

УДК 535.343.2

© 1992

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕСТРОЙКИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ СПЛАВОВ ПОЛУПРОВОДНИК—ПОЛУМЕТАЛЛ CdTe—HgTe РЕШЕТОЧНЫЕ МОДЫ Cd—Te И Hg—Te КОЛЕБАНИЙ

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

Анализ параметров решеточных осцилляторов, полученных из дисперсионного анализа и анализа Крамерса—Кронига спектров решеточного отражения сплавов $Cd_{1-x}Hg_xTe$, проводился в рамках модельной структуры сплава, образованной пятью базисными ячейками $Cd(4-n)Hg(n)Te$ ($n = 0, 1, 2, 3, 4$) из тетраэдрически расположенных катионов вокруг общего аниона Te. Каждой базисной ячейке соответствует своя мода Cd—Te и Hg—Te колебаний. Таким образом, спектры решеточного отражения всех сплавов $Cd_{1-x}Hg_xTe$ аппроксимировались свойствами четырех мод Cd—Te колебаний и четырех мод Hg—Te колебаний пяти базисных ячеек $Cd(4-n)Hg(n)Te$. Частоты решеточных мод определяются катионной конфигурацией базисных ячеек и не зависят от состава сплава; от состава сплава зависят силы их осцилляторов. Анализ сил осцилляторов решеточных мод для каждого состава сплава позволяет получить информацию об относительном содержании базисных ячеек в сплаве данного состава и соответственно о характере катионных замещений. Аномальная температурная зависимость частот решеточных мод Hg—Te колебаний (частота увеличивается с повышением температуры) в сплавах, обогащенных HgTe, коррелирует с аномальной температурной зависимостью ширины запрещенной зоны для этих составов сплава.

Кристаллические сплавы (твердые растворы, смешанные кристаллы) $A_{1-x}B_xC$, образованные бинарными соединениями AC и BC с простой структурой с двумя атомами в элементарной ячейке, по характеру перестройки фононного спектра при изменении молярного состава сплава делятся на два основных типа. Первый тип сплавов характеризуется «одномодовым поведением» с одиночной полосой отражения, положение которой с изменением состава сплава непрерывно меняется от значения частоты полосы решеточного отражения одного предельного соединения ($x = 0$) до другого ($x = 1$), и интенсивность полосы сохраняет примерно постоянное значение. Второй тип сплавов представляет собой «двухмодовое поведение». В этом случае в области промежуточных концентраций сплава проявляются две полосы решеточного отражения с частотами, близкими к частотам полос отражения предельных бинарных соединений. Интенсивность каждой из полос примерно пропорциональна молярной концентрации компоненты сплава.

Первый тип кристаллических сплавов реализуется в твердых растворах щелочно-галогенидных соединений, второй тип — в сплавах бинарных соединений $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^V$, кристаллизующихся в структуре цинковой обманки или вюрцита. Физическая причина наличия нескольких типов кристаллических сплавов в отношении их решеточных колебаний состоит в следующем. В кристаллах с чисто ионной связью возникает дальнедействующее электростатическое поле, обусловленное усредненным расположением ионов в кристаллическом сплаве. Действие такого поля на каждую ионную пару приводит к существованию одной усредненной частоты колебания, сдвигающейся с изменением состава сплава. В случае кристаллов с преобладающей ковалентной связью среднее макроскопическое поле сильно ослаблено. Частота колебаний в кристалле определяется короткодействующими связями между ближайшими соседями, и взаимодействия аниона с каждым из двух катионов в случае катионного сплава могут быть в

значительной степени независимыми, что и приводит к существованию нескольких мод решеточных колебаний. Большинство работ по теории кристаллических сплавов и моделям, описывающих решеточные колебания, связаны с нахождением общего априорного критерия оценки типа кристаллического сплава — «одномодовый» или «двухмодовый» — и соответственно поведения одной частоты или двух частот колебательных мод в зависимости от состава сплава (см., например, обзоры [1, 2]).

