

© 1992

СПЕКТРЫ ПРОПУСКАНИЯ $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ В ДАЛЕКОЙ ИК-ОБЛАСТИ

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

Исследованы ИК-спектры пропускания многокомпонентных твердых растворов HgCdMnTe . Показано, что двухмодовый характер перестройки фононных спектров HgCdTe существенно сказывается на характере активирования поперечных и продольных акустических мод как в запрещенном симметрией однофононном поглощении 1-го порядка, так и в многофононных спектрах. Появление разных акустических и резонансных мод связано со структурным разупорядочением подрешеток HgTe и CdTe , индуцированным ионами Mn .

Многокомпонентные твердые растворы $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ представляют значительный интерес как с точки зрения практических применений [1], так и с точки зрения разнообразия физических эффектов, наблюдаемых, в частности, в фононной области спектра. При малых концентрациях марганца ($y < 0.05$) фононный спектр раствора отвечает двухмодовому характеру перестройки с изменением x . В спектрах ИК-отражения выделяются перекрывающиеся области продольно-поперечных расщеплений CdTe - и HgTe -подобных колебаний, для которых построены «градуировочные» зависимости частот фононов от компонентного состава HgCdTe [2, 3]. Вне области остаточных лучей располагаются моды, индуцированные структурным разупорядочением решетки, разностные и суммарные комбинационные колебания основной решетки. Дефектные моды (кластерные, поверхностные) HgCdTe , частоты которых лежат в области его $LO-TO$ расщеплений, хорошо изучены методами КР-спектроскопии в [4-6], а в настоящее время — методом ИК-отражения [7, 8]. Гораздо меньше информации о структуре фононных спектров HgCdTe , лежащих выше и ниже по шкале энергий области остаточных лучей; данные об этих спектрах для $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ отсутствуют вообще. Значимость же их исследований очевидна, поскольку они позволяют получить сведения о степени структурного разупорядочения кристалла, роли примеси Mn в стабилизации решетки, участии скомпенсированных неконтролируемых примесей, неактивных в электрических измерениях, в динамике решетки. В настоящей работе мы представляем результаты исследований спектров пропускания $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ в широком температурном интервале.

Монокристаллы $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ ($x = 0.33$, $y = 0.02$), имеющие структуру цинковой обманки, выращивались модифицированным методом Бриджмена. Для измерений пропускания были отобраны образцы с минимальной концентрацией электронов ($n = 1.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) при температуре жидкого азота. Как правило, толщина образца d после механической и последующей химической полировки в растворе 4%-ного бромистого метанола составляла ~ 200 мкм. Однородность распределения марганца устанавливалась по данным рентгеноструктурного анализа и сохранялась по площади образца постоянной в пределах $\Delta y = \pm 0.002$. Оптические измерения в области температур 5—300 К выполнены с помощью Фурье-спектрометра IFS-113V. Точность измерений во всем исследованном участке спектра (от 40 до 400 см^{-1}) не превышала 2 см^{-1} .

В спектрах пропускания $\text{Hg}_{0.65}\text{Cd}_{0.33}\text{Mn}_{0.02}\text{Te}$, имеющих сильную частотную зависимость, можно выделить несколько характерных интервалов — участок сильного поглощения, включающий в себя область остаточных лучей для кристаллов толщиной $d = 0.02$ см, охватывает спектральный интервал ν от 95 до 165 см^{-1} . Спектральный диапазон от 60 до 95 см^{-1} , который отвечает минимальным значениям функции плотности однофононных состояний как для HgTe , так и для CdTe [9]; интервал от 165 см^{-1} вплоть до области суммарных двухфононных переходов, который включает в себя пик при $\nu \approx 190 \text{ см}^{-1}$, соответствующий локальному колебанию марганца, а также области пропускания $\nu \approx \approx 240 \div 320$ и $\nu > 320 \text{ см}^{-1}$, отвечающие суммарным двухфононным и трехфононным процессам соответственно [10].

