

УДК 621.315.592

А. И. Белогорохов, А. Г. Белов, В. М. Лакеенков

(Москва)

**РАСЧЕТ ФОНОННОГО СПЕКТРА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Cd_xHg_{1-x}Te$
НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ВАРИАНТА МОДЕЛИ
ОДНОРОДНЫХ ЯЧЕЕЧНЫХ СМЕЩЕНИЙ**

Проведен расчет фононного спектра твердого раствора $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($0 \leq x \leq 1$) для температур 77 и 300 К на основе модифицированного варианта модели однородных ячеечных смещений в предположении статистически случайного распределения атомов кадмия и ртути по подрешетке металла. Полученные результаты сравниваются с данными измерений спектральной зависимости коэффициента отражения $Cd_xHg_{1-x}Te$ в области полосы остаточных лучей. Показано, что расчетные и экспериментальные данные удовлетворительно согласуются между собой.

Полупроводниковые твердые растворы замещения представляют интерес по ряду причин. Во-первых, они широко используются в современной электронике, во-вторых, являются удобными модельными объектами для изучения свойств неупорядоченных систем. Уровень развития полупроводниковой микроэлектроники сейчас таков, что при создании приборов необходимо принимать во внимание специфические особенности строения твердых растворов, в частности ближний порядок. От того, как именно располагаются атомы, соседствующие с данным, во многом будут зависеть свойства кристаллической решетки материала. В реальных кристаллах никогда не реализуется чисто случайное (в статистическом смысле) распределение компонент твердого раствора по узлам кристаллической решетки. Даже если решетка состоит из химически однородных сходных атомов, из-за различия их электронной структуры, упругих искажений решетки, других дефектов предпочтительнее оказывается какая-то одна конфигурация атомов, которая и преобладает в решетке.

Преобладание той или иной конфигурационной модели строения кристаллической решетки определяется технологическими режимами получения материала. Выявление связи свойств решетки с технологическими параметрами выращивания кристалла имеет, следовательно, важное прикладное значение. Однако прежде чем искать эту связь, следует представить по возможности более полную картину процессов, происходящих в кристаллической решетке, и в первую очередь установить, какие именно решеточные колебания могут происходить в том или ином твердом растворе. Данная работа как раз и посвящена одному из конкретных вопросов динамики кристаллической решетки — расчету спектра решеточных колебаний $Cd_xHg_{1-x}Te$ в предположении статистически случайного распределения атомов кадмия и ртути по подрешетке металла.

Расчет фононных спектров твердых растворов на основе модели однородных ячеечных смещений предполагает малость межячеечного взаимодействия по сравнению с внутриячеечным.

Гамильтониан решетки смешанного кристалла в гармоническом приближении имеет вид:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, l, s} M_s [\dot{U}_\alpha(l, s)]^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, l, s} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l - l' \\ s \quad s' \end{pmatrix} U_\alpha(l, s) U_\beta(l', s'), \quad (1)$$

где $U_\alpha(l, s)$ — α -я компонента вектора смещения s -го атома из положения равновесия в l -й элементарной ячейке; M_s — масса атома; $\Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l - l' \\ s \quad s' \end{pmatrix}$ — силовые константы, равные вторым производным по U_α, U_β от потенциальной энергии взаимодействия атомов кристалла, взятым в положениях равновесия. Вследствие независимости потенциальной энергии от малых трансляций кристалла как целого силовые постоянные удовлетворяют условиям равновесия:

$$\sum_{l', s'} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l - l' \\ s \quad s' \end{pmatrix} = 0. \quad (2)$$

Рассмотрим теперь ионную решетку с двумя ионами в элементарной ячейке, обладающую кубической симметрией. Тогда уравнения движения, полученные из гамильтониана (1), запишутся в виде

$$M_s \ddot{U}_\alpha(l, s) = - \sum_{\beta, l', s'} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l - l' \\ s \quad s' \end{pmatrix} U_\beta(l', s'). \quad (3)$$

Пусть подрешетка $s = 1$ упорядочена и занята атомами сорта A , подрешетка $s = 2$ состоит из хаотически разбросанных по узлам атомов сортов B и C . Чтобы явно выделить внутри- и межъячеечные взаимодействия, в уравнение движения (3) введем новые переменные, которые характеризуют смещения центров масс ячеек и относительные смещения атомов в ячейках [1]:

$$U(l, 1) = Z_{i+r}(l) + \frac{\mu_i}{M_1} Z_i(l); \quad U(l, 2) = Z_{i+r}(l) + \frac{\mu_i}{M_2} Z_i(l). \quad (4)$$