Несколько выходящей за пределы чисто «двухмодовой» концепции полупроводниковых сплавов является работа Верлеура и Баркера [3], в которой они интерпретировали систему сплавов $\text{GaAs}_y\text{P}_{1-y}$ как двухмодовую систему с дополнительной структурой. Спектры решеточного отражения этих сплавов удовлетворяют требованиям «двухмодовой» системы, но в каждой полосе решеточного отражения наблюдается дополнительная структура. Чисто «двухмодовая» система описывается трехкоординатной (две координаты — для анионов As и P, одна — для Ga) моделью однородных смещений REI (random—element— isodisplacement) — она дает только две TO моды, третья — акустическая. Чтобы объяснить наличие двух основных TO мод двухмодового кристаллического сплава и дополнительной структуры слабых мод, Верлеур и Баркер развили модель REI до 13-координатной с учетом трехмерной кристаллической структуры сплава и допустили возможность атомам As и P распределяться по анионной подрешетке не произвольно, а с тенденцией к образованию кластеров из одного вида атомов. Примечательно, что только при наличии достаточно сильной тенденции к кластерообразованию из 12 оптических мод (одна мода акустическая из 13 мод для 13-координатной модели) две окажутся наиболее сильными для всех составов (y) и будут определять колебательные свойства «двухмодовой» системы, а более слабые будут определять возможную структуру дополнительных мод. Аналогичная интерпретация структуры спектров решеточного отражения рассматривалась нами для сплавов $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ при $T = 85$ К в работе [4]. Спектр отражения $R(\omega)$ сплава характеризуется двумя сильными полосами, частотное положение которых слабо меняется с изменением состава, а для составов с $x = 0.1—0.6$ в области полосы CdTe-подобного колебания наблюдается четко выраженная структура. Из дисперсионного анализа спектров решеточного отражения определялись параметры решеточных осцилляторов (резонансная частота, сила осциллятора), и для каждой из полос решеточного отражения выбирались наиболее сильные осцилляторы, которые рассматривались как CdTe- и HgTe-подобные моды в соответствии с двухмодовым типом перестройки колебательных спектров. Остальные, более слабые осцилляторы с частотами из области $LO—TO$ расщепления сильной CdTe-подобной моды использовались для объяснения тонкой структуры спектров отражения в области CdTe-подобного колебания, а само наличие тонкой структуры в спектрах отражения рассматривалось как проявление эффекта кластерообразования в сплавах, т. е. более высокой вероятности по сравнению со случайным распределением обнаружить два одинаковых катиона рядом в катионной подрешетке.

1. Частоты решеточных мод Cd—Te и Hg—Te колебаний

В настоящей работе (см. нашу предыдущую статью [5]), последовательно восстанавливая из спектра отражения $R(\omega)$ сплава $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ диэлектрическую функцию $\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$ и раскладывая функцию $\epsilon''(\omega)$ в силу ее аддитивности на лорентцовые контуры решеточных осцилляторов, мы получили параметры решеточных осцилляторов, которые определяют длинноволновые оптические свойства сплавов $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$. Значения резонансных частот осцилляторов в зависимости от состава сплава (x) представлены на рис. 1, где скобками изображена ширина лорентцовых контуров для соответствующих осцилляторов.

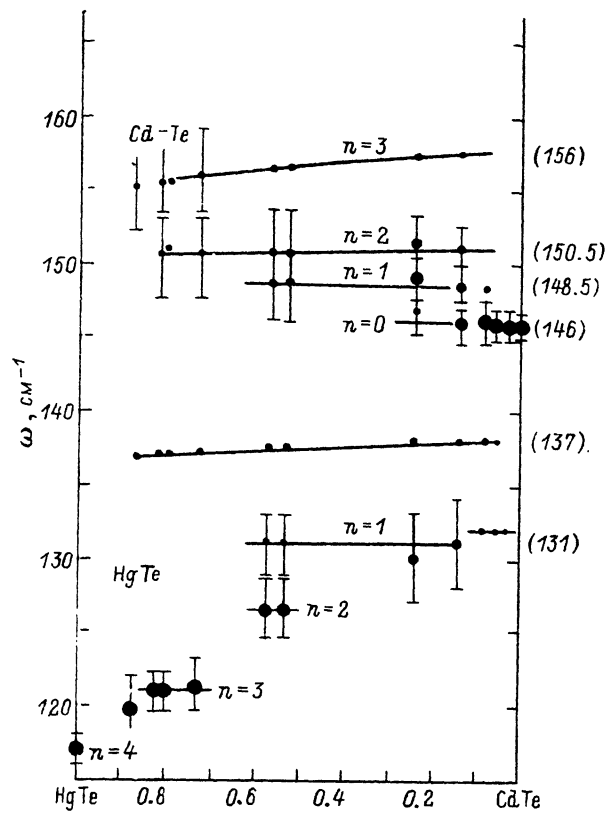


Рис. 1. Распределение частот решеточных TO мод ω_n^C и ω_n^H $Cd-Te$ и $Hg-Te$ колебаний базисных ячеек $Cd(4-n)Hg(n)Te$ ($n=0, 1, 2, 3, 4$) в зависимости от состава сплава $Cd_{1-x}Hg_xTe$ при 25 К.

На кривых указана ширина лоренцевых контуров решеточных осцилляторов.

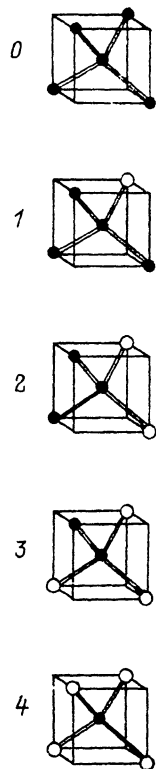


Рис. 2. Тетраэдрические базисные ячейки $Cd(4-n)Hg(n)Te$ с $n=0, 1, 2, 3, 4$ для сплава $Cd_{1-x}Hg_xTe$.

$P_n^C(x)$ — вероятность атомам Cd в сплаве состава (x) находиться в базисной ячейке $Cd(4-n)Hg(n)Te$, $P_n^H(x)$ — аналогичная вероятность для атомов Hg .

