

# Особенности перколяционной схемы перестройки колебательного спектра сплава с составом для Cd(TeSe) и (CdZn)Te с малой жесткостью связи

© С.П. Козырев<sup>¶</sup>

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

(Получена 11 ноября 2014 г. Принята к печати 22 декабря 2014 г.)

Представлена интерпретация спектров решеточных колебаний смешанных II-VI кристаллов Cd(Te,Se) и (Cd,Zn)Te в рамках перколяционной схемы (1-связь → 2-моды) перестройки колебательного спектра сплава с составом. Для двухмодовых систем сплавов более высокочастотная мода расщепляется на две. Для сплава Cd(Te,Se) CdSe-подобные колебания характеризуются перколяционным дуплетом с расщеплением  $\delta \approx 8 \text{ см}^{-1}$ , для сплава (Cd,Zn)Te ZnTe-подобные колебания — дуплетом с расщеплением  $\delta \approx 4 \text{ см}^{-1}$ . Для этих II-VI сплавов с малой жесткостью связи распределения сил осцилляторов между модами перколяционного дуплета отличаются от модельного представления, изначально предложенного для халькогенидов (Zn,Be)VI с большим контрастом в жесткости связи бинарных компонент сплава.

## 1. Введение

Перколяционная схема (1-связь → 2-моды) перестройки спектра решеточных колебаний сплава (твердого раствора) с составом, основанная на теории перколяции (the percolation site theory) [1], впервые была предложена Pagès et al. [2] для интерпретации спектров комбинационного рассеяния света (КРС) сплавов халькогенидов (Zn,Be)VI. Замещение атомов Zn атомами Be с малым ковалентным радиусом приводит к уменьшению длины связи (до 9%) и увеличению ее жесткости. Несмотря на значительное топологическое разупорядочение, вызванное таким замещением, кристаллы (Zn,Be)VI высокого качества могут быть выращены во всем интервале составов. Идея перколяционной схемы заключается в том, что топологическое разупорядочение приводит к композитному характеру твердого раствора (Zn,Be)VI из жестких (обогащенных Be) и мягких (обогащенных Zn) областей. Для жесткой связи Be-VI локальное окружение в этих двух областях сплава разное, разные силовые константы связи и соответственно частоты собственных колебаний. Для пары BeVI-подобных колебаний величина расщепления перколяционного дуплета составляет  $\delta_{\text{BeSe}} \approx 50 \text{ см}^{-1}$  в (ZnBe)Se и  $\delta_{\text{BeTe}} \approx 40 \text{ см}^{-1}$  в (ZnBe)Te. В последующей работе [3] Pagès et al. рассматривают упрощенный вариант перколяционной схемы перестройки колебательного спектра сплава с составом для мягких связей в сплаве, допуская универсальный характер предлагаемой ими перколяционной схемы. При этом силовые аспекты колебательных мод перколяционного дуплета для сплавов халькогенидов (Zn,Be)VI с большим контрастом в жесткости связи остаются такими же и для сплавов  $A_{1-x}B_xC$  с мягкими связями. Силы осцилляторов мод колебаний перколяционного дуплета  $\sim [x^2]$  и  $[x(1-x)]$  (суммарная сила осциллятора  $\sim [x]$ ), что справедливо для сплавов с большим контрастом в

жесткости связи, но вызывает сомнение для сплавов с мягкими связями и соответственно с малым контрастом в жесткости. Такими сплавами с малой жесткостью связи являются типичные полупроводниковые сплавы семейства II-VI с ионно-ковалентной связью и степенью ионности, граничной для структур цинковой обманки (ZB) с тетраэдрической координацией и каменной соли с 6-й координацией. Халькогениды (Zn,Be)VI являются исключением.

В предыдущей статье [4] нами рассматривалась перколяционная схема (1-связь → 2-моды) перестройки спектра решеточных колебаний сплава  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  с составом. Рассматриваемый ранее одномодовым (из КРС измерений), спектр решеточных колебаний сплава  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ , полученный из измерений ИК отражения в области решеточных колебаний [5], характеризуется двумя сильными, четко разделенными модами ZnSe- и CdSe-подобных колебаний и дополнительной слабой модой неизвестной природы. В перколяционной схеме перестройки колебательного спектра сплава дополнительная мода является следствием проявления композитного состава сплава (твердого раствора), образующегося в результате естественных флуктуаций в составе сплава на локальном уровне. Дополнительная мода является одной из перколяционного дуплета мод ZnSe-подобных колебаний с расщеплением  $\delta_{\text{ZnSe}} \approx 15 \text{ см}^{-1}$ , значительно меньшим  $\delta_{\text{BeSe}} \approx 50 \text{ см}^{-1}$  для (ZnBe)Se. Для другого сплава из семейства II-VI  $ZnSe_{1-x}Te$ , спектр решеточных колебаний которого аналогичен спектру сплава  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ , расщепление перколяционного дуплета мод ZnSe-подобных колебаний составляет всего  $\delta_{\text{ZnSe}} \approx 8 \text{ см}^{-1}$  [6], что является следствием малого контраста в жесткости мягких связей бинарных компонент сплава.

В настоящей работе мы рассмотрели возможность применения перколяционной модели смешанного кристалла  $A_{1-x}B_xC$  как композитной среды, образованной двумя сосуществующими AC- и BC-подобными (обогач-

<sup>¶</sup> E-mail: skozyrev@sci.lebedev.ru

шенными) областями, для интерпретации перестройки спектра решеточных колебаний смешанного кристалла с составом для других II-VI полупроводниковых сплавов  $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$  и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  с малым контрастом в жесткости связей. Для этих сплавов, как и для  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  [4], силовые аспекты расщепленных мод (мод перколяционного дуплета), установленные перколяционной схемой [2] перестройки колебательного спектра сплава с составом  $x$ , не выполняются. Силы осциллятора мод колебаний перколяционного дуплета с изменением состава сплава  $x$  не следуют пропорциональности  $[x^2]$  и  $[x(1-x)]$ .

