

УДК 535.343.2

©1995

**К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ РЕШЕТОЧНОЙ МОДЫ  
«137 см<sup>-1</sup>» В СПЛАВЕ Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te.  
МОДЕЛЬНЫЙ РАСЧЕТ ИК-АКТИВНЫХ  
РЕШЕТОЧНЫХ КОЛЕБАНИЙ ДЛЯ УПОРЯДОЧЕННОЙ  
СТРУКТУРЫ ТИПА CuAu-1 И ЧАСТИЧНО  
УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР НА ЕЕ ОСНОВЕ  
В СПЛАВЕ A<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>C**

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

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

(Поступила в Редакцию 10 февраля 1994 г.)

В окончательной редакции 7 июня 1994 г.)

Представлены результаты модельных расчетов ИК-активных решеточных колебаний для упорядоченной структуры типа CuAu-1 и частично упорядоченных структур на ее основе в сплаве A<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>C в приближении жестких ионов с короткодействующим взаимодействием между ближайшими соседями и далекодействующим кулоновским взаимодействием для фрагмента кристаллической решетки большого размера (около 3000 атомов). В упорядоченной структуре сплава A<sub>0.5</sub>B<sub>0.5</sub>C типа CuAu-1 для поляризации пробного поля  $E = E_z$ , совпадающей с направлением упорядочения [001], частоты решеточных A-C и B-C-колебаний значительно понижаются (на 15–20 см<sup>-1</sup>) по отношению к разупорядоченному сплаву того же состава из-за поляризационного эффекта, тогда как для поляризации  $E = E_x$  изменения частот незначительны. Обосновывается предположение, что за особенность на 137 см<sup>-1</sup> в спектрах решеточных колебаний сплава Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te ответственны Cd-Te-колебания упорядоченной фазы Hg<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>Te со структурой типа CuAu-1, присутствующей наряду с разупорядоченной фазой в сплавах Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te разных составов.

Первые сообщения о наблюдении сильной особенности на 135 см<sup>-1</sup> в спектрах решеточных колебаний сплава Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te появились в работах [1,2], где были представлены результаты измерений спектров комбинационного рассеяния света (КРС) на линиях Ar<sup>+</sup>-лазера вблизи резонанса с оптической щелью  $E_1$  в Hg<sub>0.8</sub>Cd<sub>0.2</sub>Te при 77 К. Из поляризационных измерений была установлена симметрия ( $\Gamma_1$ ) этой решеточной моды, а ее возникновение приписывалось вакансиям с большой концентрацией или эффекту кластерообразования, связанному с отклонением от статистического распределения Hg и Cd по катионной подрешетке.

Резонансное поведение решеточной моды на 133 см<sup>-1</sup> в образцах Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te ( $x = 0.2-0.3$ ) при 77 К наблюдалось в спектрах КРС при изменении энергии лазерного возбуждения в интервале 2.35–2.70 eV [3].

Интенсивность пика на  $133\text{ см}^{-1}$  для образцов, выращенных различными методами (объемных, LPE, MBE, MOCVD), оказывается необычайно большой при лазерном возбуждении только вблизи критической точки  $E_1$  в плотности электронных состояний (для состава  $x = 0.28$  она равна  $E_1 = 2.51\text{ eV}$ ). То, что резонанс наблюдается вблизи точки  $E_1$  сплава  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x = 0.2-0.3$ ), указывает на ее сплавной характер. Импульсный лазерный отжиг сильно подавляет решеточную моду на  $133\text{ см}^{-1}$ , хотя слабо влияет на моды  $LO_1$  и  $LO_2$   $\text{HgTe}$ - и  $\text{CdTe}$ -подобных колебаний. Такое поведение могло быть следствием изменений в локальном структурном упорядочении, индуцированных импульсным лазерным отжигом. Авторы [3] предполагают, что за решеточную моду  $133\text{ см}^{-1}$  ответственна избыточная (по отношению к статистической) концентрация «3:1-мини-кластеров», в которых анион  $\text{Te}$  окружен тетраэдрически расположенными тремя катионами  $\text{Hg}$  и одним  $\text{Cd}$ .

В длинноволновой ИК-спектроскопии решеточная мода на  $\sim 137\text{ см}^{-1}$  в виде слабой и широкой структуры наблюдалась при анализе Крамерса-Кронига спектров решеточного отражения образцов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x = 0.21$ )  $n$ - и  $p$ -типа при температурах 10 и 80 К [4]. На этих же образцах в спектрах КРС на линии 5145 А  $\text{Ar}^+$ -лазера наблюдалась сильная особенность на  $135\text{ см}^{-1}$ . Слабая интенсивность в ИК-спектрах указывает на малую силу осциллятора моды  $137\text{ см}^{-1}$ , а очень большая интенсивность этой моды в спектрах КРС должна быть вызвана необычайно большим поперечным сечением рассеяния или эффектом резонансного усиления. Авторы [4] пришли к заключению, что особенность на  $135\text{ см}^{-1}$  (на  $137\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах) возникает из решеточных эффектов и связана с 3:1-мини-кластером, образованным катионным тетраэдром из 3 $\text{Hg}$  и 1 $\text{Cd}$  вокруг общего аниона  $\text{Te}$ .

Обоснованием приписывания решеточной моды на  $\sim 135\text{ см}^{-1}$  в сплавах  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  именно 3:1-мини-кластеру послужила теоретическая работа [5] по расчету плотности фононных состояний в сплаве  $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$  рекурсивным методом. Этим методом [6] рассчитываются функция Грина и локальная плотность фононных состояний в реальном пространстве для центрального атома в выбранном фрагменте кристаллической решетки с учетом локального окружения, что существенно для разупорядоченных систем. Специфические пики в рассчитанном спектре плотности фононных состояний связываются с конкретными конфигурациями локальных сплавных мини-кластеров, и один из таких пиков авторы [5] приписали сплавной моде мини-кластера, образованного тремя атомами  $\text{Hg}$  и одним атомом  $\text{Cd}$  вокруг аниона  $\text{Te}$  (исходя из молярного состава сплава  $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ ). Недостатком рекурсивного метода [5,6] является то, что расчеты основаны на модели жестких ионов с большим числом параметров, куда входят силовые константы между ближайшими (две) и следующими соседями (шесть), при этом полностью игнорируются дальнедействующие кулоновские силы. Силовые константы являются подгрупповыми параметрами для рассчитываемых кривых фононной дисперсии исходных бинарных соединений АС и ВС, образующих сплав  $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{C}$ .

