

© 1992

ОСОБЕННОСТИ ИК-СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ HgCdMnTe

С. И. Кривень, Ю. И. Мазур, Г. Г. Тарасов, Н. В. Шевченко

Методом Крамерса—Кронига проанализированы спектры отражения четверных полумагнитных соединений HgCdMnTe, снятые в широком интервале температур $5 \leq T \leq 300$ К. Исследована структура комплексной диэлектрической функции $\epsilon(\omega)$ и идентифицированы колебательные моды, генерированные из колебательных состояний бинарных и тройных компонентов. Предложена модель ангармонического резонансного взаимодействия щелевой моды, обусловленной антиструктурным дефектом и разностной двухфононной модой кристалла, объясняющей температурное поведение колебательного состояния в области частот $\nu \approx 105$ см⁻¹.

Особенностью динамики кристаллической решетки многокомпонентных полупроводниковых соединений является наличие значительного числа близких или перекрывающихся ветвей колебательных состояний. При выполнении определенных симметричных условий такие состояния резонируют, модифицируя спектральное распределение, что проявляется в форме спектров ИК-отражения, поглощения, комбинационного рассеяния света, их температурных и концентрационных зависимостях. Узкозонные полупроводниковые соединения — один из наиболее удобных объектов для наблюдения резонансных взаимодействий, поскольку варьирование компонентного состава позволяет в широких пределах изменять параметры кристаллической решетки, зонной структуры, релаксационных процессов, обеспечивая оптимальные условия резонанса. Другим важным обстоятельством является близость энергий электронных и фононных возбуждений, нарушающая критерии адиабатичности в подобных системах и приводящая к возможности возникновения новых физических эффектов. С целью выяснения таких возможностей исследованы кристаллы Hg_{1-x-y}Cd_xMn_yTe, для которых достаточно подробно изучены тройные и бинарные компоненты, что позволяет уверенно идентифицировать их характеристические полосы.

Кристаллы Hg_{1-x-y}Cd_xMn_yTe различных компонентных составов синтезированы модифицированным методом Бриджмена при градиенте температур 35 К/см. Исследуемые образцы характеризуются структурой цинковой обманки и, как правило, имели форму пластин диаметром 10 и толщиной 0.3 мм. Обработка их поверхностей осуществлялась механической полировкой и последующим травлением в растворе бромистого метанола. Однородность распределения марганца устанавливалась по данным рентгеноструктурного анализа. Все кристаллы относились к *n*-типу, причем концентрация свободных носителей, определяемая по результатам холловских измерений, менялась в широких пределах от $n = 1 \cdot 10^{15}$ до $n = 5 \cdot 10^{17}$ см⁻³ при комнатной температуре.

Измерения отражения в спектральном интервале 30—600 см⁻¹ выполнены на Фурье-спектрометре IFS-113V при температурах 5 К $\leq T \leq$ 300 К. Точность определения волновых чисел составляла 1—2 см⁻¹ во всем исследованном диапазоне. Полученные спектры отражения проанализированы методом Крамерса—