## 2. Анализ низкотемпературных спектров решеточных колебаний сплавов $\text{Cd}(\text{Te}, \text{Se})$ и $(\text{Cd}, \text{Zn})\text{Te}$

В отличие от ранее рассмотренных сплавов  $(\text{ZnCd})\text{Se}$  и  $\text{Zn}(\text{SeTe})$ , полупроводниковые сплавы II-VI  $\text{Cd}(\text{Te}, \text{Se})$  и  $(\text{Cd}, \text{Zn})\text{Te}$  всегда считались двухмодовыми. Ранние измерения ИК спектра отражения сплава  $\text{Cd}(\text{Te}, \text{Se})$  в области решеточных колебаний при 300 К [7,8] выявили наличие двух основных фононных пиков, соответствующих двухмодовому типу сплава с  $\text{CdTe}$ - и  $\text{CdSe}$ -подобными колебаниями для всех составов сплава. Позже Perkowicz et al. [9] обратили внимание на многомодовость спектра решеточных колебаний  $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$  ( $x = 0.05-0.35$ ) — при 82 К в спектре четко проявляется третья мода. Анализ данных проводился авторами [9] с использованием  $\text{VB}^*$ кластерной модели, которую предложили Verluer and Barker [10] для анализа спектра решеточных колебаний сплава  $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ . На рис. 1 представлена диэлектрическая функция  $\text{Im}\epsilon(\omega)$  сплава  $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.35$ ), восстановленная нами преобразованием Крамерса–Кронига из спектра отражения сплава  $R(\omega)$  при 82 К [9]. Наблюдаемые пики на частотах  $\sim 150$  и  $\sim 180 \text{ см}^{-1}$  соответствуют  $\text{CdTe}$ - и  $\text{CdSe}$ -подобным колебаниям. Видно, что пик в области  $\text{CdSe}$ -подобных колебаний для составов  $x = 0.15$  и  $0.35$  расщепляется на две колебательные моды, а сплав в целом является двухмодовым с дополнительной отщепленной слабой модой. Отщепленной модой потому, что при  $x \rightarrow 0$  в пределе концентраций примесных атомов  $\text{CdTe}:\text{Se}$  (на рис. 1 уже при  $x = 0.05$ ) моды на  $174$  и  $182 \text{ см}^{-1}$  сглапываются в одну моду.

Сплав  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  с первых публикаций [11,12] рассматривался двухмодовым, но в работе [13] при интерпретации ИК спектров решеточного отражения объемного  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ( $x = 0.05-1$ ) при 20 К авторы усомнились в подобном утверждении. Они не смогли совместить экспериментальные спектры отражения с расчетными спектрами, используя двухосцилляторную модель диэлектрической функции. Аномальный характер фононных мод в  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  авторы [13] связывали с проявлением кластерного эффекта, который ранее наблюдали и интерпретировали Verluer and Barker [10] для сплава

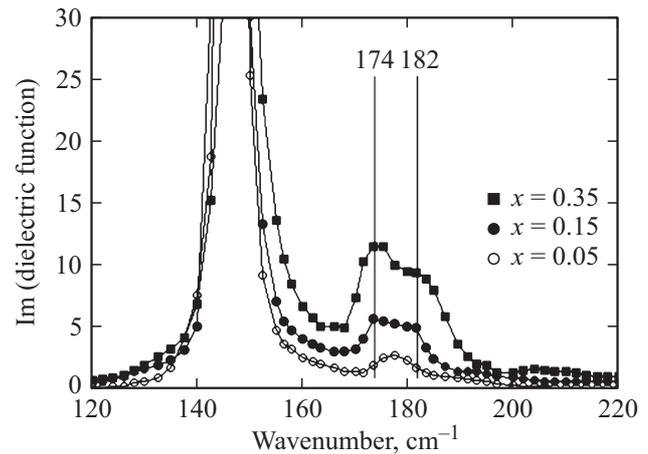
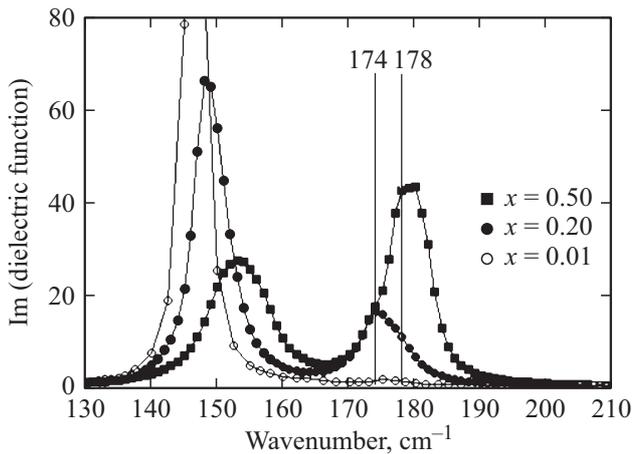


Рис. 1. Мнимая часть диэлектрической функции  $\text{Im}\epsilon(\omega)$  сплава  $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.35$ ), восстановленная преобразованием Крамерса–Кронига из спектра отражения сплава  $R(\omega)$  при  $T = 82 \text{ К}$  [9]. Пик на частоте  $150 \text{ см}^{-1}$  соответствует моде  $\text{CdTe}$ -подобных колебаний, а особенность в области  $180 \text{ см}^{-1}$  — расщепленным модам  $\text{CdSe}$ -подобных колебаний.