Распределение решеточных осцилляторов $CdTe$ -подобных колебаний для всех составов сплава $Cd_{1-x}Hg_xTe$ по четырем модам соответствует модели микроструктуры псевдобинарных сплавов со структурой цинковой обманки. Поскольку в структуре цинковой обманки для катионных сплавов $A_{1-x}B_xC$ вокруг каждого аниона C возможно пять различных конфигураций катионов: $A(4)$, $A(3)B(1)$, $A(2)B(2)$, $A(1)B(3)$, $B(4)$, кристаллическую структуру сплава можно рассмотреть образованной пятью базисными ячейками $A(4-n)B(n)C$ с числом $n=0, 1, 2, 3, 4$ атомов B и $(4-n)$ атомов A , образующих катионный тетраэдр вокруг общего аниона C . Каждая базисная ячейка окружена 12 анионами C (по три на каждый катион тетраэдра), через которые базисные ячейки образуют кристаллическую структуру сплава. Из-за превалирующего ковалентного характера связи в тетраэдрических соединениях взаимодействием между базисными ячейками в первом приближении можно пренебречь, и все физические свойства сплава получаются соответствующим усреднением свойств этих тетраэдрических базисных ячеек через распределение вероятностей P_n различных конфигураций базисных ячеек в сплаве данного состава $A_{1-x}B_xC$. Такая модель кристаллической структуры тетраэдрических сплавов использовалась для интерпретации тонкой структуры спектров ЯМР ядер ^{125}Te в катионных сплавах $Hg_{1-x}Cd_xTe$ [6], $Cd_{1-x}Zn_xTe$ [7] и $Cd_{1-x}Mn_xTe$ [8].

На рис. 2 представлены тетраэдрические базисные ячейки Cd(4—n)Hg(n)Te с $n = 0, 1, 2, 3, 4$ для сплавов Cd_{1-x}Hg_xTe. Каждой конфигурации базисной ячейки соответствует по одной моде Cd—Te или Hg—Te колебаний; для $n = 0$ возможны только Cd—Te колебания, для $n = 4$ — только Hg—Te колебания. Для совокупности базисных ячеек с пятью конфигурациями катионов возможны 4 моды Cd—Te колебаний с частотами ω_n^C и 4 моды Hg—Te колебаний с частотами ω_n^H .

Для сплавов Cd_{1-x}Hg_xTe, образованных бинарными соединениями CdTe и HgTe с почти одинаковыми длинами связей 2.806 и 2.798 Å соответственно, из исследований EXAFS [^{9, 10}] показано, что с изменением состава сплава длины связей Cd—Te и Hg—Te не изменятся относительно их значений в чистых соединениях. Не изменяется и размер базисных ячеек Cd(4—n)Hg(n)Te, и нет причин для возникновения локальных напряжений в сплаве при изменении его состава. Предположения [^{11, 12}] о перераспределении заряда между катионами Cd и Hg в сплаве при изменении состава не подтвердились [^{13, 14}]. Поэтому частоты решеточных мод ω_n^C и ω_n^H не должны зависеть от состава сплава. Зависимость от состава сплава будет входить только через силы осцилляторов. Для сплавов Cd_{1-x}Hg_xTe при $T = 25$ К в соответствии с рис. 1 базисной ячейке Cd(4)Te ($n = 0$) соответствует мода Cd—Te колебаний с частотой $\omega_0^C = 146$ см⁻¹, ячейке Cd(3)Hg(1)Te ($n = 1$) — мода с $\omega_1^C = 148.5$ см⁻¹, ячейке Cd(2)Hg(2)Te ($n = 2$) — мода с $\omega_2^C = 150.5$ см⁻¹ и ячейке Cd(1)Hg(3)Te ($n = 3$) — мода Cd—Te колебаний с частотой $\omega_3^C = 156$ см⁻¹.

Если для CdTe-подобных колебаний в сплавах Cd_{1-x}Hg_xTe, обогащенных CdTe, можно выделить 3—4 решеточные моды, то для HgTe-подобных колебаний в сплавах, обогащенных HgTe, наблюдается одна решеточная мода и только для промежуточных составов $x = 0.52$ и $x = 0.57$ — две моды (рис. 1). Различие в поведении решеточных мод для CdTe- и HgTe-подобных колебаний в сплавах (CdHg)Te следует искать в разном типе химической связи Cd—Te и Hg—Te. Ранее мы отмечали, что в случае кристаллов с преобладающей ковалентной связью частота колебаний кристалла определяется короткодействующими связями между ближайшими соседями и взаимодействия аниона с каждым из катионов могут быть в значительной степени независимыми. Этим объясняется не только разделение CdTe- и HgTe-подобных колебаний для сплава (CdHg)Te, но и наличие четырех решеточных мод Cd—Te колебаний, связанных с различной катионной координацией аниона Te (рис. 2). Для связи Hg—Te ее металлический характер приводит к делокализации заряда по сравнению с ковалентно-ионной связью Cd—Te, благодаря чему возможно сильное взаимодействие между модами Hg—Te колебаний соседних ячеек.