Недавно [7] нами были измерены и проанализированы спектры решеточного отражения сплавов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  при 25 К практически

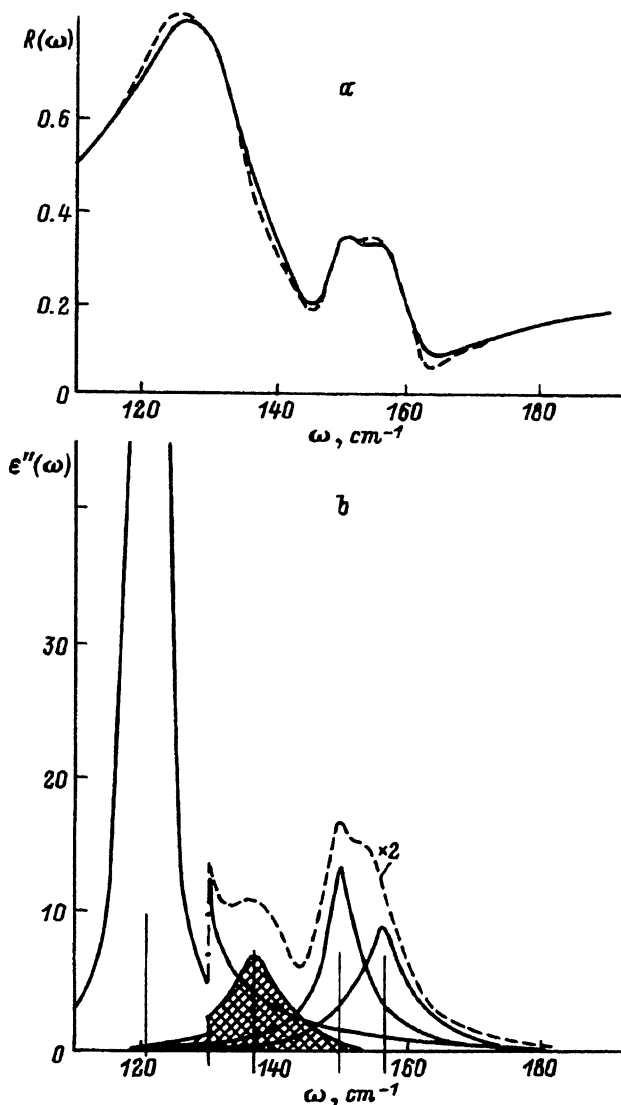


Рис. 1. а) Спектр отражения  $R(\omega)$  сплава  $\text{Cd}_{0.29}\text{Hg}_{0.71}\text{Te}$  при  $T = 25 \text{ K}$ : штриховая линия — экспериментальный спектр, сплошная линия — модельный. б) Диэлектрическая функция  $\epsilon''(\omega)$  (штриховая линия), восстановленная из анализа Крамерса-Кронига спектра отражения  $R(\omega)$ , и лоренцовы контуры (сплошные линии) решеточных осцилляторов, на которые разложена функция  $\epsilon''(\omega)$ ; заштрихованный контур соответствует моде  $137 \text{ cm}^{-1}$ .

для всего интервала  $0.2 \leq x \leq 1$  (в [7] сплав обозначается как  $\text{Cd}_{1-y}\text{Hg}_y\text{Te}$  с  $y = 0-0.8$ ). Математическая обработка спектров осуществлялась последовательным применением методов дисперсионного анализа и Крамерса-Кронига. Диэлектрическая функция сплава  $\epsilon''(\omega) = \text{Im}[\hat{\epsilon}(\omega)]$ , полученная из преобразования Крамерса-Кронига, раскладывалась на совокупность лоренцовых контуров решеточных

осцилляторов, из которых определялись параметры осцилляторов  $\omega_{tj}$ ,  $S_j$  и  $\Gamma_j$ . Среди решеточных осцилляторов, явно связанных с Hg-Te- и Cd-Te-колебаниями, для интервала составов сплава  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $0.19 < x < 0.91$ ) был выделен лоренцов контур с частотой осциллятора  $\omega^+ = 137 \text{ cm}^{-1}$  (на рисунках в [7] этот контур заштрихован). В качестве примера на рис. 1 воспроизводится из [7] спектр отражения  $R(\omega)$  сплава  $\text{Cd}_{0.29}\text{Hg}_{0.71}\text{Te}$  при  $T = 25 \text{ K}$  и диэлектрическая функция  $\epsilon''(\omega)$ , восстановленная преобразованием Крамерса-Кронига из спектра отражения  $R(\omega)$ . Сплошной линией изображены лоренцовы контуры гармонических осцилляторов, на которые разложена функция  $\epsilon''(\omega)$ . Заштрихованный контур соответствует решеточной моде  $\omega^+ = 137 \text{ cm}^{-1}$  с силой осциллятора  $S^+ = 0.25$ . В спектре отражения эта мода не видна даже при 25 К, поскольку она попадает на крыло очень сильной полосы HgTe-подобного колебания с силой осциллятора 4.7, и только после анализа спектра  $R(\omega)$  методом Крамерса-Кронига она отчетливо проявляется. На рис. 2 представлены значения силы осциллятора  $S^+$  и параметра затухания  $\Gamma^+$  для решеточной моды  $137 \text{ cm}^{-1}$  в зависимости от состава сплава  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  при  $T = 25 \text{ K}$ . Для исследованного интервала составов сплава сила осциллятора этой моды составляет в среднем 0.25 и следует эмпирической зависимости  $S^+ = 1.5x(1-x)$ . Видно, что особенность на  $137 \text{ cm}^{-1}$  в спектре решеточных колебаний не является специфической только для сплава  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  с  $x = 0.2-0.3$ , и поэтому нет оснований считать ее решеточной модой, соответствующей колебаниям 3:1-мини-кластера, образованного тетраэдрически расположенными 3Hg и 1Cd вокруг аниона Te, как утверждает в [5]. Что касается параметра затухания  $\Gamma^+$  решеточной моды  $137 \text{ cm}^{-1}$ , он заметно уменьшается в сплавах, обогащенных CdTe.

