Lehoczky, Ching-Hua Su. *Solid State Commun.* **75**, 943 (1990).
- [8] C.C. Wu, D.Y. Chu, C.Y. Sun, T.R. Yang. *Semicond. Sci. Technol.* **10**, 437 (1995).
- [9] L. Vodopyanov, I. Kucherenko, J. Polit, E. Sheregii, J. Cebulski, A. Kisiel, B.V. Robouch, E. Burattini, M. Piccinini, A. Marchelli, M. Cestelli Guidi, A. Nucara, R. Triboulet. *Phys. Stat. Sol. (c)* **1**, 2836 (2004).
- [10] R. Triboulet, A. Lasbley, B. Toulouse, R. Granger. *J. Cryst. Growth* **79**, 695 (1986).
- [11] A. Pollian, R. Le Toules, M. Balkanski. *Phys. Rev. B* **13**, 3558 (1976).
- [12] С.П. Козырев, В.Н. Пырков, Л.К. Водопьянов. *ФТТ* **34**, 3695 (1992).
- [13] С.П. Козырев, В.Н. Пырков, Л.К. Водопьянов. *ФТТ* **37**, 1293 (1995).

- [14] M. Grynberg, R. Le Toules, M. Balkanski. *Phys. Rev. B* **9**, 517 (1974).
- [15] С.П. Козырев. *ФТТ* **35**, 1729 (1993).
- [16] А.И. Белогорохов, А.А. Флоренцев, И.А. Белогорохов, Ф.В. Елютин. *ФТТ* **48**, 597 (2006).
- [17] G.G. Tarasov, Yu.I. Mazur, M.P. Lisitsa, S.R. Lavoric, A.S. Rakitin, J.W. Tomm, A.P. Lityinchuk. *Semicond. Sci. Technol.* **14**, 187 (1999).