Здесь l — номер элементарной ячейки; $i = 1, 2$ отвечают ячейкам AB и BC соответственно (рассматривается кристалл $AB_{1-x}C_x$); Z_i — вектор относительного смещения атомов в ячейке i -го сорта; Z_{i+2} — вектор смещения центра тяжести соответствующей ячейки; $U(l, k)$ — вектор смещения k -го иона в l -й ячейке; M_1 и M_2 — массы атомов, расположенных в узлах первой и второй подрешеток. Ограничимся случаем изотропной среды, когда

$$\Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l - l' \\ s \quad s' \end{pmatrix} = \delta_{\alpha\beta} \Phi \begin{pmatrix} l - l' \\ s \quad s' \end{pmatrix}.$$

Тогда

$$\Phi_{ij}(l, l') = \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial Z_i(l) \partial Z_j(l')} \right|_0 = \sum_{s, s'} \Phi \begin{pmatrix} l - l' \\ s \quad s' \end{pmatrix} \frac{\partial U(l, s)}{\partial Z_i(l)} \frac{\partial U(l', s')}{\partial Z_j(l')}. \quad (5)$$

Модель ячеечных смещений основана на том, что смещения центров тяжести ячеек и относительные смещения атомов в ячейках одного сорта одинаковы по всему кристаллу. Для колебательных состояний кристалла, соответствующих большим длинам волн, можно принять, что [2]

$$Z_i(l) = \frac{1}{\sqrt{N}} Z_i, \quad (6)$$

где N — число элементарных ячеек в кристалле. В уравнениях движения (4) необходимо, наряду с учетом короткодействующих сил, рассмотреть вклад от дальнодействующего электрического поля $E_{\text{лок}}$, обусловленного колебаниями решетки. Для кристаллов, обладающих кубической симметрией, $E_{\text{лок}}$ представим в виде суммы макроскопического поля и поля Лоренца:

$$E_{\text{лок}} = E + \frac{4\pi}{3} p. \quad (7)$$

Под p подразумевается макроскопическая поляризация, записанная в приближении средней поляризуемости кристалла и учитывающая изменение среднего объема элементарной ячейки, что соответствует неявному учету ангармонических сил:

$$p = (1 - x) \left\{ \frac{e_B}{v_B} Z_3 + \frac{(d_A + d_B)}{v_B} E_{\text{лок}} \right\} \frac{v_B}{v} + x \left\{ \frac{e_C}{v_C} Z_4 + \frac{(d_A + d_C)}{v_C} E_{\text{лок}} \right\} \frac{v_C}{v}, \quad (8)$$

где d_A, d_B и d_C — электронные поляризуемости, обусловленные деформацией электронных оболочек ионов A, B и C ; v_B, v_C и v — объемы элементарных ячеек кристаллов AB, AC и $AB_{1-x}C_x$.

Поляризация p связана с диэлектрической проницаемостью кристалла ϵ следующим образом:

$$p = \frac{(\epsilon - 1)}{4\pi} E. \quad (9)$$

При переносе смешанного кристалла как целого на расстояние $U = U_A(l1) = U_B(l2) = U_C(l2)$ и с учетом того, что $Z_3(l) = U_A(l1) - U_B(l2)$ и $Z_4(l) = U_A(l1) - U_C(l2)$, получаем $Z_3 = Z_4 = 0$ и $Z_1 = Z_2 = U$.

Вследствие инвариантности потенциальной энергии кристалла и ее производных при бесконечно малых трансляциях внутриячеечные Φ_{ij} и межъячеечные $\tilde{\Phi}_{ij}$ силовые постоянные должны удовлетворять следующим условиям [3]:

$$\begin{aligned} \Phi_{11} + (1 - x)\tilde{\Phi}_{11} + x\tilde{\Phi}_{12} &= 0; & \Phi_{22} + x\tilde{\Phi}_{22} + (1 - x)\tilde{\Phi}_{12} &= 0; \\ \Phi_{13} + (1 - x)\tilde{\Phi}_{13} + x\tilde{\Phi}_{23} &= 0; & \Phi_{24} + x\tilde{\Phi}_{24} + (1 - x)\tilde{\Phi}_{14} &= 0. \end{aligned} \quad (10)$$

Учитывая условия (10) и пренебрегая членами, описывающими относительное движение центров тяжести ячеек, уравнения движения для внутриячеечных колебаний можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \mu_{AB} \ddot{Z}_3 &= - [\Phi_{33} + (1 - x)\tilde{\Phi}_{33}] Z_3 - x\tilde{\Phi}_{34} Z_4 + e_B E_{\text{лок}}; \\ \mu_{AC} \ddot{Z}_4 &= -(1 - x)\tilde{\Phi}_{34} Z_3 - [\Phi_{44} + x\tilde{\Phi}_{44}] Z_4 + e_C E_{\text{лок}}, \end{aligned} \quad (11)$$

где $\mu_{AB} = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ и $\mu_{AC} = \frac{M_A M_C}{M_A + M_C}$; e_B и e_C — эффективные заряды ионов B и C .