Наиболее сильное проявление моды  $137 \text{ cm}^{-1}$  обнаружено [8] в спектрах длинноволнового ИК-отражения сверхрешеток HgTe-CdTe. При анализе спектров решеточного отражения образцов  $SL3P$  и  $SL1P$  [9,10]

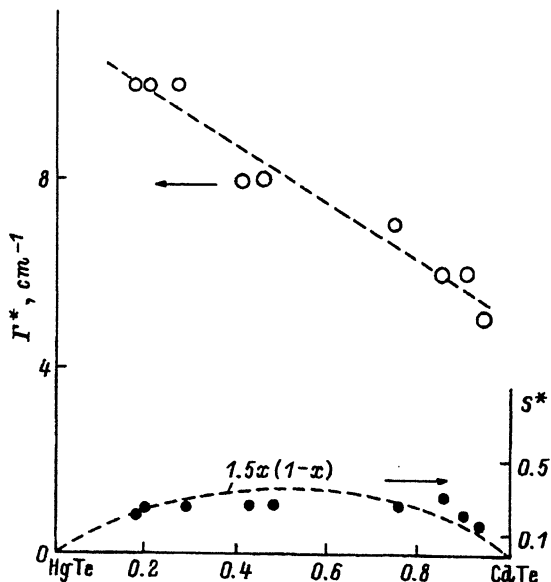


Рис. 2. Сила осциллятора  $S^+$  (темные кружки) и параметр затухания  $\Gamma^+$  (светлые кружки) решеточной моды  $137 \text{ cm}^{-1}$  для разных составов сплава  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  при  $T = 25 \text{ K}$ .

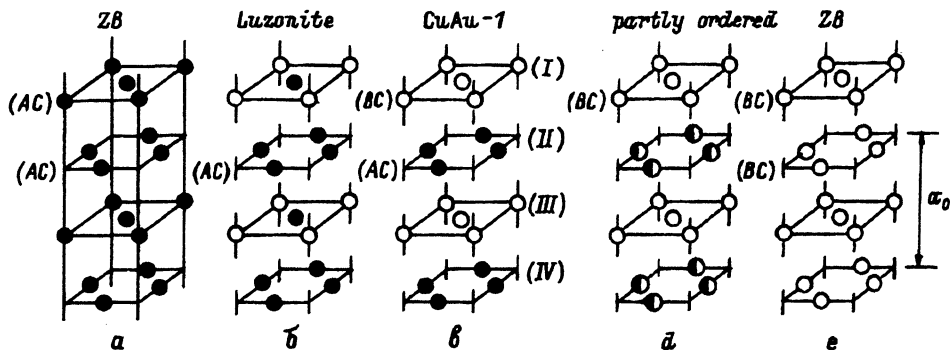


Рис. 3. Кристаллические структуры цинковой обманки ZB соединения AC (a) и лузонита (b); упорядоченная структура типа CuAu-1 (c), представляющая монослойную сверхрешетку  $(AC)_1(BC)_1$ ; частично упорядоченная структура с упорядоченными слоями (BC) (d); структура ZB соединения BC (e).

найденно, что реальные сверхрешетки состоят не из чередующихся слоев HgTe и CdTe, а скорее из слоев HgTe и  $Hg_{0.5}Cd_{0.5}Te$  с переходными областями из сплава HgCdTe переменного состава между ними. В этих сверхрешетках мода  $136\text{ см}^{-1}$  характеризуется силой осциллятора в интервале 0.6–0.8, что значительно превышает силу моды в объемных образцах сплава  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  с типичным значением около 0.25.

В настоящей работе представлены результаты модельных расчетов ИК-активных решеточных колебаний для упорядоченной структуры типа CuAu-1 и частично упорядоченных структур на ее основе в сплаве  $A_{1-x}B_xC$  (рис. 3). В упорядоченной структуре сплава  $A_{0.5}B_{0.5}C$  типа CuAu-1 для поляризации пробного поля  $E = E_z$ , совпадающей с направлением упорядочения  $[001]$ , частоты решеточных A-C- и B-C-колебаний значительно понижаются (на  $15\text{--}20\text{ см}^{-1}$ ) по отношению к разупорядоченному сплаву того же состава, тогда как для  $E = E_x$  частотные изменения незначительны. Обосновывается предположение, что за особенность на  $137\text{ см}^{-1}$  в спектрах решеточных колебаний сплава  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  ответственны Cd-Te-колебания упорядоченной фазы  $Hg_{0.5}Cd_{0.5}Te$  со структурой типа CuAu-1, присутствующей наряду с разупорядоченной фазой в сплавах  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  разных составов.

### 1. Модельный расчет ИК-активных решеточных колебаний для упорядоченной структуры типа CuAu-1 в $A_{1-x}B_xC$

В предыдущей работе [11] для изучения перестройки спектра колебательных мод с составом сплава мы рассмотрели динамическую модель кристаллической решетки идеального сплава замещения  $A_{1-x}B_xC$  со структурой цинковой обманки в приближении жестких ионов с короткодействующим взаимодействием между ближайшими соседями и далекодействующим кулоновским взаимодействием дипольных моментов, индуцированных ионными смещениями, и рассчитали ее для кубического фрагмента кристаллической решетки большого размера (около 3000 атомов). Рассчитывались только частоты ИК-активных (с волновым вектором  $k = 0$ ) колебаний в сплаве без нахождения всего спек-

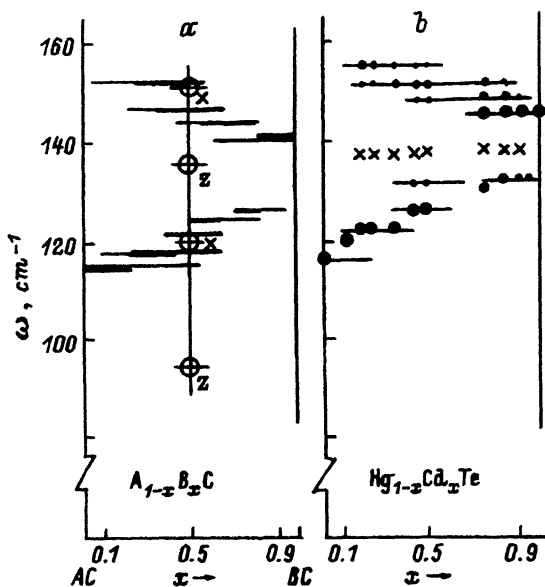


Рис. 4. а) Распределение частот ИК-активных решеточных колебаний в зависимости от состава  $x$  сплава  $A_{1-x}B_xC$  для  $k = 60 \text{ N/m}$  и  $Q = 0.72e$  [11]. б) Распределение частот мод решеточных колебаний сплава  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  в зависимости от состава  $x$ , определенное из анализа спектров ИК-отражения [7].

Светлыми кружками (а) изображены значения частот для упорядоченного сплава  $A_{0.5}B_{0.5}C$  типа CuAu-1 для поляризации пробного макроскопического поля  $E = E_x$  и  $E = E_z$ .

