

УДК 535.343.2
© 1992

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕСТРОЙКИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ СПЛАВОВ ПОЛУПРОВОДНИК-ПОЛУМЕТАЛЛ CdTe—HgTe. ДУХМОДОВОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

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

Спектры решеточного отражения $Cd_{1-x}Hg_xTe$ анализируются в двухмодовом приближении колебательного спектра квазибинарных сплавов через CdTe- и HgTe-подобные колебания. Представлена композиционная зависимость частот TO и LO CdTe- и HgTe-подобных колебаний для температур 25, 85 и 300 К. Сопоставляется информация, полученная из двухмодового и квазимолекулярного приближений.

В предыдущей статье [2] спектры решеточного отражения сплавов $Cd_{1-x}Hg_xTe$ [1] аппроксимировались в квазимолекулярном приближении свойствами четырех мод Cd—Te колебаний и четырех мод Hg—Te колебаний пяти базисных ячеек $Cd(4-n)Hg(n)Te$ ($n = 0, 1, 2, 3, 4$) тетраэдрически расположенных катионов вокруг общего аниона Te, из которых образована кристаллическая структура сплава $(CdHg)Te$. В настоящей работе мы завершаем обсуждение оптических решеточных колебаний в сплавах $Cd_{1-x}Hg_xTe$ традиционным анализом спектров решеточного отражения в двухмодовом приближении колебательного спектра квазибинарных сплавов — в приближении CdTe- и HgTe-подобных колебаний. Проведение подобного анализа диктуется необходимостью сопоставления результатов наших измерений спектров решеточного отражения сплавов $Cd_{1-x}Hg_xTe$ с данными ИК и КРС измерений других авторов, интерпретирующих свои результаты в двухмодовом приближении колебательного спектра сплавов.

В двухмодовом приближении положения максимумов диэлектрической функции $\epsilon''(\omega)$, восстановленной методом Крамерса—Кронига из спектра отражения $R(\omega)$ сплава $Cd_{1-x}Hg_xTe$, соответствуют частотам TO CdTe- и HgTe-подобных колебаний, а положения максимумов обратной функции $\text{Im}[-\hat{\epsilon}(\omega)^{-1}]$ — частотам LO мод соответствующих колебаний. На рис. 1 представлены значения частот TO^C и TO^H CdTe- и HgTe-подобных колебаний (крестики) и LO^C и LO^H CdTe- и HgTe-подобных колебаний (точки) для разных составов сплава $Cd_{1-x}Hg_xTe$ при $T = 25$ К в двухмодовом приближении колебательного спектра. Значения частот TO и LO мод для HgTe при $T = 8$ К взяты из [3], значения частот TO и LO мод для $Cd_{0.13}Hg_{0.87}Te$ при $T = 8$ К — из [4]. В верхней части рис. 1 показано изменение ширины запрещенной зоны в сплаве $Cd_{1-x}Hg_xTe$ в зависимости от состава (x) [5]: для составов с $x > 0.83$ сплав становится бесщелевым. Переход электронной системы сплава в бесщелевое состояние сопровождается резким понижением частоты LO моды для HgTe- и CdTe-подобных колебаний из-за экранирующего действия внутрizonных электронов. Величина LO — TO расщепления для решеточной моды формально определяется соотношением

$$\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2 = S\omega_{LO}^2/\epsilon_{\infty},$$

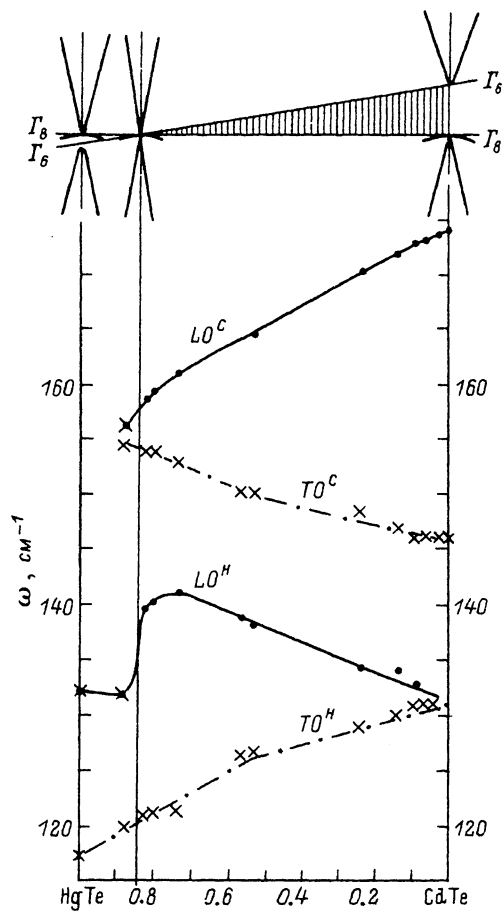


Рис. 1. Распределение частот TO и LO CdTe- и HgTe-подобных колебаний в зависимости от состава сплава $Cd_{1-x}Hg_xTe$ при 25 К в двухмодовом приближении колебательного спектра сплава.