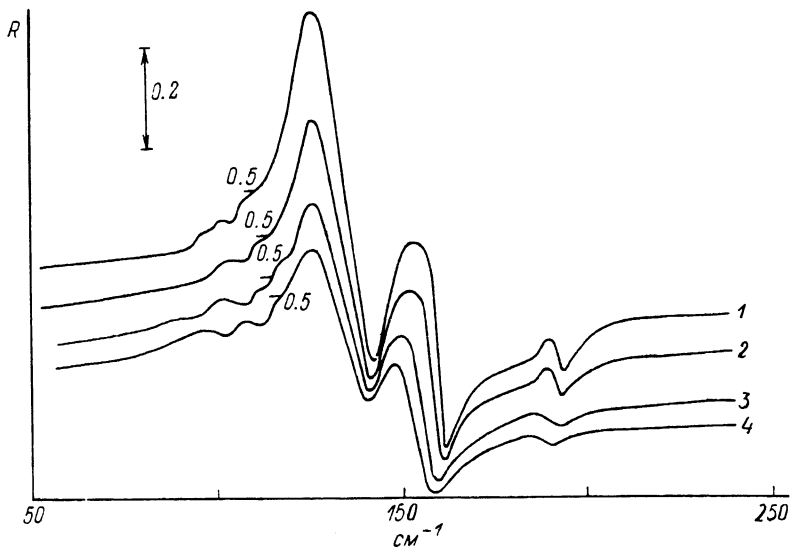


Рис. 1. Спектры отражения кристалла $\text{Hg}_{0.655}\text{Cd}_{0.33}\text{Mn}_{0.15}\text{Te}$, снятые при $T = 5$ (1), 100 (2), 200 (3), 300 К (4).

Кронига, что позволило определить комплексную диэлектрическую проницаемость $\epsilon(\omega)$. Анализ $\epsilon(\omega)$ показал заметное влияние резонансного электрон-фононного взаимодействия на спектр колебательных состояний, что значительно усложняло его интерпретацию. В силу этого мы пока ограничились случаем малых значений концентрации марганца ($\approx 1.5\%$) и низких концентраций свободных носителей $n = 1.9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, позволяющим пренебречь плазмон-фононным взаимодействием и проследить генезис колебательных состояний многокомпонентного твердого раствора.

На рис. 1 представлены спектры отражения кристалла $\text{Hg}_{0.655}\text{Cd}_{0.33}\text{Mn}_{0.015}\text{Te}$, снятые при разных температурах. Как видно из этого рисунка, в спектрах отражения условно можно выделить три области: 1) $80\text{--}140 \text{ см}^{-1}$, 2) $140\text{--}160 \text{ см}^{-1}$, 3) $160\text{--}220 \text{ см}^{-1}$, обусловленные разными физическими причинами. Первая область обычно связывается с существованием дефектных мод, и в ней наблюдаются наиболее сильные изменения формы спектра с увеличением температуры, в частности возрастает широкий пик при $\nu \approx 105 \div 115 \text{ см}^{-1}$. Вторая область спектра отвечает спектральному диапазону продольно-поперечных расщеплений HgCdTe , и в ней температурные изменения формы спектра незначительны. В третьей области доминируют моды, индуцированные ионами Mn^{2+} . Интенсивность пиков в этой области спектра отражения коррелирует с содержанием марганца в кристалле.

Крамерс-крониговское преобразование спектров отражения позволило рассчитать спектральные зависимости $\text{Im}(\epsilon(\omega))$ и $\text{Im}(-\epsilon^{-1}(\omega))$. Они содержат как характеристические пики, так и целый ряд особенностей, выраженных менее ярко. Сравнивая положения характеристических пиков с известными «градуировочными» зависимостями частот поперечных и продольных мод от компонентного состава $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ [1, 2], мы идентифицировали полосы при $\nu = 141$ и $\nu = 160 \text{ см}^{-1}$ как HgTe - и CdTe -подобные LO -моды колебаний решетки, а полосы при $\nu = 123$ и $\nu = 152 \text{ см}^{-1}$ — как соответствующие TO -моды колебаний, измеряемые при гелиевых температурах ($T = 5 \text{ К}$). При повышении температуры от 5 до 300 К положение HgTe -подобных мод не изменяется в пределах погрешности эксперимента, в то время как CdTe -подобные моды сдвигаются в область меньших энергий на $3\text{--}4 \text{ см}^{-1}$. Результаты исследования температурных

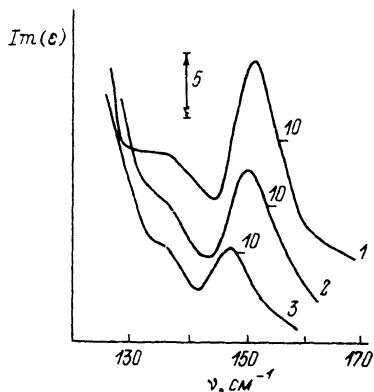


Рис. 2. Область продольно-поперечных расщеплений HgCdTe кристалла $\text{Hg}_{0.655}\text{Cd}_{0.33}\text{Mn}_{0.15}\text{Te}$ при $T = 5$ (1), 100 (2), 300 К (3).

