

Hg_{1-x}Cd_xTe 的共振拉曼散射*

黄仕华 莫玉东

(昆明理工大学理学院, 昆明 650051; 昆明物理研究所, 昆明 650223)

(2000 年 10 月 5 日收到, 2000 年 11 月 22 日收到修改稿)

当入射光的光子能量接近 Hg_{1-x}Cd_xTe 的 $E_0 + \Delta_0$ 时, 发现了 Hg_{1-x}Cd_xTe 的共振拉曼散射, 观察到了“禁戒”共振增强拉曼散射, 同时也观察到了二级共振拉曼散射. 分析了非共振条件下能在样品的(100)面观察到微弱的“禁戒”TO₂ 模以及在共振条件下“禁戒”TO₂ 模大大增强的原因. 通过分析, 发现由双 LO 声子引起的二级共振拉曼散射主要由带内的 Fröhlich 相互作用造成的.

关键词: Hg_{1-x}Cd_xTe, 共振拉曼散射, “禁戒”共振增强

PACC: 7830, 7280E

1 引 言

Hg_{1-x}Cd_xTe (MCT) 是研制红外探测器的重要材料, 同时也是研究各种基本的相互作用的一种重要的合金系统^[1]. 拉曼散射研究的是电子-声子之间的相互作用, 由于声子对周围环境非常敏感, 因而拉曼散射可以获得空间量级为晶格常数的有关晶体的信息.

声子散射主要通过虚的居间电子跃迁而发生的, 对于带间跃迁能量附近的入射和散射光子来讲, 必然出现拉曼截面结构, 该结构可用于研究电子跃迁. 共振拉曼散射最重要的应用是阐明散射机理(总是电子-声子相互作用的某些形式), 并推断出电子-声子相互作用常数或形变势. 极性材料的纵向光学(LO)声子散射的散射截面中, 除了横向光学(TO)声子散射的形变势这一项以外, 还包括一个通过线性光电效应由 Fröhlich 相互作用的项^[2]. 线性光电系数可以描述为扰动电场的带间效应(即与 LO 声子有关). 电场作用于受激电子-空穴对的带内效应, 对确定 LO 声子近共振散射概率也是重要的. 然而, 在 Fröhlich 相互作用的情况下, 它们仅对“禁戒”散射有贡献. Martin 和 Damen 讨论了禁戒偏振组态中 LO 声子的近共振现象, 该现象是由 LO 声子的电场造成的(Fröhlich 相互作用)^[3]. 通常只有在平行偏振的入射和散射场中才出现, 由于是一种“禁

戒”效应, 它的共振散射比允许的 LO 声子和 TO 声子的散射更强烈. 在其他材料中也观察到了由 Fröhlich 相互作用引起的包含 Γ 附近两个声子的锐共振的 2LO 散射^[4]. 在靠近能带边缘, 杂质态对半导体光学性质起着支配作用, 这意味着“禁戒”散射存在另一种机制^[2]. 杂质态没有平移不变性, 这打破了动量守恒条件, 于是声子波矢不由光子决定. $q \gg |k_1 - k_2|$ 的声子-牵连进去, 就通过带内的 Fröhlich 相互作用, 大大增强了和 q 有关的一级 LO 声子共振散射.

用拉曼散射的方法来研究 MCT 已有所报道. Mooradian 和 Harman 报道了 MCT 的拉曼散射^[5], 文中表明, 此合金中的光学声子呈双模(类 CdTe 模 LO₁ 和 TO₁(154 cm⁻¹), 类 HgTe 模 TO₂(121 cm⁻¹)和 LO₂(138 cm⁻¹))行为, 纵向光学(LO)模和横向光学(TO)模的频率随组分 x 的不同而改变. Amirtharaj 等已详细报道了 Hg_{0.2}Cd_{0.8}Te 单晶的(100)(110), (111)面的拉曼光谱与入射光偏振方向的关系. 他们也发现了一个团聚模(135 cm⁻¹), 一个反型层中的耦合 LO 光子次价带激发(S_{-1})(132 cm⁻¹), 缺陷模(Hg 空位)(108 cm⁻¹)^[6-8]. Lusson 和 Wagner 报道了 Hg_{1-x}Cd_xTe (0.5 < x < 1.0) 在入射光子能量接近 $E_0 + \Delta_0$ 能隙宽度的共振散射, 他们发现了单 LO 声子和双 LO 声子散射的共振增强, 同时也发现了单 LO 声子和双 LO 声子的散射频率与组分 x 成线性关系^[9].