Другой причиной наблюдения одной решеточной моды HgTe-подобных колебаний в сплавах, обогащенных HgTe, может быть образование в сплаве преимущественно одной упорядоченной фазы АВ₃С₄ со структурой лузонита или фаматинита. Такие упорядоченные структуры наблюдались в сплавах соединений А^{III}В^V [¹⁵]. В структуре лузонита на одну связь А—С приходятся три связи В—С, в структуре фаматинита на одну связь А—С приходятся две длинные и одна короткая связи В—С. Для упорядоченной структуры параметр затухания решеточной моды должен быть небольшим. Мода Hg—Te колебания, наблюдаемая в сплавах Cd_{0.19}Hg_{0.81}Te и Cd_{0.28}Hg_{0.71}Te при $T = 25$ К, характеризуется параметром затухания $\Gamma_1 = 3$ см⁻¹ (для HgTe при 8 К $\Gamma_1 = 2$ см⁻¹ [¹⁶]), что не противоречит существованию упорядоченной фазы АВ₃С₄). Скорее всего проявляются оба эффекта, поскольку для упорядоченной фазы необходимо дальнедействующее взаимодействие, например, посредством бесконечных цепочек —Hg—Te—Hg—Te—, образующих трехмерный каркас структуры. В соответствии с рассмотренным, сильную моду Hg—Te колебаний с $\omega_3^H = 121$ см⁻¹, наблюдаемую

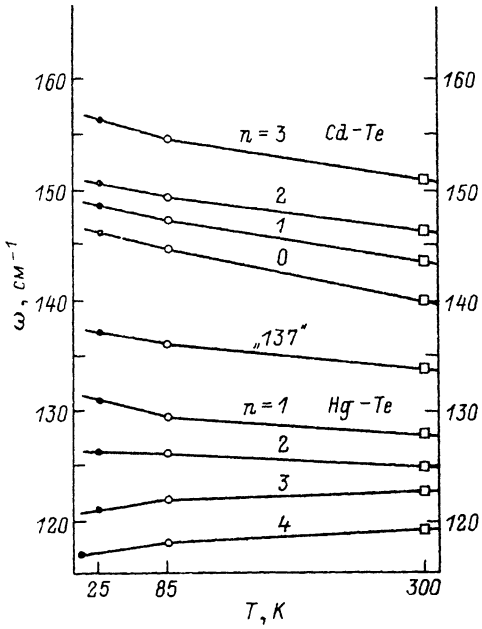


Рис. 3. Зависимость частот ω_n^C и ω_n^H решеточных мод Cd—Te и Hg—Te колебаний, соответствующих базисным ячейкам Cd(4-n)Hg(n)Te ($n=0, 1, 2, 3, 4$), от температуры ($T=25, 85$ и 300 К).

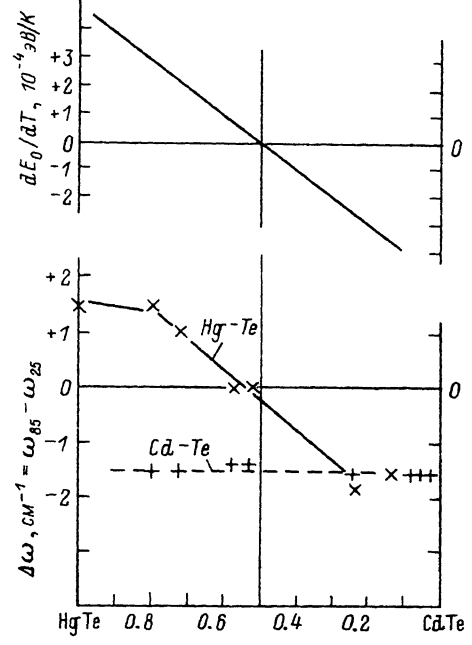


Рис. 4. Зависимость температурного коэффициента ширины запрещенной зоны dE_0/dT от состава сплава $Cd_{1-x}Hg_xTe$ [19] (вверху) и зависимость от состава сплава изменения частот решеточных мод Cd—Te и Hg—Te колебаний $\Delta\omega = \omega_{85} - \omega_{25}$ при изменении температуры от 25 до 85 К (внизу).

в сплавах $Cd_{1-x}Hg_xTe$ состава $x=3/4$, мы приписываем базисной ячейке Cd(1)Hg(3)Te. В [17] этой базисной ячейке приписывалась особенность на 137 см^{-1} .

Для сплавов $Cd_{1-x}Hg_xTe$, обогащенных CdTe, с $x=0.03, 0.06$ и 0.09 наблюдается щелевая мода 132 см^{-1} . Она переходит в решеточную моду Hg—Te колебаний с $\omega_1^H = 131\text{ см}^{-1}$ для составов с $x=0.14$ и 0.24 , соответствующую Hg—Te колебанию базисной ячейки Cd(3)Hg(1)Te. Для сплавов промежуточных составов с $x=0.52$ и $x=0.57$ наблюдаются две моды Hg—Te колебаний, соответствующие базисной ячейке Cd(3)Hg(1)Te с $\omega_1^H = 131\text{ см}^{-1}$ и базисной ячейке Cd(2)Hg(2)Te с $\omega_2^H = 126\text{ см}^{-1}$.