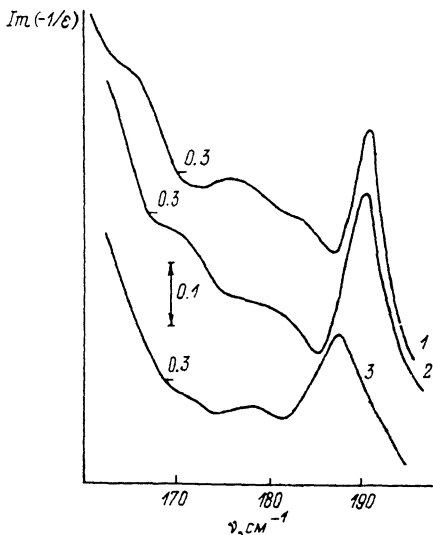


Рис. 3. Спектральная зависимость $-\text{Im}(\epsilon^{-1}(\omega))$ кристалла $\text{Hg}_{0.655}\text{Cd}_{0.33}\text{Mn}_{0.15}\text{Te}$ в области марганцевой моды при $T = 5$ (1), 100 (2), 300 К (3).

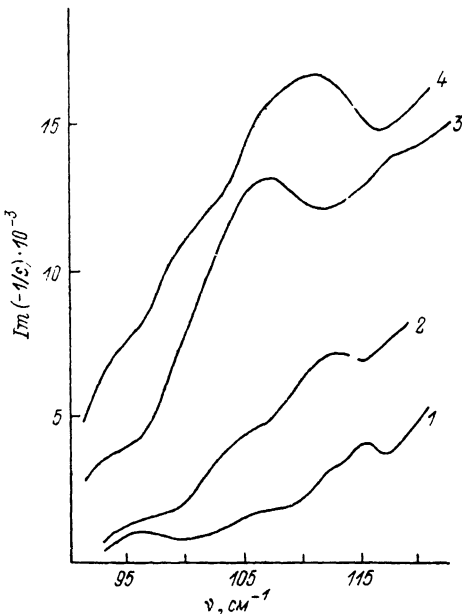
и спектральных изменений в области $LO-TO$ расщеплений HgCdTe коррелируют с известными литературными данными [1, 2]. Ниже мы основное внимание уделим анализу слабых структур спектров $\epsilon(\omega)$ и $-\text{Im}(\epsilon^{-1}(\omega))$.

В области продольно-поперечных расщеплений при низких температурах наблюдается слабая полоса при $\nu = 135 \text{ см}^{-1}$. Эта полоса проявляется в спектре $\text{Im}\epsilon(\omega)$ (рис. 2) и может быть отнесена к колебаниям, имеющим поперечный характер поляризации. Подобные колебания наблюдались также методами КР-спектроскопии [3, 4] и связываются с кластерными модами. Однако методом ИК-спектроскопии кластерная мода $\nu = 135 \text{ см}^{-1}$ наблюдается впервые. Рекурсивные методы расчета плотности состояний $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [5] позволяют естественным образом связать наблюдаемую кластерную моду с колебаниями комплекса, состоящего из трех атомов Hg и атома Cd, связанных с одним и тем же атомом Te.