$\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ .  $\text{VB}^*$ кластерная модель для интерпретации спектра решеточных колебаний в  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  использовалась нами в [14]. Преобразованием Крамерса–Кронига из спектра отражения  $R(\omega)$  восстанавливалась диэлектрическая функция  $\epsilon(\omega) = \text{Re}\epsilon(\omega) + i\text{Im}\epsilon(\omega)$ , с последующим разложением функции  $\text{Im}\epsilon(\omega)$  на лорентцовые контуры решеточных осцилляторов. Значения частот осцилляторов распределяются по четырем модам  $\text{CdTe}$  колебаний и четырем модам  $\text{ZnTe}$  колебаний в соответствии с модельной структурой сплава, образованной базисными ячейками  $\text{Cd}(4-n)\text{Zn}(n)\text{Te}$  ( $n = 0, 1, 2, 3, 4$ ) из катионов  $\text{Cd}$  и  $\text{Zn}$ , тетраэдрически расположенных вокруг общего аниона  $\text{Te}$ . Анализ сил осцилляторов рассмотренных мод решеточных колебаний не выявил кластерного эффекта, связанного с отклонением от случайного распределения атомов  $\text{Cd}$  и  $\text{Zn}$  по катионной подрешетке сплава  $(\text{Cd}, \text{Zn})\text{Te}$ . Исходя из предполагаемого подобия спектров решеточных колебаний сплавов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  и  $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$  (по отношению к матрице  $\text{CdTe}$  частоты локальных колебаний  $\text{Zn}$  и  $\text{Se}$  должны быть близкими) низкотемпературные спектры отражения для сплава  $(\text{Cd}, \text{Zn})\text{Te}$  были пересмотрены. На рис. 2 представлена диэлектрическая функция  $\text{Im}\epsilon(\omega)$  сплава  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ( $x = 0.01, 0.20, 0.50$ ), восстановленная преобразованием Крамерса–Кронига из спектра отражения сплава  $R(\omega)$  при 20 К [13]. Помимо двух основных мод  $\text{CdTe}$ - и  $\text{ZnTe}$ -подобных колебаний разрешается и третья более высокочастотная мода, как и в сплаве  $\text{Cd}(\text{Te}, \text{Se})$ . Для сплава с  $x = 0.20$  с использованием дисперсионного анализа в области  $\text{ZnTe}$ -подобных колебаний разрешаются моды колебаний с частотами  $174$  и  $178 \text{ см}^{-1}$ . Разделение колебательных мод составляет



**Рис. 2.** Мнимая часть диэлектрической функции  $\text{Im}\epsilon(\omega)$  сплава  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ( $x = 0.01, 0.20, 0.50$ ), восстановленная преобразованием Крамерса–Кронига из спектра отражения сплава  $R(\omega)$  при  $T = 20\text{ K}$  [13]. Пик в области  $150\text{ cm}^{-1}$  соответствует моде CdTe-подобных колебаний, а более высокочастотный пик для  $x = 0.20$  расщепляется на моды с частотами  $174$  и  $178\text{ cm}^{-1}$  ZnTe-подобных колебаний.

всего  $4\text{ cm}^{-1}$ . При комнатной температуре такое разделение мод неразрешимо.

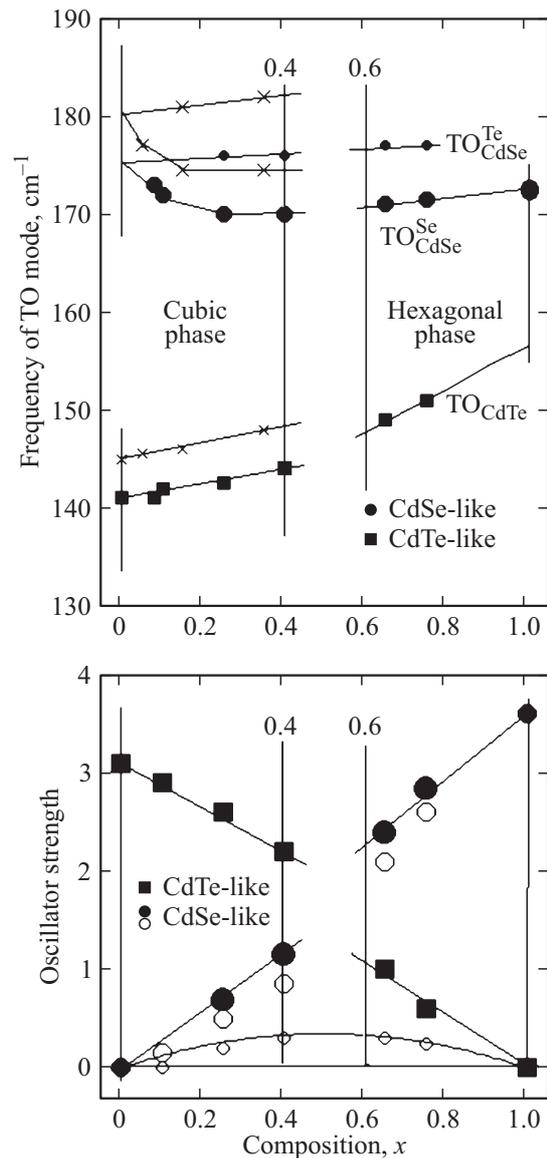
Дисперсионный анализ полученной из  $R(\omega)$  диэлектрической функции  $\epsilon(\omega)$  проводился ее моделированием в классической аддитивной форме:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{S_j \omega_{ij}^2}{\omega_{ij}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j}. \quad (1)$$