Температурная зависимость (для $T=25, 85$ и 300 К) частот ω_n^C и ω_n^H рассмотренных выше решеточных мод Cd—Te и Hg—Te колебаний, соответствующих базисным ячейкам Cd(4-n)Hg(n)Te с $n=0, 1, 2, 3, 4$, представлена на рис. 3. Частоты всех мод Cd—Te колебаний ω_n^C уменьшаются на 5 см^{-1} при повышении температуры от 25 до 300 К. Моды HgTe-подобных колебаний ведут себя по-разному. Проявлением металлического характера связи в полуметалле HgTe является аномальная температурная зависимость оптической моды ω_4^H — с повышением температуры от 8 до 300 К она увеличивается от 117 до 119 см^{-1} [16]. Аналогичным аномальным образом ведет себя мода базисной ячейки Cd(1)Hg(3)Te, частота которой ω_3^H в указанном интервале температур увеличивается на 2 см^{-1} . А вот мода Hg—Te колебаний базисной ячейки Cd(3)Hg(1)Te ведет себя как обычная полупроводниковая мода, ее частота ω_1^H с повышением температуры уменьшается со 131 до 128 см^{-1} . В сплавах $Cd_{1-x}Hg_xTe$, обогащенных CdTe, структура сплава определяется в основном базисными ячейками Cd(4)Te и Cd(3)Hg(1)Te и индивидуальная связь Hg—Te проявляет полупроводниковые свойства.

Аномальные свойства связи Hg—Te проявляются в сплавах, обогащенных HgTe, в которых структура определяется в основном базисными ячейками Hg(4)Te, Cd(1)Hg(3)Te и Cd(2)Hg(2)Te. Базисные ячейки оказываются связанными между собой, по нашему мнению, переплетающимися цепочками —Hg—Te—Hg—Te— с перераспределением заряда в индивидуальных Hg—Te связях при возбуждении решеточных колебаний. Определяемая ковалентностью индивидуальность связи Hg—Te, связанная с локальной координацией в базисных ячейках Cd(4— n)Hg(n)Te, теряется. Аномальные свойства сплавов Cd_{1-x}Hg_xTe, обогащенных HgTe, — это коллективные свойства связей Hg—Te в бесконечных цепочках —Hg—Te—Hg—Te—, образующих каркас структуры сплава. Примечательно, что для базисной ячейки Cd(2)Hg(2)Te частота моды ω_1^H Hg—Te колебаний не изменяется с температурой, т. е. в этой моде «уравновешиваются» полупроводниковые и металлические тенденции. Индивидуальность полупроводниковой связи Cd—Te сохраняется и неизменно проявляется как в сплавах, обогащенных CdTe, так и в сплавах, обогащенных HgTe. Температурная зависимость моды на 137 см⁻¹ не следует аномальной зависимости моды Hg—Te колебаний базисной ячейки Cd(1)Hg(3)Te ($n=3$). Она подобна моде Hg—Te колебаний ω_1^H в базисной ячейке Cd(3)Hg(1)Te ($n=1$), где индивидуальность связи Hg—Te сохраняется. К тому же мода ω_1^H является ближайшей из рассмотренных решеточных мод к особенности на 137 см⁻¹, их разница по частоте 6 см⁻¹ (рис. 3). Можно предположить, что особенность на 137 см⁻¹ является модой Hg—Te колебаний базисной ячейки Cd(3)Hg(1)Te, деформированной, например, внутренними напряжениями в приповерхностной области. Тогда естественным являлось бы ее наблюдение в широком интервале составов сплава и ее исчезновение в пленках составов $x=0.7-0.8$ после лазерного отжига [18].

Аномальная температурная зависимость частот решеточных мод Hg—Te колебаний в сплавах, обогащенных HgTe, совпадает с аномальной зависимостью ширины запрещенной зоны E_0 от температуры для этих составов. На рис. 4 показана зависимость температурного коэффициента dE_0/dT от состава сплава Cd_{1-x}Hg_xTe [19]. Там же представлена зависимость от состава изменений частот решеточных мод Hg—Te и Cd—Te колебаний $\Delta\omega = \omega_{85} - \omega_{25}$ при изменении температуры от 25 до 85 К. Для всех мод Cd—Te колебаний $\Delta\omega = -1.5$ см⁻¹. Для Hg—Te колебаний $\Delta\omega$ изменяется от +1.5 см⁻¹ для мод базисных ячеек Cd(4— n)Hg(n)Te с $n=4$ и 3, которые являются преобладающими в сплавах состава $x \approx 1$ и $x \approx 3/4$, до 0 для мод с $n=2$ в сплавах состава $x \approx 1/2$ (область аномального поведения) и до -1.5 см⁻¹ для мод с $n=1$ в сплавах состава $x \approx 3/4$ (область нормального полупроводникового поведения). Подобное поведение наблюдается для температурного коэффициента ширины запрещенной зоны dE_0/dT [19]: $dE_0/dT > 0$ для $x > 1/2$ и $dE_0/dT < 0$ для $x < 1/2$. Наблюдаемое подобие говорит о корреляции между модами Hg—Te решеточных колебаний и электронной структурой сплава Cd_{1-x}Hg_xTe, обогащенного HgTe.

