

$\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 远红外反射光谱

陆 卫 俞志毅 叶红娟 徐文兰 马可军 沈学础

中国科学院上海技术物理研究所红外物理开放研究实验室, 上海, 200083

1989 年 3 月 27 日收到

本文报道不同组份 $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 材料在 4.2—300K 温度范围内的远红外反射光谱. 观察到由 Mn 诱发的高频局域模以外另一个与 Mn 相关的禁带模, 它的频率为 97cm^{-1} . 在理论上分析计算了这一新振动模行为.

PACC: 7830; 6320

一、引 言

由于杂质态在应用科学和基础科学中的重要性, 对于它的研究已形成固体物理中的一个重要分支. 作为杂质态的基本性质之一, 杂质声子态的研究已发表很多实验与理论方面的工作^[1-4]. 研究表明, 当轻原子取代主晶原子时, 不但会将一光学声子带中的声子拉到主晶光学声子带上方形成局域模, 而且还可能从 TA 声子带中拉出一个准局域模^[4]. 当重原子取代主晶原子时, 则会将一光学声子拉入声子禁带中形成禁带模. 虽然在理论上预言, 当一轻原子取代化合物半导体中重原子时, 可能将一主晶的 LA 声学声子拉入禁带形成禁带模, 但这一现象在实验上据作者所知仅在 GaP 中掺 B 时被观察到^[5]. 所以在实验上进一步研究由 LA 声学声子形成的禁带模, 尤其是在具有重要应用价值的混晶半导体中研究这一问题显得十分有意义. 作为一种新型的光电探测材料, 半磁半导体 $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 是最有利于研究这一问题的材料之一. 因为 HgTe 的声子色散关系已有了详细的结果^[6], 它类似于 GaP, 有一较宽的声子禁带. 另外 Hg 原子很重, 当 Mn 原子取代它时能形成很大的质量修正因子 $\epsilon = 1 - m_i/m$ ($=0.75$) 与 B 取代 GaP 中 Ga 时形成的 ϵ ($=0.85$) 相接近. 本文目的就是用远红外反射光谱方法结合晶格动力学理论研究这一问题.

二、实验与结果分析

实验中采用的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 样品是作者用修正的 Bridgeman 方法生长的, 它们从晶体上切割下来后经过机械抛光. 样品组份与生长时预定的标称组份有一定偏差, 实验中采用的样品组份用密度法测得分别为 $x = 0.04; 0.06; 0.13; 0.17; 0.20$. 为了更好地考察低频声子反射峰, 采用了具有很大自由载流子弛豫的 P 型样品, 从而减小了小组份样品中等离子振荡对声子态在反射谱上的影响.

全部样品的远红外反射光谱是在 Nicolet 200 SXV 型傅里叶变换光谱仪上测量,实验方法与文献[8]中描述的一样. 光谱的测量波段为 $50\text{--}360\text{cm}^{-1}$, 分辨率为 $1\text{--}2\text{cm}^{-1}$, 温度范围为 $4.2\text{--}300\text{K}$. 光谱的信噪比优于 0.5% . 典型的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 远红外实验反射光谱如图 1 和图 2 所示.

图 1 中给出的 $\text{Hg}_{0.83}\text{Mn}_{0.17}\text{Te}$ 样品在不同温度下的反射光谱表明, 室温下有三个明显的反射峰, 它们分别与文献[7]报道的 Mn 杂质局域模, 类 HgTe TO 声子反射带和低频双声子过程相对应. 但更有趣的是当温度下降时, 对应双声子过程的低频反射峰的分裂变得愈来愈明显(称分裂峰中低频峰为 G 模, 高频峰为 T 模). 在 4.2K 时与双声子过程相应的 T 模几乎与类 HgTe TO 声子模简并, 但 G 模仍在 96cm^{-1} 处位于 HgTe 的声子禁带中.

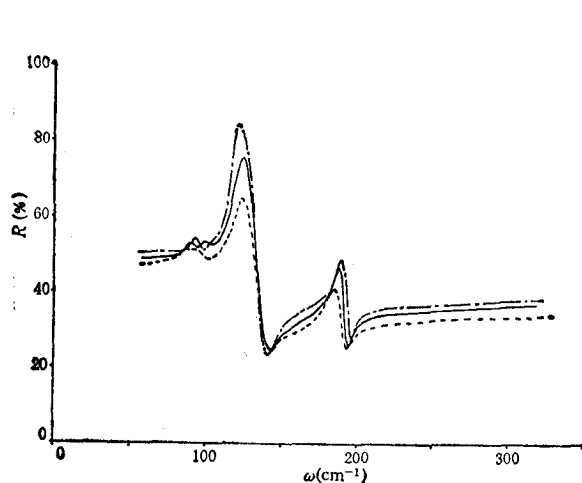


图 1 $\text{Hg}_{0.83}\text{Mn}_{0.17}\text{Te}$ 样品在不同温度下的远红外反射光谱: 点线为 $T = 4.2\text{K}$; 实线为 $T = 150\text{K}$; 虚线为 $T = 300\text{K}$