В верхней части рисунка — зависимость ширины запрещенной зоны E_0 от состава сплава $Cd_{1-x}Hg_xTe$ при $T = 4.2$ К [3].

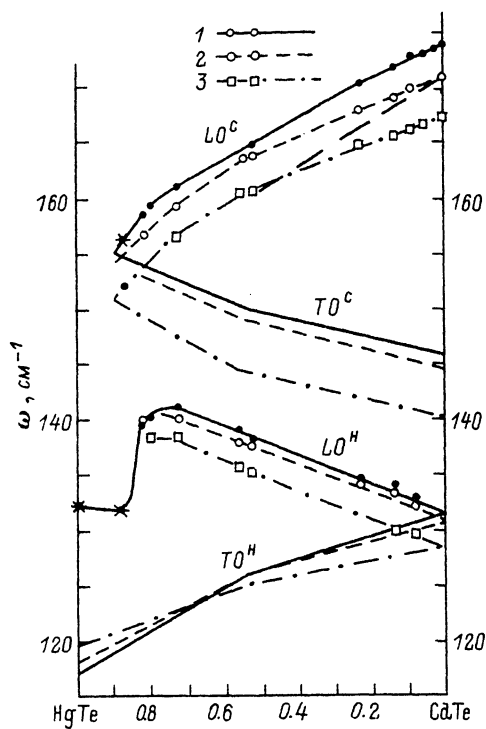


Рис. 2. Распределение частот TO и LO CdTe- и HgTe-подобных колебаний в зависимости от состава сплава $Cd_{1-x}Hg_xTe$ при $T = 25$ (1), 85 (2) и 300 К (3) в двухмодовом приближении колебательного спектра сплава.

TO^C и LO^C — поперечное и продольное CdTe-подобные колебания, TO^H и LO^H — HgTe-подобные колебания.

где S — сила осциллятора TO моды. Для полупроводникового сплава, когда ширина запрещенной зоны E_0 значительно превышает энергию оптических фононов, ϵ_∞ является постоянной величиной для частот из интервала решеточных колебаний и мало изменяется с составом сплава. Для сплава в бесщелевом состоянии ϵ_∞ значительно увеличивается из-за вкладов, связанных с межзонными и внутризонными переходами [3, 4], что и приводит к уменьшению LO — TO расщепления. Возможно, что для сплавов $Cd_{1-x}Hg_xTe$ с $x > 0.9$, когда LO — TO расщепление для CdTe-подобного колебания становится практически нулевым, решеточная мода переходит в локальную.

Температурные изменения частот TO и LO мод CdTe- и HgTe-подобных колебаний для разных составов сплава $Cd_{1-x}Hg_xTe$ показаны на рис. 2. Отчетливо виден разный характер температурной зависимости частот TO^C CdTe-подобных колебаний и TO^H HgTe-подобных колебаний в сплавах, обогащенных HgTe. Если с повышением температуры от 25 до 300 К частота TO^C CdTe-подобного

колебания уменьшается для всех составов сплава, то частота TO^H HgTe-подобного колебания увеличивается для составов сплава, обогащенного HgTe.

Недавно были опубликованы результаты исследования методом резонансного КРС [6] композиционной зависимости частот LO CdTe-подобных колебаний в сплавах $Cd_{1-x}Hg_xTe$ ($0 < x < 0.5$) при $T = 77$ К. Авторы наблюдали пики, соответствующие положениям LO и $2LO$ мод CdTe-подобных колебаний. На рис. 2 положения пиков LO колебаний из [6] показаны жирной штриховой линией. Их положение отличается от значений частот LO^C колебаний при $T = 85$ К, определенных нами методом ИК спектроскопии. Причина расхождения в том, что в методах КРС и ИК спектроскопии информация снимается с разных областей образца: в спектроскопии резонансного КРС — с приповерхностного слоя толщиной в несколько сотен Å, в ИК спектроскопии — из объема ≈ 100 мкм. Поверхность образцов n - $Cd_{1-x}Hg_xTe$ бывает, как правило, сильно обедненной носителями, и в условиях резонансного КРС наблюдается «голый» LO фон. В ИК эксперименте регистрируется объемная плазмон-фононная LO мода, частота которой при малой концентрации носителей незначительно превышает частоту «голового» фона. С изменением состава сплава $Cd_{1-x}Hg_xTe$ при увеличении x эффективная электронная масса уменьшается и при той же концентрации носителей различие частот LO колебаний будет увеличиваться. Этот эффект мы и наблюдаем при сравнении результатов наших ИК измерений с данными [6]. Дополнительным подтверждением рассматриваемого влияния электронной плазмы на частоту LO колебания является то (как видно из рис. 2), что наклон кривой значений LO колебаний из [6] совпадает с наклоном значений LO^C мод, полученных из ИК измерений при $T = 25$ К, когда носители «выморожены». Наши результаты полностью совпадают с результатами ИК измерений работы [7] для сплавов $Cd_{1-x}Hg_xTe$ ($0 < x < 0.5$) при $T = 300$ К, но несколько расходятся с данными [8] ИК измерений сплавов с $0.5 < x < 1$ при $T = 85$ и 300 К.