2. Силы осцилляторов решеточных мод Cd—Te и Hg—Te колебаний

Дисперсионный анализ спектров отражения $R(\omega)$, заключающийся в разложении восстановленной из $R(\omega)$ диэлектрической функции $\epsilon''(\omega)$ на лоренцовые контуры решеточных осцилляторов, позволяет получить не только значения частот решеточных мод, но и информацию о свойствах решеточных мод через их силу осциллятора. Сила осциллятора определяет его вклад в диэлектрическую проницаемость и характеризует меру взаимодействия электромагнитного излучения с TO решеточной модой. Она равна площади под лоренцовым контуром $S_n = (2/\pi) \int \epsilon''(\omega)/\omega d\omega$.

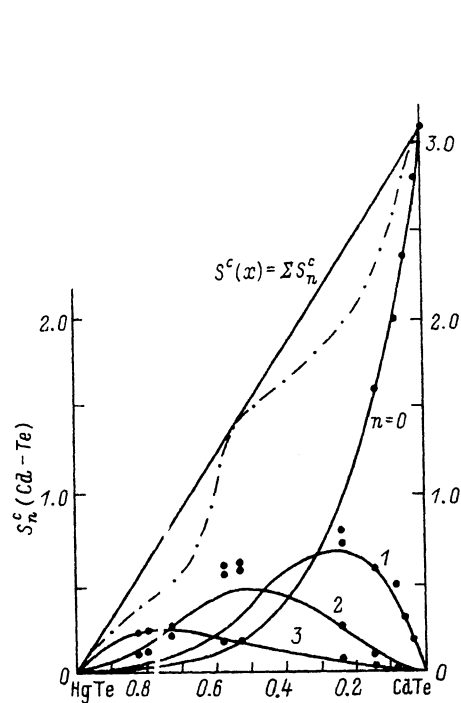


Рис. 5. Силы осцилляторов S_n^C решеточных мод Cd—Te колебаний базисных ячеек Cd(4—n)Hg(n)Te для разных составов сплава Cd_{1-x}Hg_xTe при T = 25 К.

Сплошной линией показаны распределения сил осцилляторов $S_n^C(x)$ для четырех мод с $n=0, 1, 2, 3$ в зависимости от состава сплава в приближении хаотического распределения катионов Cd и Hg в сплаве.

На рис. 5 представлены полученные из дисперсионного анализа значения сил осцилляторов S_n^C решеточных мод Cd—Te колебаний, соответствующих базисным ячейкам Cd(4—n)Hg(n)Te с $n=0, 1, 2, 3$, для разных составов сплава Cd_{1-x}Hg_xTe при T = 25 К. Если частотой моды ω_n^C определяется тип базисной ячейки с определенной катионной конфигурацией, то сила осциллятора этой моды S_n^C характеризует относительное число ячеек с данной катионной конфигурацией. Для случайного некоррелированного распределения атомов Cd и Hg по катионной подрешетке сплава Cd_{1-x}Hg_xTe вероятность обнаружить базисную ячейку с (n) атомами Hg и (4—n) атомами Cd вокруг общего аниона Te в сплаве состава (x) равна

$$P_n(x) = \binom{4}{n} (1-x)^{4-n} x^n, \quad (1)$$

где

$$\binom{4}{0} = \binom{4}{4} = 1, \quad \binom{4}{1} = \binom{4}{3} = 4, \quad \binom{4}{2} = 6.$$

С учетом того, что доля атомов Hg в базисной ячейке Cd(4—n)Hg(n)Te из четырех катионов составляет $\alpha_n = n/4$, вероятность $P_n^H(x)$ того, что атомы Hg в сплаве состава (x) будут находиться в этих ячейках, равна

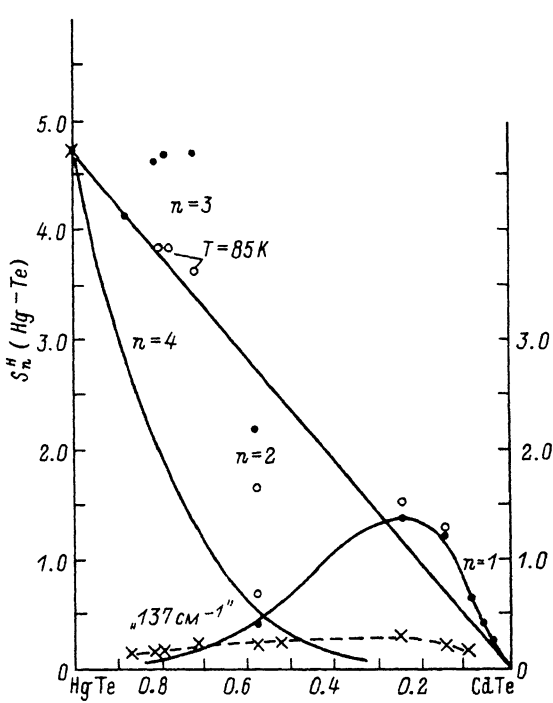


Рис. 6. Силы осцилляторов S_n^H решеточных мод Hg—Te колебаний базисных ячеек Cd(4—n)Hg(n)Te для разных составов сплава Cd_{1-x}Hg_xTe при T = 25 и 85 К. Сплошной линией показаны распределения сил осцилляторов $S_n^H(x)$ для решеточных мод с $n=1$ и 4 в зависимости от состава сплава в приближении хаотического распределения катионов в сплаве.