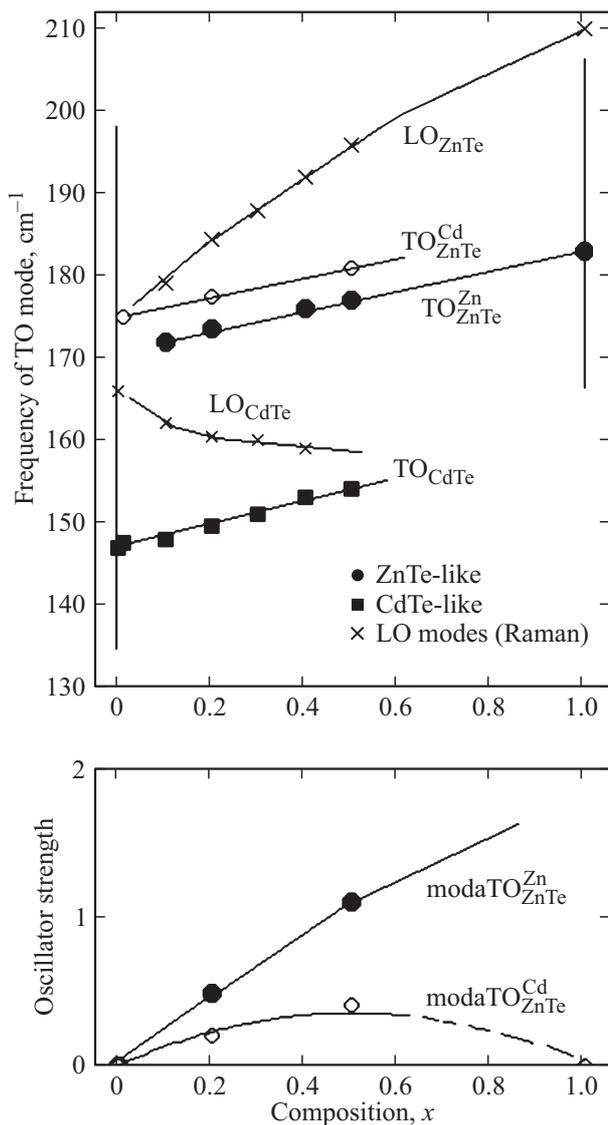
Варьируются частота  $j$ -й решеточной ТО моды  $\omega_{ij}$ , ее сила осциллятора  $S_j$  и параметр затухания  $\gamma_j$ . Результаты дисперсионного анализа (частоты колебательных мод и их силы осциллятора) представлены на рис. 3 для сплава  $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$  и на рис. 4 для сплава  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ .

Сплав  $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$  для составов  $x < 0.4$  кристаллизуется в структуре цинковой обманки (ZB), а для  $x > 0.6$  — в структуре вюрцита (W) [15]. Данные низкотемпературных измерений  $R(\omega)$  в работе [9] были ограничены составами сплава с кубической структурой ZB. Зависимость частот мод решеточных колебаний для этих составов при  $T = 82\text{ K}$  на рис. 3 представлена крестиками. Поскольку величина расщепления высокочастотной моды достаточно большая и составляет  $\approx 8\text{ cm}^{-1}$ , были заново пересмотрены ИК спектры решеточного отражения сплава  $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$  при  $T = 300\text{ K}$  для всего интервала составов  $0 < x < 1$  [7]. Из диэлектрической функции  $\epsilon(\omega)$ , восстановленной из  $R(\omega)$  преобразованием Крамерса–Кронига, и ее представления в форме (1) получены характеристики решеточных осцилляторов для всего интервала составов (рис. 3). Низкочастотная мода  $\text{TO}_{\text{CdTe}}$  в области CdTe-подобных колебаний — одинарная, а в области CdSe-подобных колебаний наблюдаются две моды, разделенные на  $\approx 8\text{ cm}^{-1}$  и сходящиеся при  $x \rightarrow 0$  в пределе

концентраций примесных атомов CdTe:Se. Концентрационные зависимости частот всех трех мод являются практически непрерывными во всем интервале составов  $0 < x < 1$ , несмотря на наличие области фазового перехода  $0.4 < x < 0.6$  [15] кристаллической структуры сплава из кубической ZB в гексагональную W. В ранних работах [7,8] наличие фазового перехода не отмеча-



**Рис. 3.** Распределения частот ТО мод решеточных колебаний на CdTe- и CdSe-подобные колебания и сил осцилляторов ТО мод в сплаве  $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$  разных составов при температурах  $82\text{ K}$  (показано крестиками) и  $300\text{ K}$  (темными символами). Метки  $x = 0.4$  и  $0.6$  соответствуют разделу кубической и гексагональной фаз в сплаве  $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ , составы  $x = 0.4-0.6$  — область смешанных фаз [15]. Распределения сил осцилляторов двух расщепленных мод CdSe-подобных колебаний показаны незатухающими символами, а общее распределение для CdSe-подобных колебаний — темными символами. В области фазового перехода ( $x = 0.4-0.6$ ) в распределениях сил осцилляторов наблюдается скачок.



**Рис. 4.** Распределения частот TO и LO мод решеточных колебаний на ZnTe- и CdTe-подобные колебания и сил осцилляторов TO мод в сплаве  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  для составов  $0 \leq x \leq 0.5$  при температуре 20 К.