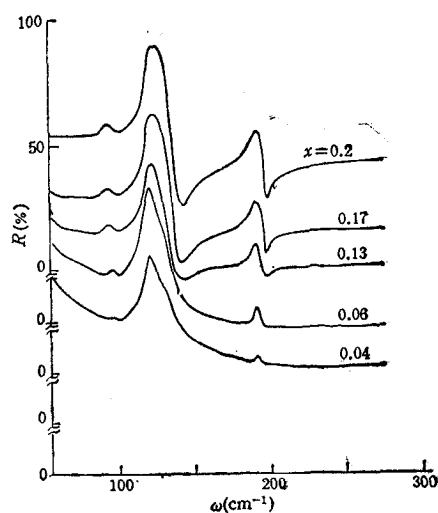


图 2 4.2K 温度时, 不同组份的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 的远红外反射光谱

图 2 给出 4.2K 时, 不同组份的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 样品的远红外反射光谱. 这些实验光谱明确地显示出图 1 中所示的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 样品反射光谱结构随组份的演变情况. 上述的那个峰分裂现象对各种组份样品均存在. 在随组份变化规律上被称为 G 模的反射峰强度与类 MnTe 反射峰强度相似, 都随 Mn 含量增大而加强. 这一点将在图 3(a) 的光谱拟合结果中更明显地体现出来. 另外, 在小组份样品的反射谱上, 反射谱的本底又多了来自于自由载流子的等离子振荡和电子的 $\Gamma_6^+ \rightarrow \Gamma_6^-$ 的带间跃迁贡献. 这部分贡献随着样品组份上升, 从而禁带宽度的增大与本征载流子浓度的下降而减弱.

反射光谱的多振子拟合计算给出各振动模式关于温度与组份的变化行为. 表 1 列出 $\text{Hg}_{0.87}\text{Mn}_{0.13}\text{Te}$ 样品的两个低频模在不同温度下的各参量值. 两个低频模强度的温度行为明确地显示出 G 模是单声子过程而 T 模具有双声子过程特性. G 模强度与频率的组份行为分别由图 3(a), (b) 给出, 作为比较, 图 3 中还同时给出 T 模与类 MnTe TO 声子的组份行为. G 模与类 MnTe TO 声子模的强度均明显地随组份增大而上升, 因此类似

于类 MnTe TO 声子模, G 模也是由 Mn 离子诱发而生的。另外, 这两个模的频率组份行为也十分相似。

类似于文献[2,4]的处理方法, 应用简单的 Born 相互作用模型通过 Recursion 方法求解的 Green 函数, 获得 Mn 在 HgTe 中的局域声子态密度。从图 4 所示的局域声子态密度中可见, Mn 杂质不但会在 HgTe 光学声子带上方形成一局域模, 而且还可分别从 TA 与 LA 声子带中拉出一个明显的局域化的振动模式。从 TA 声子带中拉出的局域性模被称作准局域模, 这种模已在轻元素掺杂的 Si, Ge, CdTe, HgTe 等中被观察到^[2-4], 而位于 95cm^{-1} 处的从 LA 声子带被拉出的模式是禁带模, 即在实验上观察到的 G 模, 它的声子态密度约为局域模的一半。表 2 给出这些局域性模频率的实验值与理论值, 它

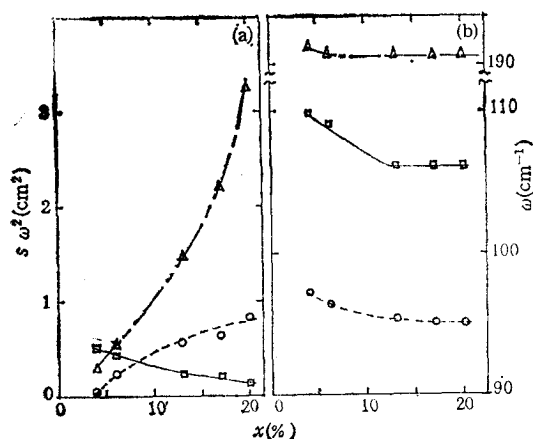


图3 各振动模式的吸收强度 (a) 和振动频率 (b) 与组份 x 的依赖关系 Δ , $\square$ 和 $\circ$ 分别代表类 MnTe TO 模、T 模和 G 模的实验值; 所有的连线仅为实验点之间的光滑连接线