* 昆明理工大学校立基金(批准号 98010)资助的课题.

由于闪锌矿晶格不具有反演对称性,因而 MCT 在价带边缘形成由自旋-轨道相互作用产生的精细分裂. 在 $k \approx 0$ 处,价带分裂成所谓“重空穴”、“轻空穴”、“分裂消失”几支,如图 1 所示. 根据由 Hansen-Schmit 和 Casselmen 给出的计算 Γ_6 导带和 Γ_8 价带之间的与组分 x 和温度 T 有关的直接能隙 E_0 的经验公式^[10]

$$E_0 = -0.302 + 1.93x + 5.35 \times 10^{-4} T(1 - 2x) - 0.810x^2 + 0.832x^3$$

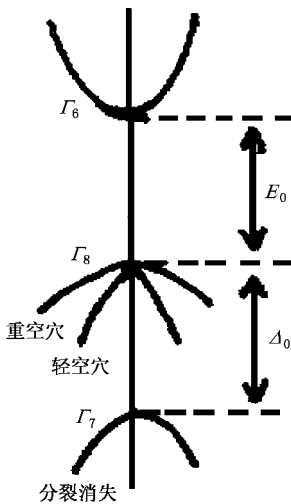


图 1 HgCdTe 的能带示意图

以及由 Nguyen van Huong 等给出的与组分和温度无关的轨道-自旋裂距 Δ_0 为 0.92eV ,则可以计算出^[11]: 在 77K 下, $E_0 + \Delta_0$ 分别为 1.96eV ($x = 0.76$), 2.18eV ($x = 0.86$) 和 2.41eV ($x = 0.95$). 在本文中,由于实验用的激光器输出的激光波长的关系,我们选择了上述三种组分的 MCT,来研究它在 Γ_6 导带和 Γ_7 价带之间的能隙 $E_0 + \Delta_0$ 处的共振拉曼散射.

2 实 验

我们实验用的拉曼光谱仪为日本 JRS-02A 型,配有三种光源,它们分别是 Ar^+ 激光器 ($\lambda = 514.5\text{nm}$, $\hbar\omega = 2.41\text{eV}$), Kr^+ 激光器 ($\lambda = 568.1\text{nm}$, $\hbar\omega = 2.18\text{eV}$) 和 He-Ne 激光器 ($\lambda = 632.8\text{nm}$, $\hbar\omega = 1.96\text{eV}$). 这种拉曼光谱仪用半波片及格兰-汤姆逊棱镜作偏振测量,探测放大记录系统为 HTVR292 光电倍增管光子计数器系统. 整个实验都在后向散射的几何位形下进行的,拉曼测量是样品处在 77K 的温度下进行的.

本次实验用的样品是由昆明物理研究所提供,全部样品都是用体晶方法生长的, n 型样品的载流子浓度为 $(1-3) \times 10^{14}\text{cm}^{-3}$, p 型为 $(1-2) \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$. 我们选择样品的 (100) ($\bar{1}10$) 和 (111) 三个面进行拉曼测量,在每次测量前,对样品都进行如下处理:首先用 $0.1\mu\text{m}$ 的 γ 铝氧粉配制的甲醇溶液进行机械抛光,然后用 1:200 的比例配制的溴和甲醇溶液 (0.5% Br-Me) 进行化学抛光. 化学腐蚀在 5% Br-Me 溶液中进行,在腐蚀过程中样品不断地摇动. 最后样品放在甲醇溶液中清洗,并暂时保存在其中.