Для анализа спектров пропускания $T(\nu)$ в каждой из выделенных областей мы использовали ранее измеренные спектры отражения $R \equiv R(\nu)$ и рассчитали коэффициент поглощения $\alpha \equiv \alpha(\nu)$ по формуле

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1 - R)^2 + \sqrt{(1 - R)^4 + 4T^2R^2}}{2T} \right).$$

Коэффициент поглощения кристаллов $\text{Hg}_{0.65}\text{Cd}_{0.33}\text{Mn}_{0.02}\text{Te}$ в спектральной области ниже 95 см^{-1} представлен на рис. 1 для двух температур (штриховые кривые). На этом же рисунке приведены также (сплошные линии) результаты работы [11], снятые в сходных с нашими экспериментальными условиями, для образцов $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ с таким же, как у нас, содержанием Cd ($x = 0.33$). Сравнивая структуру поглощения в этой области спектра со структурой спектров поглощения CdMnTe и HgCdTe [11-13], мы пришли к выводу, что широкая полоса поглощения $\nu \approx 30 \div 45 \text{ см}^{-1}$ может быть связана с поперечными акустическими модами NdTe и CdTe типа. Такие моды, обычно запрещенные в кубических кристаллах с центром инверсии, активируются разупорядочением кубической структуры каждой из компонент за счет микронеоднородностей, возникающих в результате локального обогащения по одному из компонентов, а также примесных ионов марганца. С ионами Mn может быть связана и полоса $\nu \approx 53 \text{ см}^{-1}$, которая имеет сильную температурную зависимость и в работе [12] отнесена к резонансным модам Mn в CdTe . Следует сказать, что этой же области спектра отвечает и широкий боковой пик однофононной плотности состояний CdTe , связанный с ТА модами.

Область сильного поглощения начинается с энергий ($\nu \approx 95 \text{ см}^{-1}$), гораздо меньших 118 см^{-1} низкоэнергетического предела области $LO-TO$ расщеплений. Характерная частота $\nu \approx 95 \text{ см}^{-1}$ наблюдается и в спектре отражения [8] в виде слабой структуры функции $\text{Im}(-1/\epsilon(\nu))$, где $\epsilon(\nu)$ — комплексная диэлектрическая функция смешанного кристалла. Используя данные Телвера и Вендевивера [9], мы отнесли это колебание как по типу поляризации, так и по энергетическому положению к LA модам HgTe , оптически активируемым структурным разупорядочением HgCdTe . Подобная полоса в спектрах пропускания HgCdTe наблюдалась и в работе [14], однако не была идентифицирована. Проведенная нами идентификация полос в низкочастотной области спектра согласуется также с результатами расчета функции плотности однофононных состояний для $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ и $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [15].

Область спектра пропускания выше области продольно-поперечных расщеплений $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ начинается с полосы $\nu \approx 190 \text{ см}^{-1}$, которая на первый взгляд однозначно связывается с локальным колебанием Mn . Интенсивность пика коррелирует с концентрацией Mn , а его температурная зависимость типична для локальных колебаний [16]. В действительности ситуация несколько сложнее, так как в этой области спектра наблюдается пик и в отсутствие Mn . На рис. 2 приведены спектры пропускания, полученные разными авторами [11, 14], и наши

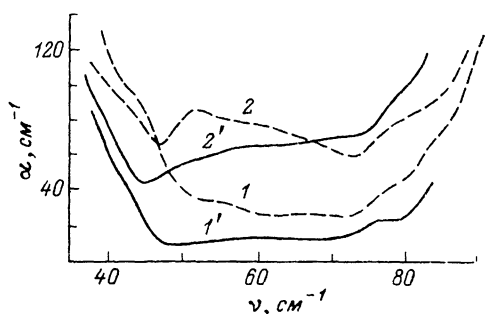


Рис. 1. Коэффициент поглощения α кристаллов $\text{Hg}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{Te}$ (сплошные кривые [11]) и $\text{Hg}_{0.65}\text{Cd}_{0.33}\text{Mn}_{0.02}\text{Te}$ (штриховые кривые; наст. раб.) в спектральной области $\nu < 95 \text{ см}^{-1}$.
 $T = 5 \text{ К}$ (1, 1'), 100 К (2, 2'). Пик при $\nu = 53 \text{ см}^{-1}$ связан с резонансной модой иона Mn.

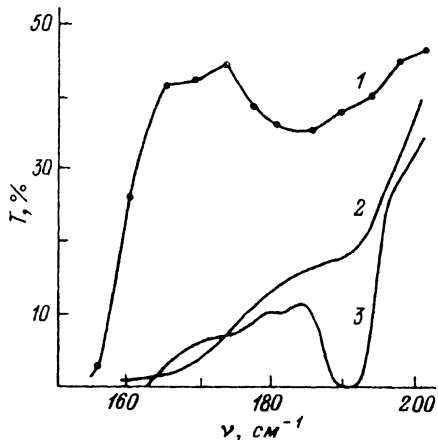


Рис. 2. Пропускание T кристаллов HgCdMnTe и HgCdTe в спектральной области $\nu \approx 160 \div 200 \text{ см}^{-1}$.