тра частот собственных колебаний. Для пробного макроскопического поля длинноволновых колебаний  $\hat{E}(t) = \hat{E}_0 \cos(\omega t)$  решалась система динамических уравнений, типа предложенных Борном и Кунем [12], с нахождением смещений  $\hat{u}_n(t)$  одновременно всех атомов фрагмента решетки из их положений равновесия и определением макроскопического дипольного момента фрагмента решетки в виде  $\hat{P}(t) = \hat{P}_0 \cos(\omega t + \beta)$ . Величина  $\alpha(\omega) = |\hat{P}_0/\hat{E}_0|$  — модуль поляризуемости фрагмента решетки сплава  $A_{1-x}B_xC$  на частоте  $\omega$  — является мерой спектрального отклика кристалла на его возмущение пробным полем  $\hat{E}(\omega t)$ .

Мы рассматриваем идеальный сплав, в котором замещение одного катиона другим сопровождается только изменением массы иона без изменений силовой постоянной ( $k$ ) центрального взаимодействия между ближайшими соседями и ионного заряда катиона ( $Q$ ), и поэтому при расчетах ограничились варьированием только двух параметров ( $k$  и  $Q$ ). В зависимости от их соотношения модель предсказывает в общем случае многомодовый характер перестройки решеточных колебаний с составом сплава, характеризующийся дискретным набором частот ИК-активных А-С- и В-С-колебаний, почти не изменяющихся с составом (рис. 4). Для атомных параметров сплава  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  (т.е. значений масс его компонент и решеточной постоянной  $a_0 = 6.4 \text{ \AA}$  для всех составов  $x$ ) ионному заряду  $Q = 0.72e$  и силовой постоянной  $k = 60 \text{ N/m}$  соответствует набор частот А-С- и В-С-колебаний, соотносимый с экспериментально наблюдаемыми частотами Hg-Te- и Cd-Te-колебаний [7]. На рис. 4 для сплава  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  темными кружками разных размеров изображены частоты мод Hg-Te- и Cd-Te-колебаний, а крестиками — решеточная мода на  $137 \text{ cm}^{-1}$ . Мода  $137 \text{ cm}^{-1}$  находится в щели между частотами Hg-Te- и Cd-Te-колебаний и не имеет соответствующего аналога в модельном спектре ИК-активных колебаний сплава  $A_{1-x}B_xC$ .

В соответствии с современным состоянием микроскопической теории динамики кристаллической решетки [13,14] частоты ИК-активных  $TO$ - и  $LO$ -колебаний в полярных кристаллах имеют вид

$$\omega_{TO}^2 = \omega_0^2 - \omega_{DD}^2, \quad \omega_0^2 = \omega_{TO}^2 + \frac{Z^2}{\epsilon_{\sim}} \left( \frac{4\pi N e^2}{\mu} \right), \quad (1)$$

где  $\omega_0^2$  — положительный вклад сил ближкодействия, включая и диполь-дипольное взаимодействие между ближайшими ионами, а  $-\omega_{DD}^2$  — отрицательный вклад дальнедействующих диполь-дипольных взаимодействий (внутреннего поля), причем в диэлектриках и полупроводниках  $\omega_0^2$  значительно превышает  $\omega_{DD}^2$ , что обеспечивает устойчивость  $TO$ -колебаний решетки. В простейшем случае двухатомных кубических кристаллов, в которых внутреннее поле является лоренцовым, имеем

$$\omega_{DD}^2 = (\epsilon_{\sim} + 2) \left( \frac{Z^i}{3} \right)^2 \left( \frac{4\pi N e^2}{\mu} \right) = \frac{Z^2}{\epsilon_{\sim} + 2} \left( \frac{4\pi N e^2}{\mu} \right), \quad (2)$$

где  $Z$  — эффективный поперечный заряд, который определяет вклад дипольных сил в  $\omega_{TO}^2$  и в расщепление между частотами  $LO$ - и  $TO$ -мод,  $\epsilon_{\sim}$  — электронная диэлектрическая проницаемость, учитывающая и локализованную и делокализованную электронные плотности,  $Z^i = 3Z/(\epsilon_{\sim} + 2)$  — эффективный ионный заряд (точный аналог заряда Сигетти). Выражения (1) и (2) получены вне рамок традиционного модельного рассмотрения динамики кристаллической решетки, при этом эффективный ионный заряд  $Z^i$  возникает в теории как результат перенормировок, связанных с экранировкой «голого» иона ближкодействующей частью прямого кулоновского взаимодействия [13].

В модельных расчетах [11] частот ИК-активных решеточных колебаний в идеальном сплаве  $A_{1-x}B_xC$  мы имеем дело, вероятно, как раз с ионным зарядом Сигетти. Для  $CdTe$  он равен  $Z^i = 0.75e$ , что совпадает со значением параметра  $Q$ , равного  $0.72e$ . Учет ближкодействия через силовую константу ( $k$ ) центрального взаимодействия между ближайшими соседями (сдвиговую константу нецентрального взаимодействия мы не учитывали, поскольку в  $A^{II}B^{VI}$  она составляет менее  $0.1k$ ) совпадает с  $\omega_0^2$  за вычетом вклада диполь-дипольного взаимодействия между ближайшими соседями. Именно этим вкладом определяется многомодовое расщепление в сплавах, связанное с многообразием локального окружения аниона  $C$  катионами  $A$  и  $B$  с разными массами. Из-за различия масс катионов их смещения и соответствующие дипольные моменты, индуцированные макроскопическим полем, будут различными, что и приводит к различным вкладам диполь-дипольного взаимодействия между ближайшими соседями для разных катионных конфигураций вокруг аниона. Дальнедействующее взаимодействие, учитываемое через  $-\omega_{DD}^2$ , для разупорядоченного сплава в хорошем приближении будет соответствовать лоренцовой поправке к полю.