В области $\nu > 160 \text{ см}^{-1}$ и низких температурах ($T = 5 \text{ К}$) доминирующей особенностью в спектре отражения является пик при $\nu = 191 \text{ см}^{-1}$, амплитуда которого пропорциональна концентрации марганца. $LO-TO$ расщепление для него отсутствует, и моду $\nu = 191 \text{ см}^{-1}$ можно рассматривать как локализованное возбуждение. При повышении температуры до 300 К пик смещается на 4 см^{-1} в сторону меньших энергий и существенно уширяется. Температурная зависимость полуширины пика Γ описывается законом $\sim T^{2.5}$ при температурах $> 200 \text{ К}$ и плавно переходит в зависимость $\sim T^{0.8}$ при температурах ниже 80 К, что указывает на изменение механизма уширения при понижении температуры. Зависимость T^α , где $\alpha > 2$, может быть связана с распадом локализованного возбуждения на два или более фононов решетки, а также с процессами квазиупругого рассеяния фононов решетки на примеси. При понижении температуры эти механизмы дают меньший вклад и в уширении доминируют однофононные процессы.

Как видно из рис. 3, при $T = 100 \text{ К}$ в спектре $-\text{Im}(\epsilon^{-1}(\omega))$ отчетливо выделяются два плеча при $\nu = 170$ и 180 см^{-1} , интерпретация которых проблематична. Анализ модового состава двойных и тройных компонентов показывает, что частота $\nu = 170 \text{ см}^{-1}$, имеющая поляризацию LO -типа, может быть отнесена лишь к LO -моду пленки CdTe, возникающей, возможно, в результате обработки

Рис. 4. Низкоэнергетическое крыло функции потерь $-\text{Im}(\epsilon^{-1}(\omega))$ для $\text{Hg}_{0.655}\text{Cd}_{0.33}\text{Mn}_{0.015}\text{Te}$ при $T = 5$ (1), 100 (2), 200 (3), 300 К (4).



поверхности HgCdMnTe раствором бромистого метанола. В целом же природа структуры высокочастотного крыла CdTe подобной LO -моды требует дополнительных исследований.

Наибольший интерес, с нашей точки зрения, представляет спектральная область $80\text{--}120\text{ см}^{-1}$, поскольку здесь на малом спектральном интервале расположены как дефектные моды разной природы, так и собственные и комбинационные моды решетки. Рис. 4 представляет низкоэнергетическое крыло $-\text{Im}(\epsilon^{-1}(\omega))$ при разных температурах. Выделяющаяся структура прослеживается в широком диапазоне температур (вплоть до 300 К). Наиболее сильная полоса $\nu = 105\text{ см}^{-1}$ интерпретируется в литературе по-разному

[^{1, 6-10}]. В работе [¹] отмечена ее сильная температурная зависимость, не позволяющая отнести полосу к однофоновному процессу. В силу этого было предложено считать ее проявлением разностного процесса $LO-TA$, разрешенного в структуре цинковой обманки для L и X точек зоны Бриллюэна. Используя значения частот $\nu_{LO} = 125$ и $\nu_{TA} = 20\text{ см}^{-1}$ при $T = 77\text{ К}$ авторы [¹] нашли не только разностную частоту $\nu = 105\text{ см}^{-1}$, но и определили энергетическое положение продольной акустической моды $\nu_{LA}(\omega) = 112\text{ см}^{-1}$, которое коррелирует с впервые наблюдаемой нами в ИК-отражении полосой $\nu = 113\text{ см}^{-1}$. Исследования [¹¹⁻¹³] показали, что аналогичная полоса наблюдается в спектрах HgCdTe , CdMnTe , которая относится к примесно-активированной LA -моды CdTe , причем, как показывают оценки, незначительного разупорядочения решетки достаточно для активирования LA -колебаний в спектральной области $\nu < 120\text{ см}^{-1}$.

И наконец, мода $\nu = 95\text{ см}^{-1}$ может быть отнесена к так называемой G -моды, наблюдаемой также в спектрах отражения кристалла $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. На рис. 5 представлены полученные нами спектры отражения $\text{Hg}_{0.89}\text{Mn}_{0.11}\text{Te}$ для различных температур. Аналогичные зависимости приведены также в работе [¹⁴].

