

Колебательные моды и тенденции упорядочения в смешанных полупроводниках

Постников А. В.

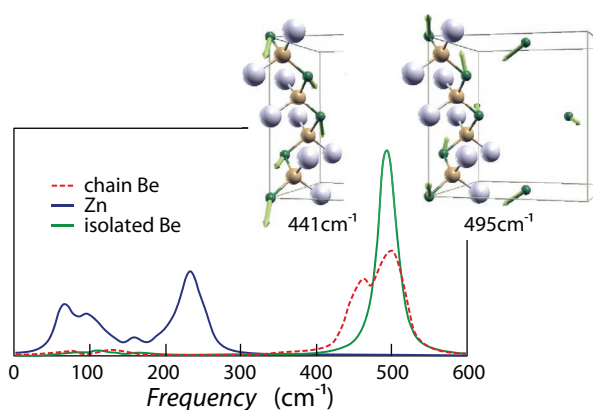


На основе рассчитанных из первых принципов атомарной релаксации и колебательных мод в сверхъячейках, моделирующих квазибинарные полупроводниковые кристаллы, установлена зависимость между локальными вариациями длин связей катион-анион и сдвигом соответствующих частот в колебательных спектрах. На примере системы (Be,Zn)Se рассмотрены механизмы этой зависимости и тенденции к упорядочению вблизи стехиометрического состава.

Смешанные полупроводниковые системы со структурой цинковой обманки демонстрируют колебательные спектры, которые во многом непонятны и активно изучаются. Известно, что средний параметр решётки у них изменяется с концентрацией практически линейно, а индивидуальные длины связей катион-анион исходных бинарных полупроводников практически сохраняются и в сплаве, лишь незначительно подстраиваясь к общему сокращению либо сжатию решётки с концентрацией. В простейшем представлении, каждому типу катион-анионной связи может быть поставлена в соответствие определённая частота колебаний. Рассмотрим для примера полупроводник (Be,Zn)Se, в котором велико и различие масс смешиваемых катионов, и контраст в упругих свойствах двух исходных кристаллов – BeSe и ZnSe. В первом приближении кажется, что в колебательном спектре центральных мод смешанного кристалла доминируют две линии – ZnSe-типа, с частотой около 200 см^{-1} , и BeSe-типа, вблизи 500 см^{-1} . Однако более внимательное рассмотрение показывает, что, помимо общего дрейфа с концентрацией, каждая из этих мод испытывает расщепление на две, либо имеет ещё более сложную структуру. В особенности, более жёсткая BeSe-мода показывает расщепление в более чем 50 см^{-1} ! Оно начинается уже при концентрациях бериллия в несколько атомных % и быстро растёт с концентрацией; примерно от 20% Be величина расщепления стабилизируется, а в дальнейшем, при концентрациях выше 80%, расщеплённые моды снова сливаются в одну. С чем такое поведение связано и какова роль концентраций 20 и 80%? Случайно ли эти концентрации близки к порогу протекания

по кубической гранецентрированной решётке, каковая и есть подрешётка катионов (либо анионов) в структуре цинковой обманки? Оливье Пажес, специалист по Рамановской спектроскопии из Университета г.Мец (Франция), предложил объяснение такому поведению колебательных мод исходя из локальных различий в длинах связей, вызванных локальными флуктуациями концентрации в сплаве. Допустим, в (Be,Zn)Se встречаются области, относительно обеднённые либо обогащённые бериллием. Тогда длина Be-Se связи будет не всюду одинакова: в относительно бедных бериллием областях, где средняя постоянная решётки тяготеет к таковой в более объёмном сплаве ZnSe, встречающиеся атомы Be интенсивно подтягивают к себе анионы, образуя короткую связь Be-Se. В тех же областях, где бериллия относительно много, анионы соседствуют с несколькими атомами бериллия и не могут быть столь эффективно подтянуты к одному из них, поэтому средняя длина связи Be-Se оказывается несколько больше. Аналогичное рассуждение действует применительно к подрешётке цинка. Связь же с порогом протекания состоит в том, что при появлении протяжённых цепочечных структур с одним определённым типом катиона условия для решёточной релаксации в направлении вдоль цепочек и от цепочек начинают кардинально отличаться: возможности для релаксации вдоль цепочки ограничены установившейся средней постоянной решётки, а релаксации в направлении от цепочек ничто не препятствует формировать либо относительно более короткие (в случае Be-Se-цепочек), либо относительно более длинные (в случае Zn-Se-цепочек) связи.