Рассмотрим упорядоченные сплавы  $A_{1-x}B_xC$  (рис. 3,  $b, c$ ), которые характеризуются только одной определенной конфигурацией локального окружения аниона в соответствии с составом сплава  $x = 1/4, 2/4$

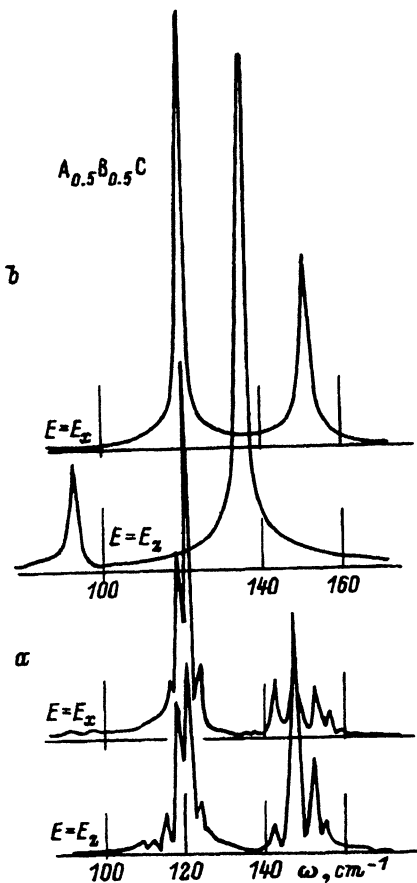


Рис. 5. Функции спектрального отклика  $\alpha(\omega)$  (в произвольных единицах) для разупорядоченного сплава  $A_{0.5}B_{0.5}C$  (а) и для упорядоченного сплава типа  $CuAu-1$  того же состава (б), рассчитанные для поляризации макроскопического поля  $E = E_x$  и  $E = E_z$ .

и  $3/4$ . Вместо многомодового расщепления разупорядоченного сплава колебательный спектр будет характеризоваться одной-двумя модами А-С- и В-С-колебаний. Для некоторых упорядоченных структур величина  $\omega_{DD}^2$  может оказаться заметно превышающей величину, соответствующую лоренцовой поправке для кубической симметрии, что приведет к понижению частот А-С- и В-С-колебаний.

Наиболее интересными оказались результаты расчета частот ИК-активных колебаний для упорядоченной структуры сплава  $A_{0.5}B_{0.5}C$  типа  $CuAu-1$  (рис. 3,с) — монослойной сверхрешетки  $(AC)_1(BC)_1$ , образованной чередующимися слоями АС и ВС вдоль направления  $[001]$ . На рис. 5 показаны рассчитанные кривые спектрального отклика  $\alpha(\omega)$  для разупорядоченного сплава  $A_{0.5}B_{0.5}C$  (рис. 5,а) и упорядоченного сплава типа  $CuAu-1$  того же состава (рис. 5,б) с поляризациями пробного поля  $E = E_x$  и  $E = E_z$ . Для разупорядоченного сплава спектр является многомодовым и изотропным по отношению к поляризации поля, для монослойной сверхрешетки при каждой поляризации наблюдаются две сильные моды и спектр сильно анизотропен. На рис. 4, где представлено распределение частот ИК-активных колебаний в зависимости от состава разупорядоченного сплава  $A_{1-x}B_xC$ , для  $x = 0.5$  светлыми кружками показаны частоты решеточных мод упорядочен-



ного сплава типа CuAu-1 для поляризаций  $E = E_x$  и  $E = E_z$ . Видно, что частоты мод упорядоченного сплава для поляризации  $E = E_z$  заметно выпадают из распределения частот решеточных мод разупорядоченного сплава того же состава. Из сопоставления вышеописанного распределения с экспериментальными значениями частот решеточных мод для сплава  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  разных составов можно сделать предположение, что аналогом моды  $137\text{ см}^{-1}$  в  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  является мода упорядоченной фазы  $A_{0.5}B_{0.5}C$  типа CuAu-1. Для идентификации природы решеточных мод этой упорядоченной фазы мы провели расчет для трех значений массы атома В ( $m_B = m_{Cd}, 0.9m_{Cd}, 0.8m_{Cd}$ ) и нашли, что положение низкочастотной моды при изменении массы  $m_B$  почти не меняется (в пределах  $1-2\text{ см}^{-1}$ ), тогда как высокочастотная мода изменяется обратно пропорционально приведенной массе соединения ВС в пределах  $\sim 8\text{ см}^{-1}$ . Это доказывает, что высокочастотная мода соответствует В-С-колебанию, а низкочастотная — А-С-колебанию. В модифицированной модели изосмещений REI (random element isodisplacement) [15], требованиям которой удовлетворяет упорядоченная структура типа CuAu-1, одна из мод приписывается колебанию виртуального кристалла (совместным колебаниям катионов А и В относительно анионов С), а другая — относительно колебанию катионов А и В при неподвижных анионах С с соответствующими приведенными массами. Оценки показывают, что таких мод в нашем случае нет. Есть моды отдельных А-С- и В-С-колебаний, частоты которых перенормированы из-за отличия внутренних полей в сверхрешетке  $(AC)_1(BC)_1$  от лоренцова поля в бинарных кубических соединениях АС и ВС.

Результаты расчета частот ИК-активных решеточных колебаний для упорядоченных структур  $A_{1-x}B_xC$  ( $x = 0.25$  и  $0.75$ ) типа лузонита представлены на рис. 6 для  $x = 1/4$  и  $3/4$ . Структура лузонита (рис. 3, b) для сплава  $A_{1-x}B_xC$  ( $x = 1/4$ ) представляет собой систему чередующихся слоев вдоль направления упорядочения  $[001]$ , но в отличие от структуры типа CuAu-1 (рис. 3, c) одним из слоев является АС, а другой состоит наполовину из катионов А и катионов В. То же самое наблюдается и для упорядоченного сплава  $A_{1-x}B_xC$  ( $x = 3/4$ ), но со слоем ВС. Функции спектрального отклика  $\alpha(\omega)$  для поляризаций пробного поля  $E = E_x$  и  $E = E_z$  одинаковы, поскольку направления  $[001]$ ,  $[010]$ ,  $[100]$  в структуре лузонита эквивалентны, хотя локальное окружение аниона С не является кубическим. Анион С окружен катионным тетраэдром  $A(3)B(1)$  для  $x = 0.25$  и тетраэдром  $A(1)B(3)$  для  $x = 0.75$ .