$$P_n^H(x) = \alpha_n P_n(x) = \frac{n}{4} \left| \frac{4}{n} \right| (1-x)^{4-n} x^n, \quad (2)$$

и соответственно для атомов Cd

$$P_n^C(x) = (1 - \alpha_n) P_n(x) = \frac{4-n}{4} \left| \frac{4}{n} \right| (1-x)^{4-n} x^n. \quad (3)$$

Для системы независимых решеточных колебаний силу осциллятора решеточной моды S_n^C можно представить как

$$S_n^C(x) = f_n^C N P_n^C(x), \quad (4)$$

где f_n^C — приведенная к одиночной связи Cd—Te сила осциллятора, N — полное число катионов (или ионных пар) в сплаве на единицу объема, а $N P_n^C(x)$ — вероятное число катионов Cd на единицу объема в сплаве состава (x) в ячейках с конфигурацией Cd(4-n)Hg(n)Te. Для чистого соединения CdTe ($x=0$, $n=0$) сила осциллятора равна 3, 1 и

$$S_0^C(x) = 3.1 P_0^C(x) = 3.1 (1-x)^4 \quad \text{для Cd (4) Te.}$$

Если бы приведенная сила осциллятора f_n^C не зависела от конфигурации ячейки Cd(4-n)Hg(n)Te и равнялась бы f_0^C , то суммарная сила осцилляторов Cd—Te колебаний была бы

$$S^C(x) = \Sigma S_n^C(x) = f_0^C N \Sigma P_n^C(x) = 3.1 (1-x).$$

Экспериментальные значения суммарных сил осцилляторов Cd—Te колебаний, показанные на рис. 5 штрихпунктирной линией, отклоняются от линейного распределения по составу, причем наибольшие отклонения имеют место для составов $x \approx 1/4$ и $x \approx 3/4$. Поскольку для состава $x \approx 1/4$ преобладающей базисной ячейкой является Cd(3)Hg(1)Te, то $f_1^C < f_0^C$ и распределение сил осцилляторов для моды этой ячейки аппроксимируется с максимальным приближением к экспериментальным точкам выражением

$$S_1^C(x) = 2.4 P_1^C(x) = 2.4 \cdot 3 (1-x)^3 x \quad \text{для Cd (3) Hg (1) Te.}$$

Аналогично для сил осцилляторов остальных мод Cd—Te колебаний

$$S_2^C(x) = 2.7 P_2^C(x) = 2.7 \cdot 3 (1-x)^2 x^2 \quad \text{для Cd (2) Hg (2) Te,}$$

$$S_3^C(x) = 2.7 P_3^C(x) = 2.7 (1-x) x^3 \quad \text{для Cd (1) Hg (3) Te.}$$

Рассчитанные распределения сил осцилляторов $S_n^C(x)$ в зависимости от состава сплава (x) для четырех решеточных мод Cd—Te колебаний с $n=0, 1, 2, 3$ в приближении хаотического распределения катионов Cd и Hg в сплавах Cd $_{1-x}$ Hg $_x$ Te показаны на рис. 5 сплошными линиями. Для сплавов, обогащенных CdTe ($x \leq 1/4$), значения сил осцилляторов мод Cd—Te колебаний совпадают с расчетными распределениями, указывая на случайный характер распределения атомов Cd и Hg по катионной подрешетке сплава. Этот вывод подтверждается распределением сил осцилляторов $S_1^H(x)$ (рис. 6) моды Hg—Te колебаний с $\omega_1^H = 131 \text{ см}^{-1}$ базисной ячейки Cd(3)Hg(1)Te (вместе с ячейкой Cd(4)Te они являются преобладающими в структуре сплавов с $x < 1/4$) в соответствии с произвольным распределением катионов Cd и Hg в сплаве

$$S_1^H(x) = 12.8P_1^H(x) = 12.8(1-x)^3x \quad \text{для Cd (3) Hg (1) Te.}$$

Для сплавов промежуточных составов ($x \approx 1/2$) значение S_2^C значительно превышает расчетное, указывая на наличие упорядоченной фазы $A_2B_2C_4$ с катионной конфигурацией Cd(2)Hg(2)Te. Мода Hg—Te колебаний той же базисной ячейки с частотой $\omega_2^H = 126 \text{ см}^{-1}$ характеризуется большой силой осциллятора $S_2^H \approx 2.2$ (для соединения HgTe, образованного только из базисных ячеек с четырьмя катионами Hg, $S^H = 4.7$ [16]), подтверждая наличие в сплаве состава $x \approx 1/2$ упорядоченной фазы с катионной конфигурацией Cd(2)Hg(2)Te со структурой, близкой к халькопиритной. Благодаря большой силе осциллятора мода $\omega_2^H = 126 \text{ см}^{-1}$ Hg—Te колебания наблюдалась в [20] при анализе спектров длинноволнового ИК отражения от сверхрешеток HgTe—CdTe при температуре 6 К. Наиболее четко эта мода проявляется в спектре ИК отражения образца SL3P ([20], рис. 1); она характеризует состав переходного слоя в многослойной структуре сверхрешетки, образованного за счет диффузии Hg в слои CdTe.