3 实验结果与分析

3.1 “禁戒”共振增强散射

在普通的拉曼散射中,对称选择定则使得从完整晶体的 (100) 面观察不到 TO 光学声子模,这是由于存在于晶体表面的内电场不能激活 (100) 面上的声子^[12]. 然而,在图 2(a) 和 (b) 中可以观察到微弱的 TO 光学声子模,我们认为这是由于缺陷和无序的存在使得对称“禁戒”或 TO 模可以被激活. 具体来讲,材料中的一般缺陷(如点缺陷、位错等)破坏了晶体的对称性,从而使得对称选择定则失效,尽管晶体在结构上是完整的. 但由于 Cd 在 Hg 格点上的随机分布,导致了晶体在长程范围内的晶格排列有序被破坏,因而 q 不再是一个好量子数,布里渊区附近的声子能够被激活.

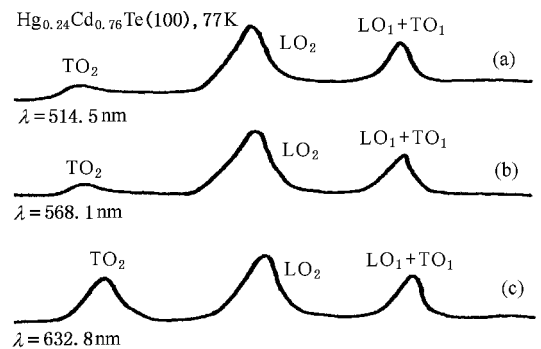


图 2 在 77K 以及不同波长的入射光照射下, p 型 $\text{Hg}_{0.24}\text{Cd}_{0.76}\text{Te}$ 的 (100) 面的拉曼光谱图

当 $x = 0.76$ 时, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的 $E_0 + \Delta_0 \approx 1.96\text{eV}$, 当用 $\lambda = 632.8\text{nm}$ ($\hbar\omega_L = 1.96\text{eV}$) 作为入射激光时,此时发生的拉曼散射为共振拉曼散射,正如图 2(c) 中所示. 从图 2 中可以看出 (c) 中的 TO_2 模

强度远大于 (a) (b) 中的 TO_2 模强度. 这就是所谓的“禁戒”拉曼增强散射. 根据共振拉曼散射是“软”选择定则; “禁戒”的电四极子跃迁或者强偶极子跃迁的近共振增强, 一般可能比缩小因子 $(137)^{21}$ 大 (这个因子代表偶极子对四极子的强度之比), 因此“禁戒”线的拉曼散射强度可能比普通非共振的“允许”线强. 还有一个原因就是, 在共振拉曼散射中, 居间态 $|i\rangle$ 经常占有大的空间范围 a , 例如 Wannier 激子, 在这种情况下, 展开参数 (ka) 可能是大的, 这就导致了极化率和拉曼矩阵元的空间色散.

3.2 双 LO 声子的二级共振拉曼散射

在图 3 中 (a) 和 (c) 分别是用波长为 514.5 nm 和 632.8 nm 的激光作为入射光, 入射光的光子能量分别为 2.41eV 和 1.96eV, 它与样品的 $E_0 + \Delta_0$ 相差较大, 因而为非共振拉曼散射; 图 3 中的 (b) 是用波长为 568.1 nm 的激光作为入射光, 入射光的光子能量为 2.18eV, 它与样品的 $E_0 + \Delta_0$ (约为 2.18eV) 非常接近, 故此时发生的拉曼散射为共振拉曼散射. 从图 3 可以看出 (a) (b) (c) 三个拉曼谱中左边的三个散射峰分别是由 TO_2 模、 LO_2 模、 $LO_1 + TO_1$ 模造成的, 因此 (a) (c) 中左边三个峰为普通的一级拉曼峰. 图 3 (b) 中的左边三个峰为一级共振拉曼峰, 右边三个拉曼峰分别是由 $LO_1 + LO_1$ 模、 $LO_1 + LO_2$ 模、 $LO_2 + LO_2$ 模引起的, 这是二级共振拉曼散射. 图 3 的 (a) 和 (c) 中最右边的拉曼峰强度非常弱, 可以说在这两个拉曼散射没有发生二级共振拉曼散射.