Для изучения эффектов упорядочения в сплавах мы провели расчеты частот ИК-активных колебаний для частично упорядоченных структур  $A_{1-x}B_xC$ . В качестве исходной взяли упорядоченную структуру  $A_{1-x}B_xC$  ( $x = 2/4$ ) типа CuAu-1 (рис. 3, c), представляющую собой монослойную сверхрешетку  $(AC)_1(BC)_1$  из чередующихся слоев АС и ВС. Слои ВС оставили без изменения упорядоченными, а между ними вставили слои состава  $A_{1-y}B_yC$  с произвольным заполнением катионных мест в слое атомами А и В в соответствии с молярным составом ( $y$ ) (слои I и III на рис. 3, d). Изменяя состав слоя от  $y = 0$  до 1, мы переходим от структуры типа CuAu-1 сплава  $A_{0.5}B_{0.5}C$  (рис. 3, c) к структуре цинковой обманки бинарного соединения ВС (рис. 3, e) через последо-

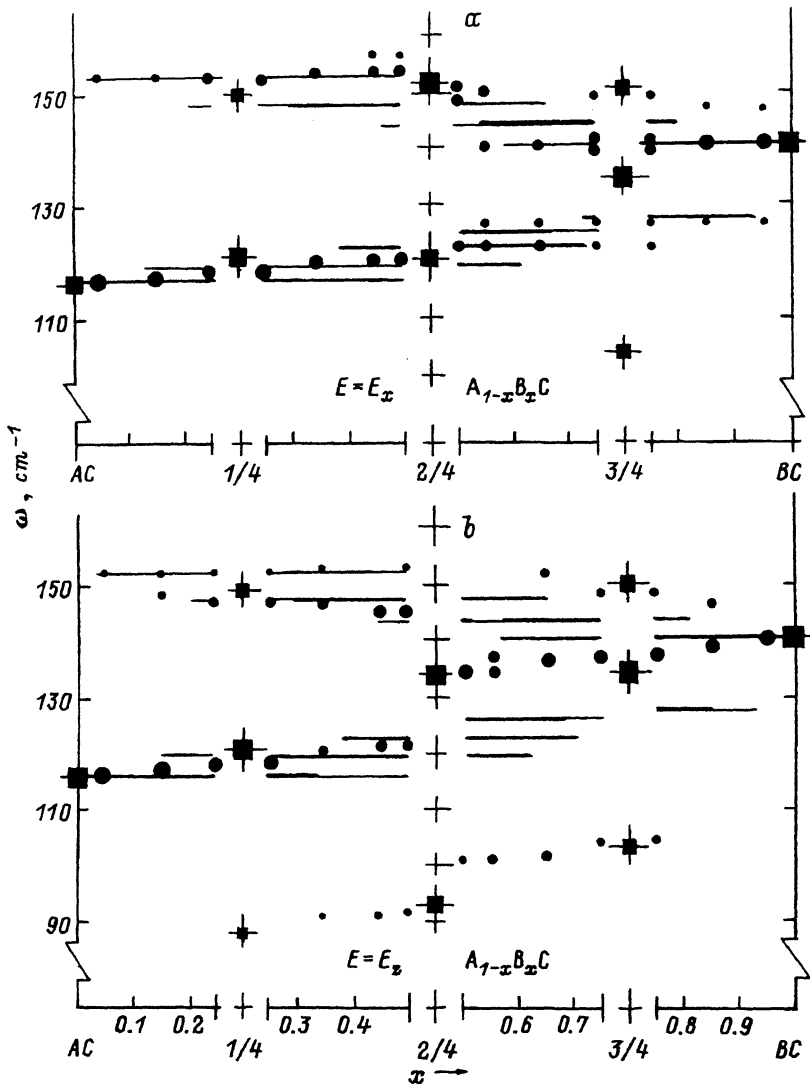


Рис. 6. а) Распределение частот ИК-активных решеточных колебаний в зависимости от состава  $x$  для частично упорядоченного сплава  $A_{1-x}B_xC$  (темные кружки и квадраты) и разупорядоченного сплава  $A_{1-x}B_xC$  (сплошные линии) для поляризации поля  $E = E_x$ ; показаны также значения частот для упорядоченных структур типа CuAu-1 ( $x = 2/4$ ) и лузонита ( $x = 1/4$  и  $3/4$ ). б) То же для поляризации макроскопического поля  $E = E_z$ .

вательность частично упорядоченных структур. Аналогичным образом можно перейти от структуры CuAu-1 сплава  $A_{0.5}B_{0.5}C$  (рис. 3,с) к структуре цинковой обманки соединения AC (рис. 3,а), оставляя неизменным упорядоченные слои AC в исходной сверхрешетке  $(AC)_1(BC)_1$ . На рис. 6 темными кружками представлены значения рассчитанных частот ИК-активных решеточных колебаний в частично упорядоченных структурах сплава  $A_{1-x}B_xC$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) для поляризаций пробного поля  $E = E_x$  и  $E = E_z$ : слева от состава  $x = 2/4$  — для структур с упо-

рядоченными тяжелыми слоями АС, справа от состава  $x = 2/4$  — для структур с упорядоченными легкими слоями ВС. В численных расчетах для сплава  $A_{1-x}B_xC$  используются атомные параметры сплава  $Hg_{1-x}Cd_xTe$ :  $m_A = m_{Hg}$ ,  $m_B = 0.8m_{Cd}$ ,  $m_C = m_{Te}$  (см. [11]), т.е.  $m_A \gg m_B, m_C$ . Значения частот для упорядоченных структур сплава  $A_{1-x}B_xC$  составов  $x = 1/4, 2/4, 3/4$  выделены и показаны темными квадратами. Размер кружков и квадратов примерно соответствует силе решеточной моды. Сплошными линиями изображены распределения частот ИК-активных колебаний для полностью разупорядоченного сплава  $A_{1-x}B_xC$ , аналогичные изображенным на рис. 4. Видно, что для поляризации пробного поля  $E = E_x$  распределения частот ИК-активных колебаний для разупорядоченных и частично упорядоченных сплавов тех же составов не сильно различаются. Более того, частоты решеточных мод упорядоченных фаз  $A_{1-x}B_xC$  с  $x = 1/4$  и  $2/4$  близки к значениям соответствующих разупорядоченных сплавов.

Ситуация резко изменяется для поляризации пробного поля  $E = E_z$ , совпадающей с направлением упорядочения [001]. Для частично упорядоченных сплавов с составом  $x < 0.5$ , в которых упорядоченными являются тяжелые слои АС, частоты как низкочастотных, так и высокочастотных колебаний практически не отличаются от частот разупорядоченной фазы. Для частично упорядоченных сплавов с  $x > 0.5$ , в которых упорядоченными являются легкие слои ВС, частоты решеточных колебаний значительно понижаются по сравнению с разупорядоченными сплавами: для низкочастотных колебаний — на  $20\text{--}25\text{ см}^{-1}$ , для высокочастотных — до  $15\text{ см}^{-1}$ . Наиболее примечательным является то, что в спектральном отклике  $\alpha(\omega)$  выделяется одна сильная высокочастотная мода, производная от В-С-колебаний бинарного соединения ВС, частота которой постепенно понижается от  $140\text{ см}^{-1}$  до значения  $134\text{ см}^{-1}$ , соответствующего упорядоченной фазе  $A_{0.5}B_{0.5}C$  типа CuAu-1. При  $x < 0.5$  частота этой моды сильно повышается до значений, соответствующих разупорядоченному сплаву. Значит, решеточная мода  $134\text{ см}^{-1}$  является модой В-С-колебаний и для ее проявления необходимо наличие легких упорядоченных (ВС) слоев. Интенсивность низкочастотных колебаний для составов с  $x > 0.5$  является довольно слабой. Относительно сильной низкочастотная мода оказывается только для упорядоченных фаз сплава  $A_{1-x}B_xC$  с  $x = 2/4$  и  $3/4$ .