лось. На рис. 3 моды LO колебаний не показаны; они в отличие от сплава  $\text{Zn}(\text{Te}, \text{Se})$  хорошо разрешаются для CdTe- и CdSe-подобных колебаний, типичных для двухмодовых систем. Хотя кристаллические структуры сплавов  $\text{Zn}(\text{Te}, \text{Se})$  и  $\text{Cd}(\text{Te}, \text{Se})$  подобны, в спектрах КРС сплава  $\text{Zn}(\text{Te}, \text{Se})$  наблюдается [6] одна сильная LO мода, слабо изменяющаяся с составом сплава, что и послужило причиной изначально рассматривать систему решеточных колебаний сплава  $\text{Zn}(\text{Te}, \text{Se})$  одномодовой.

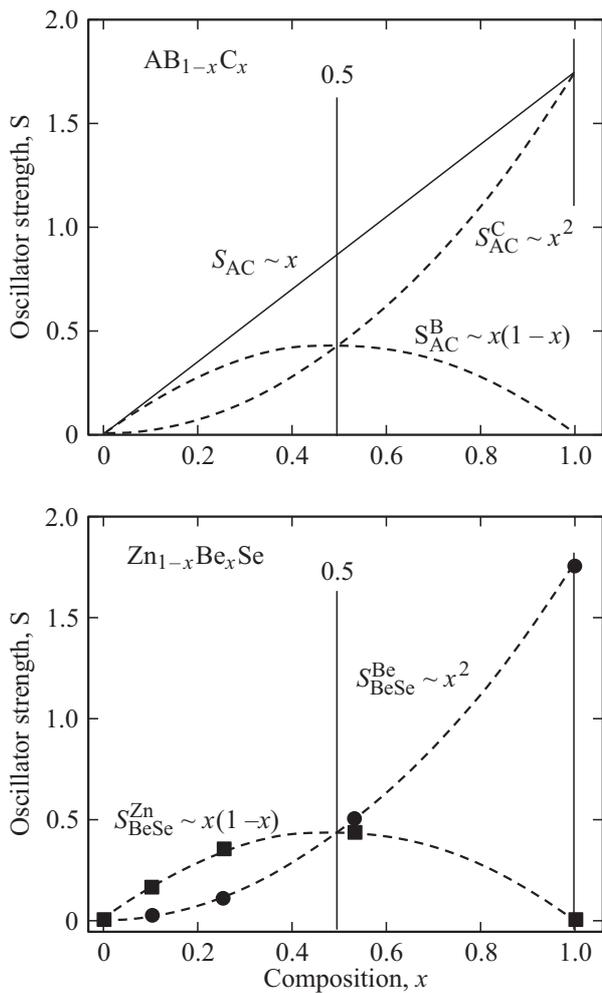
При анализе концентрационной зависимости сил осцилляторов наблюдаемых мод колебаний (рис. 3) фазовый переход четко проявляется в разрыве непрерывного изменения сил осциллятора мод с составом сплава. Сила осциллятора CdTe-подобных колебаний заметно уменьшается при фазовом переходе от ZB к W, сила

осциллятора CdSe-подобных колебаний увеличивается на ту же величину. На рис. 3 распределения сил осцилляторов двух расщепленных мод CdSe-подобных колебаний показаны незатусшеванными символами, а общее для CdSe-подобных колебаний распределение — темным символом. Суммарное значение сил осцилляторов для мод CdTe- и CdSe-подобных колебаний мало изменяется с изменением состава сплава, что является основанием считать сплав  $\text{Cd}(\text{Te}, \text{Se})$  двухмодовым.

Для сплава  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  при  $T = 20$  К полный анализ характеристик решеточных осцилляторов ограничился тремя составами с  $x = 0.01, 0.20, 0.50$ , но на рис. 4 также показаны решеточные моды для всего интервала составов  $0 \leq x \leq 0.5$  (при  $T = 20$  К), представленные в работе [13] в двухмодовом приближении. LO моды CdTe- и ZnTe-подобных колебаний хорошо разрешаются, чего не наблюдается в подобном сплаве  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$  [4], в котором в спектрах КРС проявляется одна сильная LO мода, почти неизменяющаяся с составом во всем интервале составов. Разделение TO мод в области ZnTe-подобных колебаний очень небольшое,  $\delta_{\text{ZnTe}} \approx 4 \text{ cm}^{-1}$ . Для сплава  $(\text{Cd}, \text{Zn})\text{Se}$  разделение TO мод в области ZnSe-подобных колебаний намного больше,  $\delta_{\text{ZnSe}} \approx 15 \text{ cm}^{-1}$ . Обсуждение этих результатов будет представлено далее.

### 3. Перколяционная схема перестройки колебательного спектра сплавов Cd(Te, Se) и (Cd, Zn)Te

Чтобы выявить принципиальные особенности перколяционной схемы перестройки колебательного спектра сплава с составом, Pagès et al. в одной из последних работ [16] обсуждали феноменологические модели смешанных кристаллов  $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$  со структурой ZB (или с близкой к ZB структурой W), используемые для анализа перестройки колебательного спектра сплава с составом. В модели изозамещений MREI [17] (1-связь  $\rightarrow$  1-мода) все подобные связи (A-B или A-C) рассматриваются эквивалентными для данного состава  $x$ . Атомные пары с такими связями погружены в один и тот же континуум, свойства которого локально усреднены в зависимости от  $x$  в соответствии с приближением виртуального кристалла (VCA). В VB'-кластерной модели [10] (1-связь  $\rightarrow$  4-моды) силовые константы подобных связей (A-B или A-C) зависят от ближайшего окружения в базисной ячейке  $\text{AB}(4-n)\text{C}(n)$  ( $n = 0, 1, 2, 3, 4$ ), образованной анионами B и C, тетраэдрически расположенными вокруг общего катиона A, т.е. от анионного состава первой координационной сферы вокруг общего катиона. Вместо двух типов подобных связей (A-B и A-C) в модели MREI, погруженных в континуум типа VCA, в VB'-кластерной модели в тот же континуум погружены пять подобных базисных ячеек с  $n = 0-4$ . Эта модель является приближением молекулярного типа, в ней учитываются некоторые локальные аспекты. VB'-кластерная модель расщепляет каждую TO моду (в модели MREI)