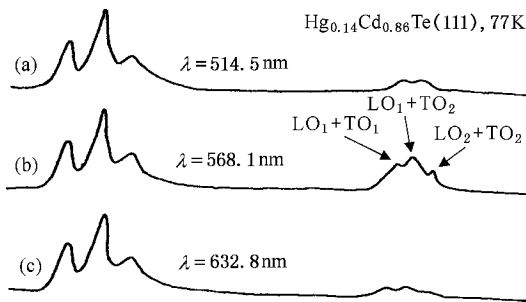


图 3 在 77K 以及不同波长的入射光照射下, μ 型 $Hg_{0.14}Cd_{0.86}Te$ 的 (111) 面的拉曼光谱图

由 LO 声子引起的共振拉曼散射由二种机制造成的. 一种为电子 - 声子的带内 Fröhlich 相互作用机制, 另一种为杂质诱导机制. 杂质诱导机制包括两个作用, 一个为电子 - 声子相互作用, 另一个为电子 - 杂质的相互作用. 在由单 LO 声子引起的一级

共振拉曼散射中, 虽然电子 - 杂质相互作用的贡献在散射的微扰论中的展开项比电子-声子的带内 Fröhlich 相互作用的展开项高一级 (属于第四级), 但是由于有较大的 q 矢量声子的产生, 增强了与 q 有关的 Fröhlich 相互作用, 从而能产生一个双共振效果^[13].

在由双 LO 声子引起的二级共振拉曼散射中, 由杂质诱导引起的双 LO 声子散射对拉曼散射截面的贡献在散射微扰论至少属于一个五级过程, 而带内的 Fröhlich 相互作用为一个四级过程, 故由杂质诱导引起的双 LO 声子散射的贡献可以忽略不计. 因此, 由双 LO 声子引起的共振拉曼散射主要是由带内的 Fröhlich 相互作用造成的. 与 q 有关的带内 Fröhlich 相互作用增强了小波矢的散射 ($q \ll$ 布里渊区的边界), 这可以导致仅仅在靠近布里渊区中心的地方才有的、包含了纵向光学声子 (LO 声子) 强的共振散射. 图 4 是典型的由单 LO 和双 LO 声子引起的拉曼散射.

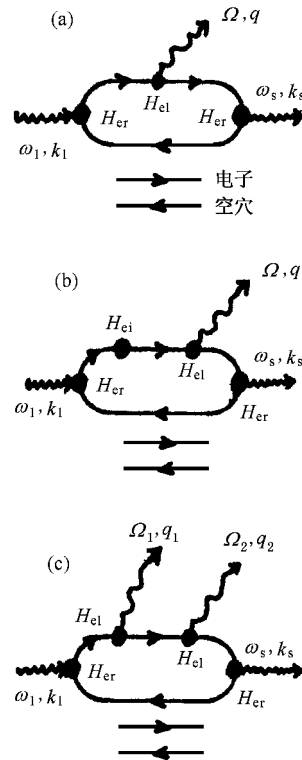


图 4 典型的由单 LO 和双 LO 声子引起的拉曼散射 (a) 一级拉曼散射, $\omega_1 = \omega_s + \Omega, k_1 = k_s + q$ (b) 杂质诱导的拉曼散射, $\omega_1 = \omega_s + \Omega$ (c) 二级拉曼散射, $\omega_1 = \omega_s + \Omega_1 + \Omega_2, k_1 = k_s + q_1 + q_2$ (其中 H_{er}, H_{el}, H_{ei} 分别是由电子 - 辐射、电子 - 声子、电子 - 杂质相互作用引起的哈密顿量).