## 2. К вопросу о природе моды $137\text{ см}^{-1}$ в сплаве $Hg_{1-x}Cd_xTe$

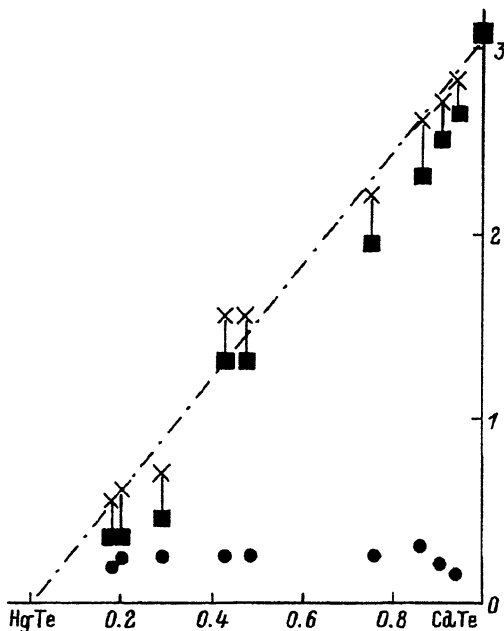
До недавнего времени вопрос о наличии упорядоченных структур в сплавах соединений  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$  даже не обсуждался, поскольку термодинамические расчеты фазовых диаграмм состояний указывали на невозможность их существования в объемном материале. В середине 80-х годов появлялось много работ (их обзор, например, в [16]), в которых сообщалось о наблюдении в квазибинарных сплавах соединений  $A^{III}B^V$ , выращенных методами МОСVD и МВЕ, упорядоченных структур типа CuPt и халькопирита, представляющих собой монослойные сверхрешетки с направлением упорядочения [111] и [201] соответственно. Появление таких упорядоченных структур в сплавах соединений с сильно различающимися решеточными константами объясняется [16,17] возникновением когерентного поля напря-

жений на границе эпитаксиального слоя с подложкой. В квазибинарных сплавах  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ , образованных сопряженными по решетке  $\text{AlAs}$  и  $\text{GaAs}$ , таких напряжений не возникает, и в них не наблюдаются структуры типа  $\text{CuPt}$  и халькопирита. Авторы [18] наблюдали в пленках  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  разных составов ( $x = 0.25, 0.50$  и  $0.75$ ), выращенных МOCVD и МВЕ на подложках (110) и (100) $\text{GaAs}$ , упорядоченную структуру типа  $\text{CuAu-1}$ , являющуюся монослойной сверхрешеткой в направлении [001]. Упорядоченная структура идентифицировалась по появлению запрещенных для структуры цинковой обманки (которая в хорошем приближении соответствует разупорядоченному сплаву) рефлексов в электронно-дифракционной картине. Авторы [18] пришли к заключению о том, что упорядоченная структура типа  $\text{CuAu-1}$  является равновесной фазой для сплава  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  при низкотемпературном выращивании.

Сплавы  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  также образованы соединениями, сопряженными по решетке. Выращиваются они при относительно низких температурах с последующим продолжительным отжигом при температурах около  $250^\circ\text{C}$ , а процесс МВЕ осуществляется при  $170\text{--}190^\circ\text{C}$ . Расчет кулоновской энергии в псевдобинарных сплавах  $\text{A}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{C}$  [19,20] для трех состояний (разделенных фаз  $(\text{AC} + \text{BC})$ , сверхрешетки типа  $\text{CuAu-1}$  и разупорядоченного сплава  $\text{A}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{C}$ ) указывает на упорядоченную фазу типа  $\text{CuAu-1}$  в  $\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$  как на наиболее стабильную из трех рассмотренных состояний. В отсутствие внутренних напряжений, связанных с решеточным рассогласованием, кулоновская энергия становится определяющей в стабилизации той или иной структуры. Возможность существования упорядоченных фаз в  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  как следствие высокой степени корреляций в катионном распределении обсуждалась в обзоре [21]. Исходя из модельных расчетов, представленных в предыдущем разделе, мы приписываем наблюдаемую в спектрах КРС и длинноволнового ИК-отражения решеточную моду  $137\text{ cm}^{-1}$   $\text{Cd-Te}$ -колебаниям в упорядоченной фазе  $\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$  типа  $\text{CuAu-1}$ .

Дополнительным подтверждением в пользу этого утверждения является вид зависимости суммарной силы осцилляторов  $\text{Cd-Te}$ -колебаний от состава сплава  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ . В [22] мы рассчитали силы осцилляторов  $S_n^C(x)$   $\text{Cd-Te}$ -колебаний в базисных ячейках (миникластерах)  $\text{Cd}(4-n)\text{Hg}(n)\text{Te}$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ ) для разных составов сплава  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ . На рис. 7 темными квадратами изображена суммарная сила осцилляторов  $\sum S_n^C(x)$  для  $\text{Cd-Te}$ -колебаний этих составов сплава, там же темными кружками показаны силы осцилляторов  $S^+(x)$  моды  $137\text{ cm}^{-1}$ . Суммарные значения  $S^C(x) = \sum S_n^C(x) + S^+(x)$  изображены крестиками; и видно, что они хорошо ложатся на прямую линию, соответствующую линейной зависимости  $S^C(x) = 3.1x$ . Следовательно, есть основания приписать моду  $137\text{ cm}^{-1}$  решеточным  $\text{Cd-Te}$ -колебаниям упорядоченной фазы. Отношение силы осциллятора  $S^+(x)$  моды  $137\text{ cm}^{-1}$  к суммарной силе осцилляторов  $S^C(x)$   $\text{Cd-Te}$ -колебаний в сплаве  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  характеризует долю атомов  $\text{Cd}$ , образующих упорядоченную фазу типа  $\text{CuAu-1}$ , и соответственно долю упорядоченной фазы в сплаве.