Из рис. 5 видно, что мода $\nu = 95\text{ см}^{-1}$ смещается при повышении температуры в область меньших энергий, а при низких температурах попадает в область щели плотности состояний между акустическими и оптическими ветвями HgTe . В работе [¹⁴] высказано предположение, что G -мода связана с ионами Mn^{2+} , поскольку интенсивность отвечающего ей пика коррелирует с содержанием марганца в кристалле. Используя модель 17-атомного кластера, авторы [¹⁴] показали, что из LA -ветви может возникнуть локализованная мода симметрии T_2 , которая имеет такой же по порядку величины колебательный дипольный момент, как и локальная мода, генерированная из оптической ветви. В силу этого она описывается как $G(\omega)$ щелевая мода в спектре отражения. Второй слабый пик, наблюдаемый в той же области спектра отражения MnHgTe , описывается как T -мода, которая в работе [¹⁰] отнесена к резонансным двухфононным процессам. Эта же мода наблюдается и в спектре отражения HgCdMnTe (рис. 4) на частоте $\nu = 105\text{ см}^{-1}$. Модель резонансного двухфононного процесса предполагает наличие равенства ширины запрещенной зоны и энергии падающего фотона, отвечающей $\nu_{LO} - \nu_{TA}$. Для большинства составов HgCdMnTe это условие не выполняется,

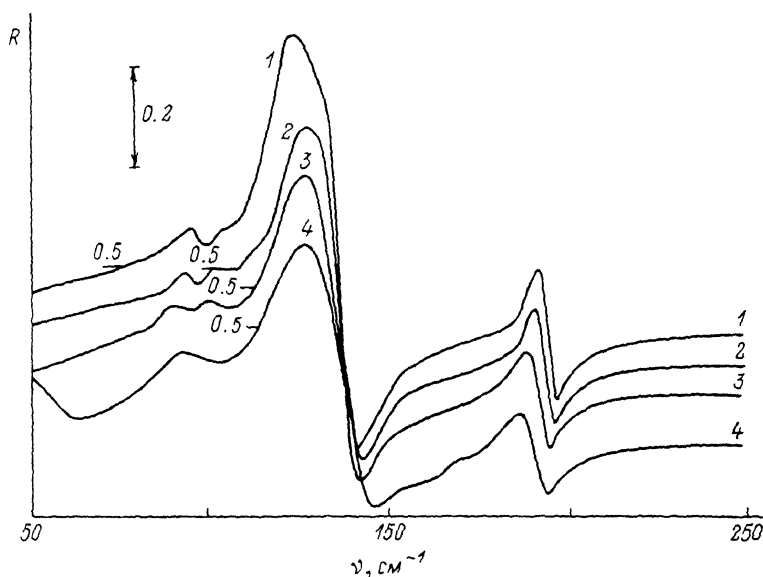


Рис. 5. Температурные изменения спектров отражения $\text{Hg}_{0.89}\text{Mn}_{0.11}\text{Te}$ при $T = 5$ (1), 100 (2), 200 (3), 300 К (4).

однако полоса $\nu = 105 \text{ см}^{-1}$ наблюдается во всех измеренных нами составах (включая составы с положительной энергетической щелью), в том числе и при низких температурах ($T = 5 \text{ К}$), когда разностные процессы вымораживаются. Основные характеристические особенности анализируемой полосы — большую силу осциллятора в спектрах ИК-отражения и температурную зависимость пика — невозможно объяснить отдельно в рамках моделей антиструктурного дефекта [15] или двухфононного разностного перехода [1, 2]. Их согласование достигается в рамках модели ангармонического резонансного взаимодействия генерируемой антиструктурным дефектом щелевой моды и моды разностных решеточных колебаний HgTe . Ранее модель резонанса локализованного возбуждения и спектра двухфононных состояний решетки привлекалась для описания температурных и концентрационных зависимостей CdSse [16]. В результате резонансного взаимодействия происходит гибридизация волновых функций резонирующих состояний и возникает тонкая структура спектрального распределения. Сила осциллятора перехода в поглощении увеличивается за счет «подмешивания» волновых функций локализованных состояний, а температурная зависимость спектра определяется в основном температурной зависимостью моды разностной частоты. Теоретическое рассмотрение модели и сравнение ее результатов с результатами эксперимента мы приведем в отдельной работе. Здесь же мы отметим, что модель качественно отражает как температурные, так и концентрационные особенности спектра отражения в области щелевых мод кристалла HgCdMnTe .