Колебательные свойства сплавов, обогащенных HgTe ($x \geq 3/4$), не могут рассматриваться через свойства связей не взаимодействующих между собой базисных ячеек Cd(4— n)Hg(n)Te. Из-за ковалентно-металлического характера связи Hg—Te в сплавах, обогащенных HgTe, образуется каркас из бесконечных пересекающихся цепочек —Hg—Te—Hg—Te—, благодаря которому возникает тенденция к образованию упорядоченных фаз типа AB_3C_4 и $A_2B_2C_4$ в зависимости от состава сплава (x). Для состава сплава $x \approx 3/4$ преобладающей должна быть тенденция к образованию упорядоченной фазы AB_3C_4 со структурой, характеризующейся катионной конфигурацией A(1)B(3)C. Наличием такой упорядоченной фазы AB_3C_4 мы объясняем наблюдение в спектрах решеточного отражения сплавов $Cd_{1-x}Hg_xTe$ только одной очень сильной моды Hg—Te колебаний $\omega_3^H = 121 \text{ см}^{-1}$ с силой осциллятора $S_3^H = 4.7$. Эта сильная мода наблюдалась в сплавах состава $x = 0.71, 0.79$ и 0.81 (рис. 6). Наши выводы согласуются с результатами анализа тонкой структуры спектров ЯМР ^{125}Te для сплава $Hg_{0.75}Cd_{0.25}Te$ [8]. Интенсивность пика, соответствующего локальной координации теллура в Cd(1)Hg(3)Te, значительно превышает предсказанную из предположения о хаотическом распределении катионов в сплаве. Особенностью решеточных мод Hg—Te колебаний является температурная зависимость их сил осцилляторов (на рис. 6 их значения при 85 К показаны незащтрихованными кружками), что связано с проявлением сильного ангармонизма. Для мод Cd—Te колебаний силы осцилляторов практически не зависят от температуры в интервале 25—300 К.

Список литературы

- [1] Barker A. S., Sievers A. J. // Rev. Mod. Phys. 1975. V. 47. Suppl. 2.
- [2] Bottger H. // Principles of the Theory of Lattice Dynamics. Academie-Verlag, Berlin, 1983.
- [3] Verleur H. W., Barker A. S. // Phys. Rev. 1966. V. 149. P. 715—729.
- [4] Козырев С. П., Водопьянов Л. К., Трибуле П. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 2. С. 635—641; Solid State Comm. 1983. V. 45. P. 383—385.
- [5] Козырев С. П., Пырьков В. Н., Водопьянов Л. К. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 8. С. 2367—2371.
- [6] Zax D. B., Vega S., Yellin N., Zamir D. // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 138. P. 105—109.
- [7] Beshah K., Zamir D., Becla P., Wolff P. A., Griffin R. G. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 6420—6425.
- [8] Zamir D., Beshah K., Becla P., Wolff P. A., Griffin R. G., Zax D., Vega S., Yellin N. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1988. V. 6. P. 2612—2613.
- [9] Balzarotti A. // Physica B. 1987. V. 146. P. 150—175.
- [10] Mayanovic R. A., Pong W.-F., Bunker B. A. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 11174—11182.
- [11] Sher A., Chen A.-B., Spicer W. E., Shih C.-K. // J. Vac. Sci. Technol. A. V. 3. P. 105—111.
- [12] Hass K. C., Vanderbilt D. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1987. V. 5. P. 3019—3023.
- [13] Tsai M.-H., Dow J. D., Newman K. E., Kasowski R. V. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 7744—7748.
- [14] Wei S.-H., Zunger Z. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 8958—8981; J. Vac. Sci. Technol. A. 1988. V. 6. P. 2597—2611.

- [15] Newman K. E., Shen J., Teng D. // Superlat. Microstruct. 1989. V. 6. P. 245—257.
[16] Grynberg M., Toullec R. Le., Balkanski M. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. P. 517—526.
[17] Fu Z.-W., Dow J. D. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 7625—7626.
[18] Compaan A., Bowman R. C., Cooper D. E. // Semicond. Sci. Technol. 1990. V. 5. P. 73—77.
[19] Dornhaus R., Nimitz G. The properties and applications of the $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ Alloy system In Narrow Gap Semiconductors. V. 98. In Springer Tracts in Modern Physics. 1983.
[20] Perkowitz S., Sudharsanan R., Yom S. S. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1987. V. 5. P. 3157—3160.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева РАН
Москва

Поступило в Редакцию
19 мая 1992 г.
