

УДК 538.958

ГЕНЕЗИС ФОНОННЫХ СПЕКТРОВ КРИСТАЛЛОВ $A^2B^4C_2^5$ И $A^1B^3C_2^6$ С РЕШЕТКОЙ ХАЛЬКОПИРИТА ИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ИХ ПОДРЕШЕТОК**А.В. Копытов, А.С. Поплавной, М.К. Уфимцев***Кемеровский государственный университет*

E-mail: kopytov@kemsu.ru

Статья поступила 29 октября 2012 г.

Вычислены фононные спектры ряда кристаллов $A^2B^4C_2^5$ и $A^1B^3C_2^6$ со структурой халькопирита в модели Китинга в базисе векторов поляризации их подрешеток. Исследованы зависимости от химического состава величин частот и парциальных вкладов подрешеток в векторы поляризации. Установлено влияние соотношения масс и сил ковалентной связи между компонентами соединения на формирование фононного спектра.

Ключевые слова: фононный спектр, динамика решетки, плотность состояния, подрешетки, халькопирит.

ВВЕДЕНИЕ

Алмазоподобные полупроводники с решеткой халькопирита перспективны в качестве электрооптических материалов [1], материалов квантовой электроники, ИК техники и других областей полупроводниковой электроники [2]. Особенности кристаллической структуры — наличие тетрагонального сжатия и смещения анионов из узлов гранцентрированной кубической подрешетки, а также большая возможность варьирования химического состава — приводят к значительному разнообразию их физических и физико-химических свойств. Соединения $A^2B^4C_2^5$, являющиеся аналогом семейства бинарных полупроводников A^3B^5 , имеют существенную ковалентную составляющую химической связи, в то время как в семействе $A^1B^3C_2^6$ (аналог A^2B^6) эта составляющая ослаблена.

Характер колебательных спектров кристаллических соединений обусловлен силами химического связывания и массами структурных единиц. Важной особенностью спектров является парциальный состав частот, который определяется вкладом колебаний структурных единиц в вектор поляризации. В случае, если в химический состав соединения входит элемент с сильно отличающейся от остальных массой, то в колебательном спектре будут присутствовать частоты, в основном определяемые колебаниями этого элемента — в оптической области, если масса этого элемента много меньше других, и в акустических при обратном соотношении масс. Такой случай (со 100 % парциальным вкладом) может реализоваться независимо от соотношения масс, если частота отвечает колебаниям только одного химического элемента в силу симметрии кристаллической решетки.

Фундаментальные свойства кристаллических соединений с решеткой халькопирита, в том числе их колебательные спектры, интенсивно изучаются различными методами [3, 4]. В настоящей работе представлены результаты вычислений колебательных спектров ряда соединений $A^2B^4C_2^5$ и $A^1B^3C_2^6$ с решеткой халькопирита в единой модели силового взаимодействия

в базисе векторов поляризации их подрешеток. Исследована зависимость частоты от химического состава и парциального вклада подрешетки в вектор поляризации.

МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЙ

Элементарная ячейка кристаллов с решеткой халькопирита (пространственная группа D_{2d}^{12}) содержит 8 атомов, что приводит к размерности динамической матрицы 24×24 . Эту матрицу можно записать в виде блоков матриц третьего порядка $\{D_{il}\}_{\alpha\beta} = \hat{D}_{\alpha\beta}$ в следующей форме:

$$\hat{D}(\mathbf{k}) = \begin{vmatrix} \hat{D}_{AA} & \hat{D}_{AB} & \hat{D}_{AC} \\ \hat{D}_{BA} & \hat{D}_{BB} & \hat{D}_{BC} \\ \hat{D}_{CA} & \hat{D}_{CB} & \hat{D}_{CC} \end{vmatrix}, \quad (1)$$

где \hat{D}_{AA} и \hat{D}_{BB} — диагональные блоки второго порядка; \hat{D}_{CC} — четвертого порядка, отвечающие за взаимодействие между одинаковыми атомами. Недиagonальные блоки соответствующих размерностей отвечают за взаимодействие между различными атомами.

Представление динамической матрицы в форме (1) наиболее удобно для установления генезиса фононного спектра сложного кристаллического соединения из колебательных состояний его подрешеток. Соответствующая техника детально изложена в [5]. Если матричные элементы блоков \hat{D}_{AB} , \hat{D}_{AC} и \hat{D}_{BC} положить равными нулю, то мы придем к задаче о вычислении колебательного спектра каждой отдельной подрешетки с учетом взаимодействия с другими только в первом порядке теории возмущений, которое учтено в диагональных членах динамической матрицы. Далее динамическая матрица (1) записывается в базисе состояний подрешеток и вычисляются точные фононные спектры и векторы поляризации в виде суперпозиции векторов поляризации подрешеток. Можно также исследовать влияние на точный фононный спектр взаимодействия двух отдельных подрешеток, полагая равными нулю блоки взаимодействия с третьей.