1 — $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ ($d = 0.0019 \text{ см}$), данные [14], $T = 4.2 \text{ К}$; 2 — $\text{Hg}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{Te}$ ($d = 0.029 \text{ см}$), данные [11], $T = 77 \text{ К}$; 3 — $\text{Hg}_{0.65}\text{Cd}_{0.33}\text{Mn}_{0.02}\text{Te}$ ($d = 0.021 \text{ см}$), наши данные, $T = 5 \text{ К}$.

данные для $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, не легированных и легированных Mn; полоса $\nu \approx 190 \text{ см}^{-1}$ ясно идентифицируется на всех спектрах.

Анализ результатов расчета динамики примеси в кристаллах HgTe , CdTe показывает, что в структуру спектра HgCdMnTe при $\nu \approx 190 \text{ см}^{-1}$ могут вносить вклад и разные примесные атомы, например Si, Al, K, Na. Как следует из результатов расчета частот локальных и щелевых мод для различных фоновых дефектов, примеси Al, K и Fe, замещающие Cd в решетке CdTe , а также Si, Na, замещающие Hg в решетке HgTe , могут дать локализованное колебательное состояние с $\nu \approx 190 \text{ см}^{-1}$. Причиной высокой концентрации этих дефектов в монокристаллах HgCdMnTe могут быть как исходные компоненты, так и реакция расплава с кварцевой ампулой в процессе кристаллизации, что подтверждается методами вторичной ионной масс-спектрометрии, рентгеновской топографии и атомной абсорбции [17, 18]. И наконец, вклад в поглощение в окрестности $\nu \approx 190 \text{ см}^{-1}$ дает $2LA(L)$ колебание HgTe .

Низкотемпературное поглощение исследуемых кристаллов в области $\nu \approx 200 \div 400 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3) имеет богатую структуру, которая связана, с одной стороны, с многомодовым характером перестройки фононного спектра решетки HgCdTe , а с другой — с наличием определенного числа дефектных мод, что позволяет даже в структуре цинковой обманки получить большое количество суммарных частот различных фононных ветвей и возбуждений. В спектре двухфононных переходов (рис. 3, а) выделяется полоса в области $\nu \approx 220 \text{ см}^{-1}$, которая сохраняет свою структуру вплоть до температур $T \approx 300 \text{ К}$. Поглощение в максимуме полосы составляет $\approx 2 \text{ см}^{-1}$. Анализ дисперсионных зависимостей $\nu(k)$ компонент HgCdTe , их концентрационных и температурных зависимостей показывает, что в соответствии с правилами отбора для структуры цинковой обманки [19] в этой области спектра могут проявляться обертоны $2LA(L)$ CdTe , суммарные комбинации $TO(X) + LA(X)$ HgTe , $LO(X) + LA(X)$ HgTe , $LO(L) + LA(L)$ HgTe , т. е. активную роль играют продольные акустические моды, запрещенные в ИК-поглощении и КР-света 1-го порядка. Другим вариантом объяснения anomalously большого (для двухфононных спектров) поглощения в области 200 см^{-1} (рис. 3, а) является возможность проявления так называемых

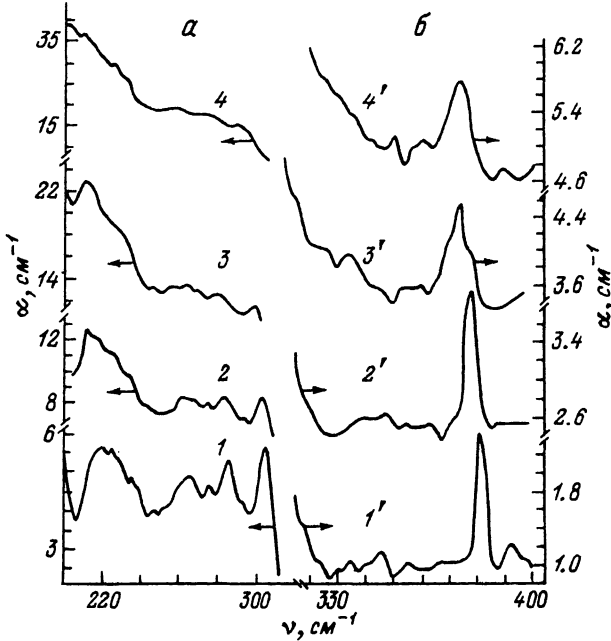


Рис. 3. Многофононные спектры поглощения $\text{Hg}_{0.65}\text{Cd}_{0.33}\text{Mn}_{0.02}\text{Te}$ при различных температурах. 1, 1' — $T = 5$; 2, 2' — 100; 3, 3' — 200; 4, 4' — 300 К. *a* — область двухфононного поглощения; *b* — область трехфононного поглощения. Обертон локального колебания иона Mn расположен при $\nu = 380 \text{ см}^{-1}$ ($T = 5 \text{ К}$).