**Рис. 5.** Распределения сил осцилляторов ТО мод перколяционной пары АС-подобных колебаний в зависимости от состава  $x$  сплава  $AB_{1-x}C_x$  в соответствии с перколяционной схемой [16] перестройки спектра решеточных колебаний сплава с составом и распределения сил осцилляторов ТО мод перколяционной пары ВеСе-подобных колебаний для сплава  $Zn_{1-x}Be_xSe$  [18].

на четыре подмоды, которые в эксперименте не могут все сразу проявляться из-за разной интенсивности.

В перколяционной схеме (1-связь  $\rightarrow$  2-моды) смешанный кристалл  $AB_{1-x}C_x$  рассматривается как композитная среда, образованная двумя сосуществующими АВ- и АС-подобными областями, возникшими из естественных флуктуаций состава сплава. Эти области можно представить как две переплетающиеся древовидные сетки атомов, связанные через общую А-катионную подрешетку, но со слегка различными собственными частотами. Наличие в сплаве двух АВ- и АС-подобных областей приводит к различию длин аналогичных (А-В или А-С) связей в этих областях из-за различной степени локальных искажений связи и соответственно к различию жесткости и частоты колебаний (1-связь  $\rightarrow$  2-моды). Для АС-подобных колебаний смешанного кристалла  $AB_{1-x}C_x$  в АВ-подобной матрице и в АС-подобной области соответ-

ствующие моды  $TO_{AC}^B$  и  $TO_{AC}^C$  образуют перколяционный дуплет с величиной расщепления  $\delta_{AC}$ , определяемой контрастом в жесткости связей компонентов сплава (кристаллов АВ и АС). Расщепление для колебаний атомных пар с более жесткой связью — наибольшее. Причем авторы придерживаются основного правила, что короткая связь, например А-С, будет еще короче, если ее рассматривать в матричном АВ-подобном окружении, с конечным результатом более высокой частоты  $TO_{AC}^B$  колебаний по сравнению с другой модой  $TO_{AC}^C$  перколяционного дуплета АС-подобных колебаний в собственном АС-подобном окружении. Интенсивности мод (силы осциллятора  $S$ ) перколяционного дуплета АС-подобных колебаний в сплаве  $AB_{1-x}C_x$  пропорциональны  $x(1-x)$  для более жесткой моды  $TO_{AC}^B$  и  $(x)^2$  — для другой моды  $TO_{AC}^C$  с суммарной интенсивностью колебаний дуплета АС-подобных колебаний  $\sim x$  (рис. 5). При малых  $x$  более жесткая мода  $TO_{AC}^B$  является более интенсивной, чем другая мода перколяционного дуплета. И только вблизи состава  $x \approx 0.5$  две подобные моды из того же дуплета характеризуются равными интенсивностями, а мода, доминирующая на одном конце состава сплава, становится минорной на другом конце. Именно такое распределение интенсивностей, по утверждению авторов [18], они наблюдали для перколяционных дуплетов ВеСе- и ВеТе-подобных колебаний в сплавах  $(ZnBe)Se$  и  $(ZnBe)Te$  с очень большим контрастом в жесткости связей ( $\delta \approx 50$  и  $40 \text{ cm}^{-1}$  соответственно). На рис. 5 показаны экспериментальные значения сил осциллятора мод перколяционного дуплета ВеСе-подобных колебаний для объемных кристаллов  $Zn_{1-x}Be_xSe$  [18] и их аппроксимация кривыми  $S_{BeSe}^{Zn} = S_{BeSe}^0 x(1-x)$  и  $S_{BeSe}^{Be} = S_{BeSe}^0 x^2$ , где  $S_{BeSe}^0$  — сила осциллятора моды решеточных колебаний чистого кристалла ВеСе. И в последующих работах [16 с соответствующими ссылками] для интерпретации спектров решеточных колебаний в „аномальных“ (с числом решеточных мод более двух) III-V сплавах  $InGaAs$ ,  $InGaP$ ,  $GaAsP$  перколяционная схема рассматривалась авторами как универсальная и везде принималось распределение сил осцилляторов колебательных мод в перколяционном дуплете для разных составов сплава в соотношении  $x(1-x)$  к  $(x)^2$ . Представленные далее интерпретация спектров решеточных колебаний и оценка сил осцилляторов мод решеточных колебаний для полупроводниковых сплавов II-VI с малым контрастом в жесткости связей указывают, что изложенные выше силовые аспекты мод перколяционного дуплета не выполняются.