Информация о сплаве, получаемая из традиционного анализа спектров решеточного отражения в двухмодовом приближении, в основном ограничивается композиционной зависимостью частот соответствующих TO мод. Объем этой информации не зависит от того, каким образом проводился анализ: Крамерса—Кронига или дисперсионным с двумя решеточными осцилляторами. Значения сил осцилляторов и параметров затухания в последнем случае не используются при исходной предпосылке двухмодового характера перестройки колебательного спектра сплава.

Совершенно иная ситуация возникает, когда интерпретация спектра производится в квазимолекулярном приближении исходя из возможной кристаллической структуры сплава $A_{1-x}B_xC$, образованной пятью базисными ячейками $A(4-n)B(n)C$ ($n = 0, 1, 2, 3, 4$) из тетраэдрически расположенных катионов A и B вокруг общего аниона C . Тогда колебательные свойства сплава аппроксимируются свойствами четырех мод $A-C$ и четырех мод $B-C$ колебаний: частоты этих мод ω_n^{AC} и ω_n^{BC} определяются катионной конфигурацией базисных ячеек, а их силы осцилляторов $S_n^{AC}(x)$ и $S_n^{BC}(x)$ — вероятностью нахождения базисной ячейки $A(4-n)B(n)C$ в сплаве данного состава (x). В этом случае анализ сил осцилляторов для каждой решеточной моды позволяет получить информацию об относительном содержании в сплаве базисных ячеек различной катионной конфигурации. Степень отклонения экспериментальных значений сил осцилляторов от рассчитанных для случайного распределения катионов A и B в катионной подрешетке сплава является указанием на преобладание определенной конфигурации базисных ячеек в сплаве состава (x) и соответственно на наличие упорядоченных фаз.

Переход от примитивного представления о двух модах CdTe- и HgTe-колебаний в сплавах $Cd_{1-x}Hg_xTe$ к представлению колебательного спектра сплава

свойствами четырех мод CdTe и четырех мод Hg—Te колебаний в соответствии с кристаллической структурой сплава позволил нам установить [2] разную степень упорядоченности катионов в сплавах различных составов. Сплавы $Cd_{1-x}Hg_xTe$, обогащенные CdTe, характеризуются случайным распределением атомов Cd и Hg по катионной подрешетке сплава. Для сплавов промежуточного состава ($x \approx 1/2$) можно говорить о наличии в них упорядоченной фазы со структурой, близкой к халькопиритной, а в сплавах, обогащенных HgTe ($x \approx 3/4$), преобладает фаза типа AB_3C_4 . Аналогичная математическая обработка спектров решеточного отражения и интерпретация решеточных мод в соответствии с микроскопической структурой сплава были успешно проведены для сплава $Cd_{1-x}Zn_xTe$ [9], образованного полупроводниковыми соединениями CdTe и ZnTe с сильно различающимися решеточными параметрами в отличие от сплава (CdHg)Te с почти одинаковыми решеточными параметрами его бинарных компонент. Для сплава $Cd_{1-x}Zn_xTe$ нами не обнаружено заметных отклонений в распределении катионов Cd и Zn от случайного распределения по катионной подрешетке.

Проблема оценки упорядоченности и стабильности полупроводниковых сплавов является очень актуальной для полупроводниковой технологии, и наша работа — одна из попыток ее решения методами колебательной спектроскопии.

Список литературы

- [1] Козырев С. П., Пырков В. Н., Водопьянов Л. К. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 8. С. 2367—2371.
- [2] Козырев С. П., Пырков В. Н., Водопьянов Л. К. // ФТТ. Наст. вып. С. 2695—2704.
- [3] Grynberg M., Toullec R. Le., Balkanski M. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. P. 517—526.
- [4] Polian A., Toullec R. Le., Balkanski M. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 3558—3565.
- [5] Dornhaus R., Nimitz G. // Narrow Gap Semiconductors. V. 98. Springer Tracts in Modern Physics. 1983.
- [6] Lusson A., Wagner J. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 10064—10066.
- [7] Talwar D. N., Vandevyver M. // J. Appl. Phys. 1984. V. 56. P. 1601—1607.
- [8] Baars J., Sorger P. // Solid St. Commun. 1972. V. 10. P. 875—877.
- [9] Козырев С. П., Пырков В. Н., Водопьянов Л. К. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 8. С. 2372—2381.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева РАН
Москва

Поступило в Редакцию
19 мая 1992 г.