боковых полос (side-bands) [20] локальных колебаний ионов Mn и других примесей, индуцирующих локализованные состояния в области $\nu \approx 190 \text{ см}^{-1}$. Возникающие боковые полосы отвечают пикам в акустическом сплошном спектре, соответствующим резонансным колебаниям, либо пикам плотности однофононных состояний. Учитывая структуру спектра поглощения в области $\nu \leq 60 \text{ см}^{-1}$, можно предположить, что форма полосы $\nu \approx 220 \text{ см}^{-1}$ отражает структуру функции плотности состояний в области поперечных акустических колебаний с центральным пиком HgTe при $\nu \approx 30 \text{ см}^{-1}$. Смещение пика поглощения с температурой тогда естественно связать со сдвигом пика локального колебания иона Mn [8].

В интервале частот $\nu \approx 240 \div 320 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3, *a*) располагаются обертоны и суммарные тоны частот из области LO—TO расщеплений для компонентов твердого раствора HgCdTe. Слабое поглощение с пиком $\nu \approx 245 \text{ см}^{-1}$ определяет границу суммарных оптических переходов в фонном спектре и отвечает обертону 2TO (Γ) HgTe. Как видно из этого рисунка, положение его практически не изменяется с изменением температуры, что коррелирует с данными по ИК-отражению для TO (Γ) моды HgTe-компоненты [8]. Сильный температурный сдвиг пика поглощения на частоте $\nu \approx 304 \text{ см}^{-1}$ (порядка 10 см^{-1} при изменении температуры от 5 до 300 К) позволяет приписать его колебанию 2TO (X) CdTe-компоненты. Действительно, частота TO-колебания CdTe заметно смещается (на 5 см^{-1}) в сторону меньших значений с повышением температуры, что свидетельствует о сильном ангармонизме колебания. В силу этого интенсивность соответственного двухфононного пика оказывается значительной (порядка 1.5 см^{-1}), а сдвиг его частоты равен удвоенному сдвигу частоты основного перехода. Частоту перехода с $\nu \approx 265 \text{ см}^{-1}$ можно отнести как к обертонам продольного оптического колебания в центре зоны Бриллюэна 2LO (Γ) HgTe, так и составному тону TO (L) HgTe + TO (L) CdTe. Слабая полоса при $\nu = 276 \text{ см}^{-1}$ по своему

энергетическому положению совпадает с частотой суммарного перехода $TO(\Gamma)$ $HgTe + TO(\Gamma)$ $CdTe$. При идентификации полос из области $\nu \approx 240 \div 320 \text{ см}^{-1}$ мы использовали ранее определенные по спектрам ИК-отражения частоты LO и TO фононов [8] и экстраполировали их значения для данного компонентного состава $HgCdTe$ по дисперсионным зависимостям для компонент $CdTe$, $HgTe$ [9]. Для более точной подгонки следовало бы использовать дисперсионные зависимости для $HgCdTe$ и его функцию плотности двухфононных состояний, однако теоретические расчеты этих зависимостей в настоящее время отсутствуют. Заметим также, что интенсивность двухфононных пиков, в которые могут давать вклад ангармонические колебания $CdTe$, как правило, выше интенсивности пиков, которым отвечают колебания лишь $HgTe$.

На рис. 3, б приведены спектры многофононного поглощения $HgCdTe$ в интервале от $\nu \approx 320$ до $\nu = 400 \text{ см}^{-1}$. Область трехфононных оптических переходов расположена выше $\nu \approx 360 \text{ см}^{-1}$, отвечающий $3TO(\Gamma)$ $HgTe$. Ниже этой частоты многофононный спектр формируется с участием акустических ветвей. В частности, структуру в области частот $\nu \approx 330 \div 350 \text{ см}^{-1}$ можно связать с поперечными колебаниями $2TO(X)$ $CdTe + TA(X)$ $HgTe$, $CdTe$; $2TO(L)$ $CdTe + TA(X)$ $CdTe$, $HgTe$; $TO(L) + TO(X) + TA(L)$ $CdTe$. Приведенные комбинации переходов имеют высокую дипольную активность [10] и, как следует из рис. 3, б, отражают температурную зависимость $2TO$ $CdTe$ моды, смещаясь в сторону меньших энергий на значительную величину. Перегиб в области $\nu = 320 \text{ см}^{-1}$, по-видимому, обусловлен $2LO$ $CdTe$ переходом. Сильный переход ($\alpha \approx 1.5 \text{ см}^{-1}$) на частоте $\nu = 380 \text{ см}^{-1}$ связан с обертоном локального колебания Mn ($\nu \approx 190 \text{ см}^{-1}$). Интенсивность пика пропорциональна концентрации Mn , а сдвиг максимума полосы в сторону меньших энергий примерно равен удвоенному сдвигу частоты локального колебания Mn при увеличении температуры от 4 до 300 К. Следует отметить и сложный характер изменения формы полосы поглощения ИК-света обертоном. Анализ механизмов, приводящих к таким зависимостям формы полос обертонов, мы приведем в отдельной работе.