Эти модельные представления были проведены в ходе первопринципных расчётов, выполненных для сверхъячеек из 64 атомов и различного распределении Be и Zn по решётке, с полной структурной релаксацией и последующим расчётом фононного спектра методом малых смещений. В частности, моделировалось влияние бесконечных цепочек, по сравнению с изолированными примесями одного из катионов, на получающиеся колебательные спектры [1]. Действительно, оказалось, что формирование цепочек из Be и Se приводит к появлению относительно длинных (направленных вдоль цепочки) связей Be-Se и, как следствие, отщеплённой на 50cm^{-1} (в сторону смягчения, см. рис.) колебательной моды, в прекрасном согласии с экспериментально наблюдаемым эффектом. Из расчётов, проведённых для большого числа различных сверхъячеек, выяснилось, что главные значения силовых констант, характеризующих взаимодействие между ближайшими соседями данного типа (катионом и анионом) в смешанном полупроводнике, об-



Фононная плотность состояний изолированных и находящихся в цепочках атомов Be, а также атомов Zn, рассчитанная для сверхъячейки $\text{Be}_6\text{Zn}_{26}\text{Se}_{32}$. Показана структура колебаний для двух частот, характеризующих расщеплённые бериллиевые моды. Адаптировано из публикации [1].

наруживают почти идеальную (убывающую) линейную зависимость от соответствующих длин связей. Указанная тенденция не зависит от концентрации и показывает, что, в общем случае, относительно более короткая связь ответственна за появление относительно более жёсткой колебательной моды. Это обстоятельство позиционирует Рамановскую спектроскопию как очень чувствительную (хотя и несколько опосредованную и нелокальную) методику оценки межатомных

расстояний и ближнего порядка в полупроводниках. Действительно, сдвиги частот, о которых выше шла речь, имеют порядок десятков обратных сантиметров и хорошо разрешимы в Рамановских спектрах, в то время как вызывающие их вариации длин связей имеют порядок $0,01\text{Å}$ и недостижимы для анализа традиционными методами типа EXAFS.

Если принять во внимание не только частоты, но и интенсивности спектральных линий, то их сравнение с имеющимися моделями позволяет высказать предположение о имеющихся, хотя и весьма слабых, тенденциях к упорядочению в сплаве $(\text{Be,Zn})\text{Se}$ в области близких концентраций Zn и Be. Эти предположения также были проверены первопринципными расчётами, в которых для сверхъячеек, соответствующих разной степени упорядочения, вновь были проведены полная структурная релаксация и определение колебательных мод [2]. Как следует из анализа экспериментальных данных и результатов расчёта, движущей силой упорядочения является тенденция к понижению упругой энергии кристалла путём выравнивания контраста между имеющимися в кристалле различными длинами катион-анионных связей. При этом предпочтительным является преобладание в общей группе более длинных связей, а именно Zn-Se, её более коротких представителей, т.е. этих связей из богатых цинком областей. Соответственно, в общей группе более коротких связей, Be-Se, более выгодным является преобладание относительно более длинных представителей, т.е. из богатого бериллием окружения. Эта тенденция находит отражение в перестановках катионов между соседними [111]-плоскостями и формировании зачатков сверхструктуры типа CoPt. Однако такое разделение останавливается на довольно ранней стадии даже в таком общепризнанно склонном к упорядочению смешанном полупроводнике, как GaInP_2 , который был объектом другого нашего исследования [3]: сортировка катионов двух сортов между чередующимися плоскостями усиливает различие между длинами катион-анионных связей в плоскостях и между плоскостями, что противодействует начальной тенденции к выравниванию упругого контраста и останавливает упорядочение.

¹ Postnikov A.V., Pagès O., Hugel J. Phys. Rev. B 71 (2005) 115206

² Pagès O., Postnikov A.V., Chafi A., Bormann D., Simon P., Firszt F., Paszkowicz W., Tournie E. cond-mat/0610682

³ Pagès O., Chafi A., Fristot D., Postnikov A.V. Phys. Rev. B 73 (2006) 165206; erratum Phys. Rev. B 73 (2006) 249901