Для кристаллов AB ($x = 0$) и AC ($x = 1$) можно использовать соотношения, которые приводят М. Борн и Хуан Кунь в [4]; эти соотношения связывают микро- и макроскопические параметры между собой:

$$\begin{aligned} \frac{4\pi}{3} \frac{(d_A + d_B)}{v_B} &= \frac{\epsilon_{\infty B} - 1}{\epsilon_{\infty B} + 2}; & \frac{4\pi}{3} \frac{(d_A + d_C)}{v_C} &= \frac{\epsilon_{\infty C} - 1}{\epsilon_{\infty C} + 2}; \\ \frac{\Phi_{33} + \tilde{\Phi}_{33}}{\mu_{AB}} &= \omega_{FB}^2 = \frac{(\epsilon_{0B} + 2)}{(\epsilon_{\infty B} + 2)} \omega_{TB}^2; & \frac{\Phi_{44} + \tilde{\Phi}_{44}}{\mu_{AC}} &= \omega_{FC}^2 = \frac{(\epsilon_{0C} + 2)}{(\epsilon_{\infty C} + 2)} \omega_{TC}^2; \\ \frac{4\pi}{3} \frac{e_B^2}{\mu_{AB} v_B} &= \frac{3}{(\epsilon_{\infty B} + 2)} (\omega_{FB}^2 - \omega_{TB}^2); & \frac{4\pi}{3} \frac{e_C^2}{\mu_{AC} v_C} &= \frac{3(\omega_{FC}^2 - \omega_{TC}^2)}{(\epsilon_{\infty C} + 2)}. \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь $\epsilon_{\infty B}$, ϵ_{0B} и $\epsilon_{\infty C}$, ϵ_{0C} — высокочастотные и статические диэлектрические проницаемости кристаллов AB и AC ; ω_{TB} и ω_{TC} — частоты поперечных фононов; ω_{FB} и ω_{FC} — частоты TO -фононов без учета $E_{\text{лок}}$. Используя далее соотношение Клаузиуса — Мозотти для смешанного кристалла [5], для ϵ_{∞} имеем

$$\frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2} = (1 - x) \frac{v_B}{v} \frac{(\epsilon_{\infty B} - 1)}{(\epsilon_{\infty B} + 2)} + x \frac{v_C}{v} \frac{(\epsilon_{\infty C} - 1)}{(\epsilon_{\infty C} + 2)}. \quad (14)$$

Из уравнения электростатики следует, что $\text{div}(\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{p}) = 0$ и $\text{rot}\mathbf{E} = 0$. Учитывая, что $\text{div}\mathbf{p}_{\perp} = 0$ и $\text{rot}(\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{p}_{\parallel}) = 0$, получаем для \mathbf{E} выражение $\mathbf{E} = -4\pi\mathbf{p}_{\parallel}$. Если теперь разложить векторы \mathbf{Z}_3 и \mathbf{Z}_4 на безвихревую $\mathbf{Z}_{3\parallel}$, $\mathbf{Z}_{4\parallel}$ и соленоидальную $\mathbf{Z}_{3\perp}$ и $\mathbf{Z}_{4\perp}$ части, то для векторов \mathbf{p}_{\parallel} и \mathbf{p}_{\perp} , входящих в уравнение (8), получим:

$$\mathbf{p}_{\perp} = \frac{\epsilon_{\infty} + 2}{3} \left[(1 - x) \frac{e_B}{v_B} \frac{v_B}{v} \mathbf{Z}_{3\perp} + x \frac{e_C}{v_C} \frac{v_C}{v} \mathbf{Z}_{4\perp} \right]; \quad (15)$$

$$\mathbf{p}_{\parallel} = \frac{\epsilon_{\infty} + 2}{3\epsilon_{\infty}} \left[(1 - x) \frac{e_B}{v_B} \frac{v_B}{v} \mathbf{Z}_{3\parallel} + x \frac{e_C}{v_C} \frac{v_C}{v} \mathbf{Z}_{4\parallel} \right]. \quad (16)$$