Расчеты проводили в модели Китинга, которая успешно используется для описания динамики решетки сложных полупроводниковых соединений с тетраэдрической координацией [6]. Общее число параметров в модели для тройных алмазоподобных соединений — шесть, из которых четыре константы короткодействия — две константы центрального взаимодействия α_1 и α_2 , две угловые константы β_1 и β_2 ; кулоновское взаимодействие описывается двумя эффективными зарядами q_1 и q_2 в единицах заряда электрона. Параметры модели определяются путем оптимизации при сопоставлении теоретических и экспериментальных данных.

СОЕДИНЕНИЯ LiXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$)

Детальные исследования группы LiXTe_2 начались сравнительно недавно. В работе [7] исследованы фундаментальные частоты LiGaTe_2 с использованием ИК и КР спектроскопии, в [8] измерены спектры ИК отражения в однофононной области, полученные на поликристаллических образцах LiInTe_2 и идентифицированы две оптически активные моды. Теоретические вычисления колебательных спектров LiAlTe_2 , LiGaTe_2 и LiInTe_2 описаны в работе [3] на основе первопринципных методов. Там же содержится обзор физических и физико-химических свойств этих соединений.

С точки зрения изучения изменений фононных спектров в зависимости от состава соединений LiXTe_2 интересны в том отношении, что массы аниона ($M_{\text{Te}} = 127,60$ а.е.м.) и одного из катионов ($M_{\text{Li}} = 6,94$ а.е.м.) существенно отличаются друг от друга, в то время как массы второго катиона меняются в достаточно широком интервале ($M_{\text{Al}} = 26,98$, $M_{\text{Ga}} = 69,72$ и $M_{\text{In}} = 114,82$ а.е.м.). На рис. 1 приведены вычисленные по методике, изложенной в предыдущем разделе, колебательные спектры LiAlTe_2 (а), LiGaTe_2 (б) и LiInTe_2 (в). Из рисунка видно, что группа верхних оптических частот и группа нижних частот сохраняют подобие в ряду соедине-

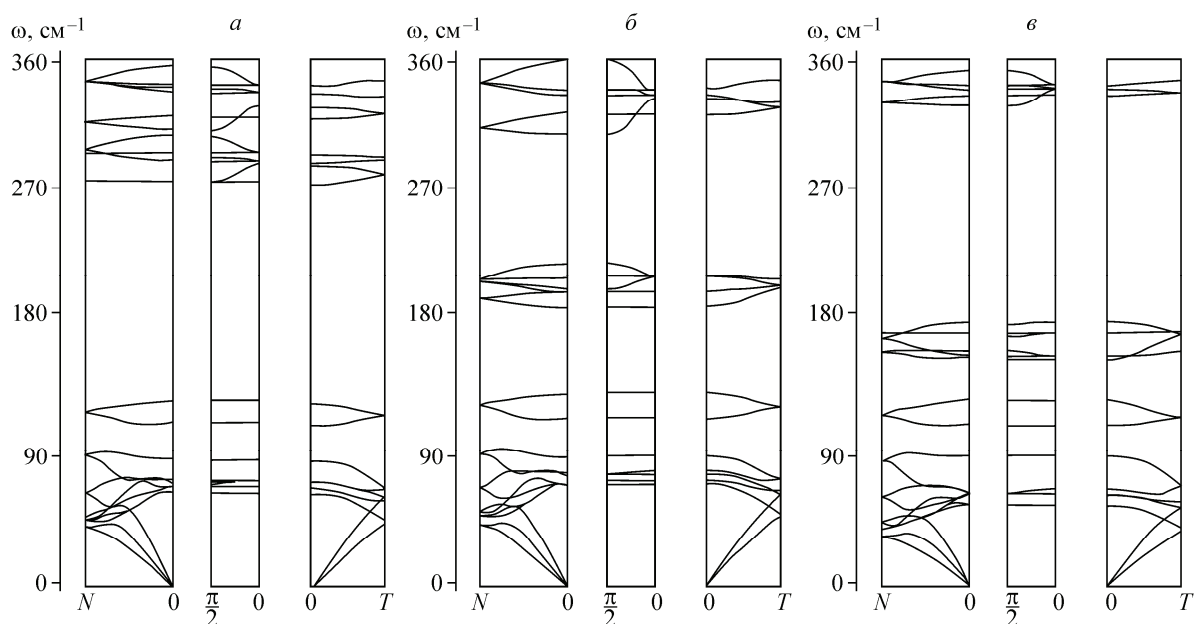


Рис. 1. Колебательные спектры кристаллов LiAlTe₂ (а), LiGaTe₂ (б) и LiInTe₂ (в)

ний, в то время как частоты средней части спектра уменьшаются с ростом массы от Al к In. Это ожидаемый и естественный результат, поскольку верхние частоты отвечают в основном колебаниям атома Li, нижние — Te, а средние — катионов X.