В заключение отметим, что проведенное исследование спектров пропускания монокристаллов $HgCdMnTe$ в области решеточных переходов показывает, что двухмодовый характер перестройки фононных спектров $HgCdTe$ существенно сказывается и на характере активирования поперечных и продольных акустических мод как в запрещенном симметрией однофононном поглощении 1-го порядка, так и в многофононных спектрах. Анализ закономерностей проявления акустических мод позволяет сделать выводы о роли примесных атомов и структурных дефектов в изменении динамических свойств многокомпонентных твердых растворов.

Список литературы

- [1] Wong S., Becla P. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1986. V. 4. N 4. P. 2019—2023.
- [2] Baars J., Sorger F. // Solid State Commun. 1972. V. 10. N 9. P. 875—878.
- [3] Козырев С. П., Водопьянов Л. К., Трибуле П. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 3. С. 635—641.
- [4] Mooradian A., Harman T. C. // Proc. Conf. Physics of Semimetals and Narrow-Gap Semiconductors. Dallas, 1970 / Ed. D. L. Carter and R. T. Bate. Pergamon, New York, 1971. P. 297—301.
- [5] Amirtharaj P. M., Tiong K. K., Parayanthal P., Pollak F. H. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1985. V. 3. N 1. P. 226—232.
- [6] Алещенко Ю. А., Водопьянов Л. К. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 9. С. 2891—2893.
- [7] Amirtharaj P. M., Dhar N. K., Baars J., Seelewing H. // Semicond. Sci. Technol. 1990. V. 5. P. 68—72.
- [8] Кривень С. И., Мазур Ю. И., Тарасов Г. Г., Шевченко Н. В. // ФТТ. 1992 В. 3. С. 955—960.
- [9] Talwar D. N., Vandevyver M. // J. Appl. Phys. 1984. V. 56. N 6. P. 1601—1607.
- [10] Casselman T. N., Hansen G. L. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1983. V. 1. N 3. P. 1683—1686.
- [11] Shen S. C., Chu J. H. // Solid State Commun. 1983. V. 48. N 12. P. 1017—1021.
- [12] Shen S. C., Chy J. H., Ye H. J. // Proceedings of the 17th International Conference on the Semiconductors of Physics (San Francisco, 1984). Springer-Verlag, New York, 1985. P. 1189—1193.
- [13] Clayman B. P., Orlovski T. A., Besla P. // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. N 2. P. 835—837.

- [14] Carter D. L., Kinch M. A., Buss D. D. // Proc. Conf. Physics of Semimetals and Narrow—Gap Semiconductors. Dallas, 1970 / Ed. D. L. Carter and R. T. Bate. Pergamon, New York, 1971. P. 273—277.
- [15] Li W., Yu Z. Y., Ye H. J., Xu W. L., Shen S. C. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. N 5. P. 3383—3386.
- [16] Barker A. S., Jr., Sievers A. J. // Rev. Mod. Phys. 1975. V. 47. Suppl. N 2. P. 1—180.
- [17] Хомина Е. Н., Филатов А. В., Горенбург В. И., Шафранюк В. П., Сусов Е. В., Попов С. А. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1991. Т. 27. № 5. С. 933—937.
- [18] Филатов А. В., Невский О. Б., Каган Н. Б., Краснухин В. В., Хомина Е. Н., Сусов Е. В. // Кристаллография. 1988. Т. 33. № 5. С. 1232—1238.
- [19] Бирман Дж. Пространственная симметрия и оптические свойства твердых тел. М.: Мир, 1978. Т. 2. С. 352.
- [20] Марадудин А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М.: Мир, 1968. С. 432.

Институт полупроводников
АН Украины
Киев

Поступило в Редакцию
10 декабря 1991 г.
В окончательной редакции
15 мая 1992 г.