С учетом выражений (15) и (16) можно разложить $E_{\text{лок}}$ на поперечную и продольную составляющие:

$$E_{\text{лок}\perp} = \frac{4\pi}{3} \mathbf{p}_{\perp}; \quad E_{\text{лок}\parallel} = -2 \frac{4\pi}{3} \mathbf{p}_{\parallel}. \quad (17)$$

Тогда уравнения движения для компонент относительных смещений атомов в i -й ячейке можно представить в виде [3]:

$$\mu_i \ddot{\mathbf{Z}}_{i\perp} = -\Phi_{ii} \mathbf{Z}_{i\perp} - \sum_{j=1}^2 f_j(x) \tilde{\Phi}_{ij} \mathbf{Z}_{j\perp} + \frac{(\epsilon_{\infty} + 2)}{3} \frac{4\pi}{3v} \sum_{j=1}^2 f_j(x) e_j \mathbf{Z}_{j\perp}; \quad (18)$$

$$\mu_i \ddot{\mathbf{Z}}_{i\parallel} = -\Phi_{ii} \mathbf{Z}_{i\parallel} - \sum_{j=1}^2 f_j(x) \tilde{\Phi}_{ij} \mathbf{Z}_{j\parallel} - \frac{(\epsilon_{\infty} + 2)}{3\epsilon_{\infty}} \frac{8\pi}{3v} \sum_{j=1}^2 f_j(x) e_j \mathbf{Z}_{j\parallel}. \quad (19)$$

Здесь $f_j(x)$ — вероятность реализации ячейки i -го сорта; $f_1(x) = 1 - x$; $f_2(x) = x$. Диагональные элементы межъячеечных силовых постоянных, характеризующие дисперсию оптических ветвей «чистых» кристаллов, можно представить в виде $\tilde{\Phi}_{ii} = n_i \Phi_{ii}^{(0)}$, где $\Phi_{ii}^{(0)}$ — внутриячеечные силовые постоянные «чистых» кристаллов. При сравнении последней зависимости с соотношениями (13) видно, что $n_i \sim \Phi_{ii}/\mu_i$ и оцениваются из дисперсионных кривых оптических фононных ветвей.

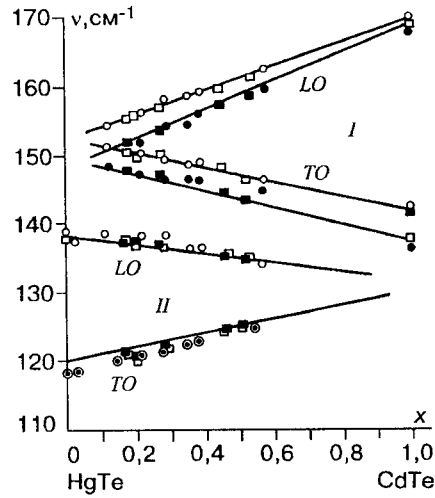
Учет в явном виде взаимодействия примесной ячейки с кристаллом в рамках рассматриваемой модели приводит к перенормировке внутриячеечных силовых постоянных [5]:

$$\Phi_{ii} = \Phi_{ii}^{(0)} + \sum_{j=1}^2 P_{ij} f_j(x) \tilde{\Phi}_{ij}, \quad (20)$$

где

$$P_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{если } \mu_i > \mu_j; \\ -1, & \text{если } \mu_i < \mu_j. \end{cases}$$

В соотношении (20) внутриячеечная силовая постоянная примесной ячейки Φ_{ii} выражена через недиагональные элементы межъячеечных силовых постоянных, значения которых определялись из граничных условий по экс-



Частоты продольных (LO) и поперечных (TO) оптических фононов твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$) при $T = 77$ и $T = 300$ К.

Сплошные линии — расчет; кружки — данные работы [6] (темные — 77 К, светлые — 300 К); квадратики — данные, полученные в настоящей работе из спектров отражения в далекой ИК-области (темные — 77 К, светлые — 300 К): I — мода CdTe; II — мода HgTe

периментальным значениям примесных частот. Процедура перенормировки приводит к различным значениям частот примесных ячеек в различных кристаллах. Используя соотношения (13) и (20) и подставляя их в (18), получим уравнения движения, все микроскопические параметры которых выражаются через макроскопические (ϵ_{0i} , $\epsilon_{\infty i}$, ω_{TOi}), дисперсию оптических ветвей «чистых» компонент и параметры Φ_{ij} , которые определяются из экспериментальных значений примесных частот при малых концентрациях примесей. Решения уравнений (18) для полного набора концентраций x определяют концентрационную зависимость частот оптических колебаний смешанного кристалла $A_xB_{1-x}C$.