Проведенный анализ тонкой структуры спектральных зависимостей $\epsilon(\omega)$ позволяет в частном случае кристалла HgCdMnTe идентифицировать практически все колебательные состояния, развивающиеся из состояний бинарных и тройных компонент полупроводникового твердого раствора. Исследование температурных изменений спектров отражения позволяет предложить модель ангармонического резонансного взаимодействия щелевых и разностных мод HgCdTe , описывающую особенности температурного поведения пика в области $\nu \approx 105 \text{ см}^{-1}$. Другие компонентные составы, для которых уменьшается ширина запрещенной зоны, а также составы с большой концентрацией свободных электронов требуют учета вклада свободных носителей и переходов в более высокие энергетические состояния и будут рассмотрены отдельно.

- [1] Baars J., Sorger F. // *Solid St. Commun.* 1972. V. 10. N 9. P. 875—878.
- [2] Kozyrev S. P., Vodopyanov L. K., Triboulet R. // *Solid St. Commun.* 1983. V. 45. N 4. P. 383—385.
- [3] Tiong K. K., Amirtharaj P. M., Parayanthal P., Pollak F. H. // *Solid St. Commun.* 1984. V. 50. N 10. P. 891—894.
- [4] Vodopyanov L. K., Kozyrev S. P., Aleshchenko Ju. A., Triboulet R. // *Marfaing J. Proc. 17th Int. Conf. on Physics of semiconductors (San Francisco, 1984) / Ed. J. D. Chadi, W. A. Harrison. N. Y., Berlin, Heidelberg, Tokio: Springer, 1985. P. 947—950.*
- [5] Fu Z., Dow J. D. // *Phys. Rev B.* 1987. V. 36. N 14. P. 7625—7626.
- [6] Иванов М. А., Квашнина Л. Б., Кривоглаз М. А. // *ФТТ.* 1965. Т. 7. № 7. С. 2047—2052.
- [7] Лисица М. П., Тарасов Г. Г., Бережинский Л. И. // *ФТТ.* 1974. Т. 16. № 5. С. 1302—1307.
- [8] Козырев С. П., Водопьянов Л. К., Трибуле Р. // *ФТТ.* 1983. Т. 25. № 3. С. 635—641.
- [9] Amirtharaj P. M., Tiong K. K., Parayanthal P., Pollak F. H., Furdyna J. K. // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1985. V. 3. N 1. P. 226—232.
- [10] Witowski A. H., Grynberg M. // *Phys. Stat. Sol. (b).* 1980. V. 100. P. 989—997.
- [11] Rowe J. M., Nicklow R. H., Price D. L., Zanio K. // *Phys. Rev. B.* 1974. V. 10. P. 671—676.
- [12] Venugopalan S., Petrou A., Galazka R. R., Ramdas A. K., Rodriguez S. // *Phys. Rev. B.* 1982. V. 25. P. 2681—2686.
- [13] Clayman B. P., Orlowski T. A., Becla P. // *J. Appl. Phys.* 1989. V. 66. N 2. P. 835—837.
- [14] Lu W., Yu Z. Y., Ye H. J., Xu W. L., Ma K. J., Shen S. C. // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 40. N 5. P. 3383—3389.
- [15] Talwer D. N., Vandevyver M. // *J. Appl. Phys.* 1984. V. 56. N 6. P. 1601—1607.
- [16] Лисица М. П., Тарасов Г. Г., Яремко А. М. // *ФТТ.* 1977. Т. 19. № 4. С. 1122—1126.

Институт полупроводников
АН Украины
Киев

Поступило в Редакцию
13 мая 1991 г.
В окончательной редакции
11 ноября 1991 г.