4 结 论

当入射光的光子能量接近 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的 $E_0 + \Delta_0$ 时,发现了 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的共振拉曼散射,观察到了“禁戒”共振增强拉曼散射,同时也观察到了二级

共振拉曼散射. 分析了非共振条件下能在样品的 (100)面观察到微弱的“禁戒” TO_2 模以及在共振条件下“禁戒” TO_2 模大大增强的原因. 通过分析,发现由双 LO 声子引起的二级共振拉曼散射主要由带内的 Fröhlich 相互作用造成的.

- [1] R. K. Willardon, A. E. Beer, Mercury Cadmium Telluride (Academic Press, New York, 1981), p. 5.
- [2] M. Cardona, Light Scattering in Solids (Springer-Verlag, 2nd ed. 1983) [in Chinese] M. Cardona 主编, 糜正瑜, 毛佩芬译, 固体中的光散射(科学出版社, 北京, 1986), 第 15 及 151 页.]
- [3] R. M. Martin, T. C. Damen, *Phys. Rev. Lett.* **26**(1971), 86.
- [4] B. A. Weinstein, M. Cardona, *Phys. Rev.* **8**(1971), 2795.
- [5] A. Mooradian, T. C. Harman, in proceeding of the conference on the physics of semiconductor and Narrow-Gap semiconductors, edited by D. L. Carter, R. T. Bate (Dergamon Press, New York, 1971), p. 297.
- [6] P. M. Amirtharaj, K. K. Tiong, F. H. Pollak, *J. Vac. Sci. Technol.* **A1**(1983), 1744.
- [7] K. K. Tiong, P. M. Amirtharaj, P. Parayanthal, F. H. Pollak, *Solid State Commun.* **50**(1984), 891.
- [8] P. M. Amirtharaj, K. K. Tiong, P. Parayanthal, F. H. Pollak, *J. Vac. Sci. Technol.* **A3**(1985), 226.
- [9] A. Lusson, J. Wagner, *Phys. Rev.* **B38**(1988), 10064.
- [10] G. L. Hansen, J. L. Schmit, T. N. Gasselmann, *J. Appl. Phys.* **53**(1982), 7099.
- [11] C. Nguyen van Huong, C. Hinnen, R. Triboulet, P. Lemasson, *J. Cryst. Growth* **72**(1985), 419.
- [12] G. W. Rubloff, E. Anastassakis, F. H. Pollak, *Solid State Commun.* **13**(1973), 1955.
- [13] J. Menéndez, M. Cardona, *Phys. Rev.* **B31**(1985), 3696.

RESONANT RAMAN SCATTERING OF $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ *

HUANG SHI-HUA MO YU-DONG

(Kunming University of Science and Technology Kunming 650051, China; Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

(Received 5 October 2000; revised manuscript received 22 November 2000)

ABSTRACT

When the photon energy of an incident light is close to $E_0 + \Delta_0$ of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, we observe the resonant Raman scattering, “forbidden” resonant enhancement Raman scattering and the second-order resonant Raman scattering. We have analyzed the reason why we can observe the weak “forbidden” TO_2 mode from the principal (100) face of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ in the case of no resonant scattering; and also analyzed the reason why the “forbidden” TO_2 mode from the principal (100) face of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ increases significantly in the case of no resonant scattering. According to our analysis, we find that the second-order resonant Raman scattering by two LO phonons is caused largely by the interband Fröhlich interaction.

Keywords: $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, resonant Raman scattering, “forbidden” resonant enhancement

PACC: 7830, 7280E

* Project supported by the Fund of Kunming University of Science and Technology(Grant No.98010), China.