Для оценки межячеечных силовых постоянных $\tilde{\Phi}_{33}$, $\tilde{\Phi}_{34}$ и $\tilde{\Phi}_{44}$ воспользуемся тем обстоятельством, что дисперсии в бинарных соединениях HgTe и CdTe малы и противоположно направлены для TO- и LO-ветвей. В таком случае по средней дисперсии можно приближенно считать, что $\tilde{\Phi}_{33} = \tilde{\Phi}_{44} = \tilde{\Phi}_{34} = 0$. Далее, согласно модели жестких ионов,

$$\omega_{FB}^2 - \omega_{TB}^2 = \frac{1}{3} \omega_{PB}^2; \quad \omega_{FC}^2 - \omega_{TC}^2 = \frac{1}{3} \omega_{PC}^2, \quad (21)$$

где ω_{PB} и ω_{PC} — плазменные частоты «чистых» кристаллов AB и AC. В результате для поперечной и продольной ветвей оптических колебаний имеем соотношения, подобные полученным в [3] для материала $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$:

$$\begin{aligned} \omega_T^2 = & \frac{1}{2} \left[(\omega_{FB}^2 + \omega_{FC}^2) - \frac{1}{3} (1-x)\omega_{PC}^2 - \frac{1}{3} x\omega_{PB}^2 \right] \pm \\ & \pm \left[\frac{1}{4} (\omega_{PB}^2 - \omega_{FC}^2 - \frac{1}{3} (1-x)\omega_{PC}^2 + \frac{1}{3} x\omega_{PB}^2)^2 + \frac{1}{9} (1-x)x\omega_{PB}^2\omega_{PC}^2 \right]^{1/2}; \quad (22) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \omega_L^2 = & \frac{1}{2} \left[\omega_{FB}^2 + \omega_{FC}^2 + \frac{2}{3} (1-x)\omega_{PC}^2 + \frac{2}{3} x\omega_{PB}^2 \right] \pm \\ & \pm \left[\frac{1}{4} (\omega_{FB}^2 - \omega_{FC}^2 + \frac{2}{3} (1-x)\omega_{PC}^2 - \frac{2}{3} x\omega_{PB}^2)^2 + \frac{4}{9} x(1-x)\omega_{PB}^2\omega_{PC}^2 \right]^{1/2}. \quad (23) \end{aligned}$$

Результаты расчета для материала $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ представлены на рисунке, на котором также приведены данные работы [6] и результаты, полученные в настоящей работе путем дисперсионного анализа спектров отражения твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ по методу Крамерса — Кронига.

В экспериментах по ИК-отражению нами были использованы образцы твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($0,18 \leq x \leq 0,52$) *n*-типа электропроводности

($1/R \cdot l = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ при $T = 77 \text{ К}$ и $(2-4)10^{16} \text{ см}^{-3}$ при $T = 300 \text{ К}$). Специально оценивался вклад в спектральную зависимость коэффициента отражения от плазменных колебаний, особенно при $T = 300 \text{ К}$. Оценки показали, что влиянием свободных носителей заряда на спектры отражения в области полосы «остаточных лучей» можно пренебречь.

Спектры ИК-отражения обрабатывались с помощью дисперсионных соотношений Крамерса — Кронига. Частоты *LO*-фононов определялись по положениям максимумов кривых $\text{Im}\left(-\frac{1}{\epsilon}\right) = f_1(\nu)$, частоты *TO*-фононов — по положениям максимумов кривых $\text{Im}(\epsilon) = f_2(\nu)$.

Как видно из рисунка, полученные нами экспериментальные данные, равно как и результаты работы [6], вполне удовлетворительно согласуются с теоретическими зависимостями, что подтверждает правильность выбранного подхода к расчету динамики кристаллической решетки твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зингер Г. М., Ипатов А. П., Субашиев А. В. Длинноволновые оптические колебания в смешанных кристаллах со структурой цинковой обманки // ФТП. 1976. 10, № 3. С. 479.
2. Зингер Г. М., Ильин М. А., Рашевская Е. П., Рыскин А. И. Оптические свойства твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ // ФТТ. 1979. 21, № 9. С. 2647.
3. Зингер Г. М. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л., 1977.
4. Борн М., Кунь Хуан. Динамическая теория кристаллических решеток. М., 1958.
5. Genzel L., Martin W. T. P., Perry C. H. Model for long-wavelength optical-phonon modes of mixed crystals // Phys. Stat. Sol. (B). 1974. 62, N 1. P. 83.
6. Vaas J., Sorger F. Reststrahlen spectra of HgTe and $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ // Sol. State Commun. 1972. 10. P. 875.

Поступила в редакцию 25 июля 1996 г.