Для интерпретации представленного на рис. 3 распределения частот решеточных колебаний сплава  $Cd(Te, Se)$  мы рассмотрели 3-осцилляторную  $[1(Cd-Te), 2(Cd-Se)]$  версию перколяционной схемы с одиночной полосой  $TO_{CdTe}$  колебаний, расположенной ниже полосы  $CdSe$ -подобных колебаний с хорошо разрешенным расщеплением ее на  $TO_{CdSe}^Se$  и  $TO_{CdSe}^{Te}$  моды. Картина распределения частот решеточных колебаний полностью аналогична распределению частот для сплава  $Zn(Te, Se)$ ,

рассмотренного в [6] в рамках перколяционной схемы [1(Zn-Te), 2(Zn-Se)], и даже расщепления перколяционных дуплетов  $\delta_{CdSe} \approx \delta_{ZnSe} \approx 8 \text{ см}^{-1}$  совпадают. Разница спектральных характеристик двух подобных сплавов в том, что в сплаве Cd(Te, Se) низкочастотная  $TO_{CdTe}$  мода отделена от  $TO_{CdSe}$  мод величиной  $\sim 30 \text{ см}^{-1}$  и в эксперименте при низких температурах  $TO$  моды хорошо разрешаются (рис. 1), а в сплаве Zn(Te, Se) низкочастотная  $TO_{ZnTe}$  мода отделена от  $TO_{ZnSe}$  мод величиной  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$  [6] и для малых концентраций ZnSe перколяционный дуплет спектрально не разрешается, он рассчитывался в соответствии с перколяционной моделью [6]. На рис. 3 для сплава Cd(Te, Se) в области спектра CdSe-подобных колебаний можно наблюдать, как локальная примесная мода колебаний CdTe:Se с увеличением концентрации  $x$  расщепляется на две моды с разделением  $\sim 8 \text{ см}^{-1}$ , при этом частота локальной моды является предельным значением для более жесткой моды дуплета при интерполяции экспериментальных значений к  $x \rightarrow 0$ . Для сплава  $CdTe_{1-x}Se_x$  область составов  $0.4 < x < 0.6$  является областью фазового перехода от структуры ZB к структуре W, но заметного скачка в распределении частот решеточных колебаний не отмечено. Скачки в области фазового перехода наблюдаются для сил осцилляторов решеточных мод (рис. 3). В отличие от декларируемого авторами [16] распределения сил осцилляторов между модами перколяционного дуплета, в котором для составов  $x < 0.5$  более жесткая мода является более интенсивной по сравнению с другой модой перколяционного дуплета (рис. 5), для сплава Cd(Te, Se) высокочастотная мода  $TO_{CdSe}^{Te}$  в перколяционном дуплете CdSe-подобных колебаний является минорной по интенсивности во всем интервале составов (за исключением предельных значений при  $x \rightarrow 0$ ) (рис. 3).

Та же 3-осцилляторная перколяционная схема с одиночной полосой  $TO_{CdTe}$  и дуплетом мод  $TO_{ZnTe}^{Cd}$  и  $TO_{ZnTe}^{Zn}$  полосы ZnTe-подобных колебаний использовалась для интерпретации распределения частот решеточных колебаний в сплаве (Cd, Zn)Te (рис. 4). Как отмечалось ранее, распределения частот решеточных колебаний и их зависимости от состава для сплавов (Cd, Zn)Te (рис. 4) и Cd(Te, Se) (рис. 3) подобны, так как по отношению к матрице CdTe частоты локальных колебаний CdTe:Zn и CdTe:Se (при катионном и анионном замещениях) почти совпадают. Различаются значения расщепления перколяционных дуплетов, 4 и  $8 \text{ см}^{-1}$ . И снова для сплава (Cd, Zn)Te высокочастотная мода  $TO_{ZnTe}^{Cd}$  в перколяционном дуплете ZnTe-подобных колебаний является минорной в сравнении с другой модой  $TO_{ZnTe}^{Zn}$  перколяционного дуплета во всем интервале составов сплава.

Pagès et al. в работе [6] представили *ab initio* расчеты  $TO$  фононной плотности состояний ( $TO$ -DOS) на атом для колебательных мод в центре зоны ( $ZC$ ) Бриллюэна 64-атомных сверхрешеток простейших систем смешанных кристаллов со структурой ZB в пределе примесного замещения. В частности, представлены кривые  $ZC$   $TO$ -DOS для сплава (ZnBe)Se, относящиеся к одиночной

Ве-примеси и к Ве-примесной паре. При образовании пары изначально трижды вырожденная примесная мода расщепляется на две. Одна мода (дважды вырожденная) с частотой, немного превышающей моду изолированной примеси, соответствует антифазным колебаниям атомов Ве и Се в поперечном по отношению к цепочке Ве–Се–Ве направлении (в плоскости цепочки и вне ее). Другая мода смещена по частоте в длинноволновую часть спектра на  $\sim 40 \text{ см}^{-1}$  и соответствует аналогичным колебаниям вдоль цепочки Ве–Се–Ве. Таким образом, плотность фононных состояний  $TO$ -DOS для более жесткой моды Ве–Се колебаний заметно превышает  $TO$ -DOS для менее жесткой моды перколяционного дуплета, определяемой только продольными вдоль цепочки Ве–Се–Ве колебаниями. Подобное расщепление  $\Delta \approx 40 \text{ см}^{-1}$  и распределение интенсивностей между модами перколяционного дуплета наблюдались в КРС измерениях для мод ВеSe-подобных колебаний. В отличие от сплава (ZnBe)Se с большим контрастом в жесткости связей бинарных компонент сплава ВеSe и ZnSe, в рассмотренных нами сплавах с мягкими связями соотношение интенсивностей мод перколяционной пары обратное. Можно предположить, что в рассмотренном случае Ве-примесной пары, когда в сплаве с большим контрастом в жесткости связей большое расщепление между модами колебаний, поперечными и продольными по отношению к цепочки Ве–Се–Ве, сильно уменьшается в сплавах с мягкой связью и становится спектрально неразрешимым из-за слабого контраста в жесткости связей в сплаве. В этом случае расщепление перколяционного дуплета определяется разностью частот моды одиночной примеси и мод многопримесных комплексов с большей интенсивностью низкочастотных мод последних в перколяционном дуплете. Следует также отметить, что расчеты кривых  $ZC$   $TO$ -DOS на атом проводились для систем с практически ковалентной химической связью, тогда как в смешанных II-VI кристаллах с мягкой связью доля ионной составляющей связи большая, и дальнедействующее кулоновское поле может существенно изменить локальные характеристики связи.