Рис. 7. Суммарная сила осцилляторов  $\sum S_n^C(x)$  (темные квадраты) Cd-Te-колебаний в базисных ячейках  $\text{Cd}(4-n)\text{Hg}(n)\text{Te}$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ ) и сила осциллятора  $S^+(x)$  решеточной моды  $137\text{ см}^{-1}$  (темные кружки) для разных составов сплава  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ . Крестиками изображены суммарные значения  $S^C(x) = \sum S_n^C(x) + S^+(x)$  для разных составов  $x$  сплава.



Ранее мы отмечали, что наиболее сильно решеточная мода  $137\text{ см}^{-1}$  проявляется в сверхрешетках, образованных чередующимися слоями  $\text{HgTe}$  и  $\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$ . Сила осциллятора моды в них составляет  $0.6\text{--}0.8$  [8], что значительно превышает величину  $0.25$  для объемных образцов сплава  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ . Поскольку сверхрешетки выращиваются методом МВЕ при температурах  $170\text{--}190^\circ\text{C}$ , а термический отжиг объемных образцов проводится при  $250\text{--}270^\circ\text{C}$ , значительное превышение силы осциллятора моды  $137\text{ см}^{-1}$  для низкотемпературных сверхрешеток означает следующее: 1) понижение температуры роста способствует образованию упорядоченной фазы  $\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$  типа  $\text{CuAu-1}$  и 2) упорядоченная фаза  $\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$  типа  $\text{CuAu-1}$  является низкотемпературной устойчивой фазой для сплава  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ .

Таким образом, мы идентифицируем решеточную моду  $137\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемую в широком интервале составов сплава  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ , с Cd-Te-колебаниями упорядоченной фазы  $\text{Hg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$  типа  $\text{CuAu-1}$ , а отношение силы осциллятора этой моды к суммарной силе осцилляторов Cd-Te-колебаний сплава состава  $x$  — с долей упорядоченной фазы в сплаве состава  $x$ . Материал  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ , подвергнутый низкотемпературному (около  $250^\circ\text{C}$ ) термическому отжигу или выращенный методами МOCVD или МВЕ, следует рассматривать состоящим из доменов упорядоченной и разупорядоченной фаз, которые при более высоких температурах становятся однофазной разупорядоченной системой. С этой точки зрения подавление решеточной моды  $137\text{ см}^{-1}$  после импульсного лазерного отжига, наблюдаемое в экспериментах [3] по резонансному КРС в образцах  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x = 0.2\text{--}0.3$ ), является следствием резкого охлаждения после импульсного разогрева и «замораживания» высокотемпературной разупорядоченной фазы. Возможно, что присущая объемным «монокристаллам»  $\text{HgCdTe}$  мозаич-

ность, связанная с высокой плотностью малоугловых границ, вызвана появлением в результате низкотемпературного отжига упорядоченных фаз в эквивалентных направлениях [001], [010] и [100], как это наблюдалось при электронно-дифракционном анализе в эпитаксиальных пленках AlGaAs [18].

В заключение авторы считают необходимым отметить, что предложенная идентификация решеточной моды  $137 \text{ см}^{-1}$  не рассматривается ими как однозначное решение вопроса о природе моды  $137 \text{ см}^{-1}$  в сплавах HgCdTe. Например, не исключается возможность появления упорядоченности атомов в какой-либо форме в приповерхностном слое объемных образцов, вызванной усиленной эффузией атомов Hg с поверхности и изменением стехиометрии в приповерхностном слое даже при относительно низких температурах  $\sim 100^\circ\text{C}$ .

### Список литературы

- [1] Amirtharaj P.M., Tiong K.K., Pollak F.H. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1**, 3, 1744 (1983).
- [2] Amirtharaj P.M., Tiong K.K., Paravanthal P., Pollak F.H., Furdyna J.K. *J. Vac. Sci. Technol. A* **3**, 1, 226 (1985).
- [3] Compaan A., Bowman R.C., Cooper D.E. *Semicond. Sci. Technol.* **5**, 3S, S73 (1990).
- [4] Amirtharaj P.M., Dhar N.K., Baars J., Seelewind H. *Semicond. Sci. Technol.* **5**, 3S, S68 (1990).
- [5] Fu Z.W., Dow J.D. *Phys. Rev.* **B 36**, 14, 7625 (1987).
- [6] Kobayashi A., Boy A. *Phys. Rev.* **B 35**, 11, 5611 (1987).
- [7] Козырев С.П., Пырков В.Н., Водопьянов Л.К. *ФТТ* **34**, 8, 2372 (1992).
- [8] Козырев С.П. *ФТТ* (1994).
- [9] Perkowitz S., Rajavel D., Sou I.K., Reno J., Faurie J., Jones C., Casselman T., Harris K.A., Cook J.W., Schetzina J.F. *Appl. Phys. Lett.* **49**, 13, 806 (1986).
- [10] Perkowitz S., Sudharsanan R., Yom S.S. *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 5, 3157 (1987).
- [11] Пырков В.Н., Козырев С.П., Водопьянов Л.К. *ФТТ* **35**, 9, 2479 (1993).
- [12] Борн М., Кунь Х. *Динамическая теория кристаллических решеток.* ИЛ (1958).
- [13] Квятковский О.Е. *ФТТ* **27**, 9, 2673 (1985); **35**, 8, 2154 (1993).
- [14] Квятковский О.Е., Максимов Е.Г. *УФН* **154**, 1, 3 (1988).
- [15] Jahne E. *Phys. Stat. Sol. (b)* **74**, 1, 275 (1976).
- [16] Stringfellow G.B. *J. Cryst. Growth.* **98**, 1/2, 108 (1989).
- [17] Zunger A., Wood D.M. *J. Cryst. Growth.* **98**, 1/2, 1 (1989).
- [18] Kuan T.S., Kuech T.F., Wang W.I., Wilke E.L. *Phys. Rev. Lett.* **54**, 3, 201 (1985).
- [19] Schilfgaarde M., Chen A.-B., Sher A. *Phys. Rev. Lett.* **57**, 9, 1149 (1986).
- [20] Wei S.-H. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 22, 2613 (1987).
- [21] Sher A., Berding M.A., Schilfgaarde M., Chen A.-B. *Semicond. Sci. Technol.* **6**, 12C, C59 (1991).
- [22] Козырев С.П., Пырков В.Н., Водопьянов Л.К. *ФТТ* **34**, 12, 3695 (1992).