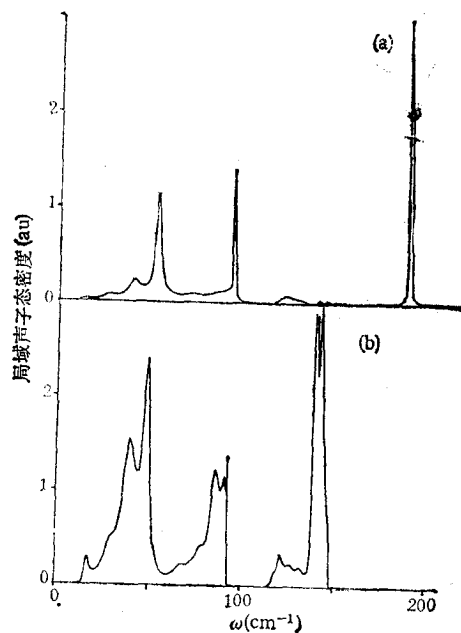


图4 (a) HgTe 晶体中主晶原子 Hg 位置上 Mn 杂质原子的局域声子态密度; (b) HgTe 晶体中主晶原子 Hg 的局域声子态密度

表 1 G 模与 T 模的特征参量

温度 $T(\text{K})$		4.2	50	100	150	200	250	300	320
G 模	s	0.6	0.5	0.5	0.6	0.6	0.58	0.52	0.52
	$\nu(\text{cm}^{-1})$	5.5	5.0	5.0	5.0	7.0	7.0	9.0	9.5
	$\omega(\text{cm}^{-1})$	95.3	94.5	93.5	92.5	91.5	91.5	91.0	90.0
T 模	s	0.2	0.4	1.0	1.3	1.6	1.6	1.6	1.6
	$\nu(\text{cm}^{-1})$	6	6	8	8.0	9.0	9.0	10.5	11
	$\omega(\text{cm}^{-1})$	106	107.7	104.5	102	100	98.5	97.0	96.5

各特征参量的物理意义与文献[8]相同。

们之间相符得较好。理论计算中采用的 Born 模型参量为: 对 HgTe $\alpha = 25.5 \text{ N/M}$, $\beta = 19.1 \text{ N/M}$; 对 MnTe $\alpha = 23.0 \text{ N/M}$, $\beta = 17.3 \text{ N/M}$. 由 Mn 引起的中心力常数 $(\alpha + 2\beta)$ 修正因子(~ -0.1)与文献[7]十分接近。

表2 Mn 在 HgTe 中局域模和禁带模特征参量

模式	频率(理论) (cm^{-1})	态密度(理论) (a.u.)	频率(实验) (cm^{-1})
禁带模	95	1.414	97
局域模	191	2.983	191.5

三、讨 论

为了具体考察 G 模的振动形式, 采用类似于文献[9]的分析方法. 文献[6]中的 HgTe 声子态密度表明, 在接近禁带的声学声子带中 81 cm^{-1} 处有一态密度奇异点, 再考虑到声子色散曲线可知这个奇异点主要由 LA(L) 和 LA(K) 两种声子模式组成. 作为近似可以认为当轻杂质取代 HgTe 中 Hg 后, LA(K) 与 LA(L) 声子模均可能被拉入禁带(分别称它们为 G(K) 模和 G(L) 模), 而这些禁带模除了很强的局域化特性外(即振动主要集中在杂质周围 1—2 原子层范围内), 仍带有原来模式的基本特性. 因此有必要考察 LA(L) $\left(q = \frac{2\pi}{a} \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right]\right)$ 与 LA(K) $\left(q = \frac{2\pi}{a} \left[\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0\right]\right)$ 两种声子在 3—4 个原子间距范围内的振动形式和这两种振动形式所形成的局域偶极矩. LA(K) 声子的振动基本形式如图 5 所示, 这一模式在 3—4 个原子间距范围内能形成较大的局域电偶极矩并与高频局域模振动形成的局域偶极矩相接近. 但 LA(L) 声子振动形式几乎就是 Te 周围 4 个对称位置上的 Hg 相对 Te 作对称振动, 因此形成的 3—4 个原子范围内的局域偶极矩非常小. 所以可以认为在红外反射光谱上观察到的 G 模是由 LA(K) 模发育而来的禁带模(G(K) 模), 且它的光跃迁矩阵元应与由光学声子发育而成的局域模相近.