#### 4. Заключение

Рассмотрена перестройка спектра решеточных колебаний II-VI полупроводниковых сплавов  $CdTe_{1-x}Se_x$  и  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  с малым контрастом в жесткости связей, используя перколяционную модель смешанного кристалла. Для интерпретации распределения частот  $TO$  решеточных колебаний в сплавах использовались соответствующие 3-осцилляторные версии перколяционной схемы перестройки [1(Cd-Te), 2(Cd-Se)] и [1(Cd-Te), 2(Zn-Te)] с одиночной полосой  $TO_{CdTe}$  колебаний, расположенной ниже дуплетных полос решеточных колебаний. Для сплава Cd(Te, Se) расщепление CdSe-подобных колебаний  $\delta \approx 8 \text{ см}^{-1}$ , для сплава (Cd, Zn)Te расщепление ZnTe-подобных колебаний  $\delta \approx 4 \text{ см}^{-1}$ . Из анализа композици-

онной зависимости сил осциллятора мод перколяционного дуплета установлено, что в II-VI сплавах с малым контрастом в жесткости связи высокочастотная мода дуплета является минорной по отношению к другой моде дуплета для всего интервала составов. В сплавах (ZnBe)Se и (ZnBe)Te с большим контрастом в жесткости связей (мягкой связью в ZnVI и жесткой в BeVI), для которых изначально создавалась перколяционная схема перестройки колебательного спектра сплава с составом, расщепление перколяционного дуплета намного больше,  $\approx 50 \text{ см}^{-1}$  и  $\approx 40 \text{ см}^{-1}$  соответственно, а соотношение интенсивностей между модами перколяционного дуплета обратное.

## Список литературы

- [1] D. Stauffer. *Introduction to Percolation Theory* (Taylor and Francis, London, 1985).
- [2] O. Pagès, M. Ajjoun, D. Bormann, C. Chauvet, E. Tourniè, J.P. Faurie. *Phys. Rev. B*, **65**, 035 213 (2002).
- [3] O. Pagès, T. Tite, K. Kim, P.A. Graf, O. Maksimov, M.C. Tamaro. *J. Phys. Condens. Matter*, **18**, 577 (2006).
- [4] С.П. Козырев. *ФТП*, **48**, 1297 (2014).
- [5] С.П. Козырев. *ФТП*, **51**, 952 (2009); *ФТП*, **50**, 1071 (2008).
- [6] O. Pages, A.V. Postnikov, M. Kassem, A. Chafi, A. Nassour, S. Doyen. *Phys. Rev. B*, **77**, 125 208 (2008).
- [7] Е.А. Виноградов, Л.К. Водопьянов, Г.С. Олейник. *ФТТ*, **15**, 452 (1973).
- [8] M. Gorska, W. Nazarewicz. *Phys. Status Solidi B*, **65**, 193 (1974).
- [9] S. Perkowitz, L.S. Kim, P. Becla. *Phys. Rev. B*, **43**, 6598 (1991).
- [10] H.W. Verleur, A.S. Barker. *Phys. Rev.*, **155**, 750 (1967).
- [11] H. Narada, S. Narita. *J. Phys. Soc. Jpn*, **30**, 1628 (1970).
- [12] Л.К. Водопьянов, Е.А. Виноградов, А.М. Блинов, В.А. Руквишников. *ФТТ*, **14**, 268 (1972).
- [13] S.Perkowitz, L.S. Kim, Z.C. Feng, P. Becla. *Phys. Rev. B*, **42**, 1455 (1990).
- [14] С.П. Козырев, В.Н. Пырков, Л.К. Водопьянов. *ФТТ*, **34**, 2367 (1992).
- [15] J. Litwin. *Phys. Status Solidi*, **5**, 551 (1964).
- [16] O. Pagès, J. Souhabi, A.V. Postnikov, A. Chafi. *Phys. Rev. B*, **80**, 035 204 (2009).
- [17] I.F. Chang, S.S. Mitra. *Adv. Phys.*, **20**, 359 (1971).
- [18] O. Pagès, A.V. Postnikov, A. Chafi, D. Bormann, P. Simon, F. Glas, F. Firszt, W. Paszkowicz, E. Tourniè. *Eur. Phys. J. B*, **73**, 461 (2010).

Редактор Т.А. Полянская

## The features of the percolation scheme of the vibrational spectrum rearrangement with varying alloy composition for Cd(TeSe) and (CdZn)Te alloys with soft-like bonds

S.P. Kozyrev

Lebedev Physical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
119991 Moscow, Russia

**Abstract** The interpretation of the lattice vibration spectra for two-mode Cd(TeSe) and (CdZn)Te semiconductor II-VI alloys is given in the percolation (1-bond  $\rightarrow$  2-mode) scheme of the vibrational spectra rearrangement with varying alloy composition. The CdSe-like lattice vibrations of Cd(TeSe) alloy are characterized by a well-resolved TO double branch (percolation duplet) with  $\delta \approx 8 \text{ cm}^{-1}$ , while in the case ZnTe-like lattice vibrations of (CdZn)Te alloy — by a percolation duplet with  $\delta \approx 4 \text{ cm}^{-1}$ . The distribution of the mode oscillator strengths between the modes of a percolation duplet for these II-VI alloys with soft-like bonds is totally different from what is expected from the model concept for (Zn, Be) chalcogenides with the stiff Be-VI bond and the soft Zn-VI one.