文献[6]中 HgTe 的声子色散曲线还显示出 LA(K) 声子与 LA(L) 声子对态密度的

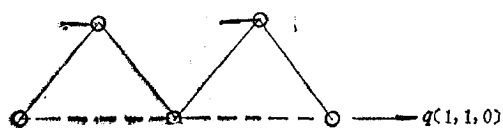


图5 纵声学声子模 LA 在 K 点 $\left(q = \frac{2\pi}{a} \left[\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0\right]\right)$ 的振动形式简图

的贡献相接近, 所以可以近似地认为, 由 Green 函数计算所得的 Mn 原子局域声子态密度中位于 95 cm^{-1} 处的奇异点的一半来自于 G(K) 模的贡献, 从而局域模的态密度是 G(K) 模的 4 倍. 在实验上应反映为局域模的光吸收强度是禁带模 G(K) 的 4 倍. 实验上对于全部被

观察到的值由图 3(b) 可算得在 2.5 到 4, 考虑到理论估计的粗糙性, 这样的符合已是相当好.

从图 3(a) 中可见, Mn 离子诱发的禁带模 G(K) 与局域模的频率均在小组份时随

组份增大略有下降。由于振动模频率平方正比于等效力常数,因此频率的相对变化量正比于等效力常数的相对变化量。当组份从 4% 变化到 13% 时,禁带模频率的相对变化量(1.8%)为局域模频率相对变化量(0.3%)的 6 倍。这表明, Mn 含量上升对禁带模的等效力常数影响比对局域模的等效力常数影响大。局域模频率主要受中心力影响,起源于声学声子的局域性模频率受非中心力影响较大^[10],因此 Mn 含量的上升可能对作用在 Mn 上的非中心力有较大的影响。

对于图 3(b) 中所示的双声子过程 T 模强度随组份的变化,虽然可以用文献[11]提出的共振双声子模型给予较好的解释,但本文的实验结果仍表明,即使在较宽禁带样品($x=0.20$)中和深低温下仍存在明显的所谓双声子反射峰,这可能表征着无序对该双声子的光学激活是不可忽略的。

四、结 论

通过远红外反射光谱观察到 Mn 在 HgTe 中诱发的禁带模,并通过晶格动力学理论的具体研究判定了这一红外激活模式起源于 HgTe 的 LA(K) 声子,较好地解释了这一禁带模的光谱行为。更高组份时 Mn 禁带模的演变行为仍是一个很有意义的问题。

作者衷心感谢王珏对全部样品密度的精确测定;夏忠平、黄叶肖在振子拟合计算中给予的帮助和田曾举富有启发性的讨论。

- [1] A. S. Barker, Jr. and A. J. Sievers, *Rev. Mod. Phys.*, **47**, suppl. (1975), 2.
- [2] Y. Fu, W. L. Xu and Z. B. Zheng, *Sol. Stat. Commun.*, **62**(1987), 163.
- [3] S. C. Shen, J. H. Chu and H. J. Ye, 17th Internat. Conf. Semiconductors of Phys., San Francisco, (1984), p. 1189.
- [4] W. Lu, H. J. Ye, Z. Y. Yu S., Y. Zhang, Y. Fu, W. L. Xu, S. C. Shen and W. Giriat, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **147**(1988), 767.
- [5] W. Hayes, H. F. MacDonald and C. T. Sennett, *J. Phys. C*, **2**(1969), 2402.
- [6] H. Kepa and T. Giebultowicz, *Physica Scripta*, **25**(1982), 807.
- [7] W. Gebicki and W. Nazarewicz, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **80**(1977), 307;
S. W. McKnight, P. M. Amittharaj and S. Perkowitz, *Sol. Stat. Commun.*, **25**(1978), 357.
- [8] 陆卫、叶红娟、陶凤翔、沈学础、方志烈、劳浦东, *物理学报*, **36**(1987), 965.
- [9] C. S. Nichols, M. F. Ross and C. Y. Fong, *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 1061.
- [10] 徐文兰、傅英、郑兆勃, *半导体学报*, **8**, (1987), 521.
- [11] A. M. Witowski and M. Grynberg, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **100**(1980), 389.

A STUDY ON THE FAR INFRARED REFLECTION SPECTRA OF $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

LU WEI YU ZHI-YI YE HONG-JUAN XU WEN-LAN MA KE-JUN SHEN XUE-CHU

Laboratory for Infrared Physics,

Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica, Shanghai, 200083

(Received 27 March 1989)

ABSTRACT

The far infrared reflection spectra of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ with different composition in the temperature region of 4.2—300 K are reported. It is demonstrated that there are a gap mode as well as a local mode associated with impurity Mn in HgTe. The gap mode has a frequency of 97 cm^{-1} . The theoretical analysis of the gap mode has been proceeded.

PACC: 7830; 6320