Количественные значения частот и вклады колебаний подрешеток для LiXTe₂ представлены в табл. 1. Анализ этой таблицы позволяет выявить влияние как массового эффекта, так и сил связывания на поведение частот.

Т а б л и ц а 1

Значения частот и вкладов колебаний подрешеток для LiAlTe₂, LiGaTe₂ и LiInTe₂

Параметр	LiAlTe ₂			LiGaTe ₂			LiInTe ₂					
	Симметрия	Частота, см ⁻¹	Вклад, %			Частота, см ⁻¹	Вклад, %			Частота, см ⁻¹	Вклад, %	
Li			Al	Te	Li		Ga	Te	Li		In	Te
Γ_1	113	0	0	100	113	0	0	100	108	0	0	100
Γ_2	129	0	0	100	131	0	0	100	132	0	0	100
Γ_3	88	0	0	100	87	0	0	100	78	0	0	100
	331	98	1	1	324	95	1	4	335	100	0	0
	285	0	92	8	191	0	81	19	135	0	67	33
Γ_4 (LO/TO)	72	1	7	92	75	1	14	85	66	0	8	92
	339/322	96	0	4	334/310	97	0	3	333/323	97	0	3
	298/286	0	84	16	212/201	0	66	34	137/128	0	53	47
Γ_5 (LO/TO)	73/71	1	7	92	77/75	1	19	80	70/68	1	17	82
	367/354	94	3	3	360/341	97	1	2	348/341	96	0	4
	352/349	98	0	2	339/336	98	0	2	339/336	99	0	1
	318/300	4	84	12	221/211	0	72	28	171/164	1	55	44
	302/300	0	92	8	203/201	0	80	20	133/132	0	69	31
	67/68	0	10	90	71/70	1	16	83	66/66	0	8	92
	64/64	2	2	96	68/68	1	10	89	60/60	0	38	62

Верхние оптические частоты в основном отвечают колебаниям легкого катиона Li, располагаясь в достаточно узком интервале от 324 (LiGaTe₂) до 367 см⁻¹ (LiAlTe₂). Из таблицы также видно, что парциальный вклад подрешетки Li в эти частоты оказывается наибольшим, достигая 100 % в LiInTe₂, и не опускается ниже 94 %. При этом максимальная примесь колебаний подрешетки Te в эти частоты не превышает 4 %. Это обстоятельство связано не только с массовым эффектом, но и с тем, что сила связывания Li с анионом слабее сил связывания катионов Al, Ga, In.

Низшие частоты, располагающиеся в интервале от 60 (LiInTe₂) до 77 см⁻¹ (LiGaTe₂), отвечают колебаниям подрешетки Te с вкладом до 96 % в LiAlTe₂ с усиливающимся смешиванием с колебаниями катионов третьей группы, вклад которых увеличивается с ростом массы и достигает 38 % для самой низкой частоты симметрии Γ_5 в LiAlTe₂. Такое поведение этой группы частот обусловлено как массовым эффектом, так и значительной силой связывания катионов третьей группы с анионом.

Частоты, располагающиеся в интервале от 132 (LiInTe₂) до 317 см⁻¹ (LiAlTe₂), также связаны с колебаниями катионов третьей группы и анионов Te, однако в отличие от слабо меняющихся с изменением состава низких частот они понижаются с ростом массы катиона, при этом происходит увеличение вклада анионов от 8 % в LiAlTe₂ до 44 % в LiInTe₂.

СОЕДИНЕНИЯ MgXSb₂ (X = Si, Ge, Sn)

Данные кристаллы относятся к большой группе гипотетических соединений с решеткой халькопирита. Отсутствие экспериментальных данных по спектрам комбинационного рассеяния, инфракрасного поглощения и отражения сдерживает теоретические исследования колебательных спектров этих кристаллов. Совсем недавно в работе [9] были вычислены длинноволновые фоновые частоты для MgXSb₂ в рамках метода функционала плотности (DFT—LDA). Для оптических частот симметрии Γ_4 рассчитаны продольные моды, а для частот симметрии Γ_5 — поперечные вырожденные моды. Для этой группы соединений характер изменения фоновых спектров в зависимости от состава существенно отличается от кристаллов LiXTe₂. В соединениях MgXSb₂ масса аниона Sb ($M_{\text{Sb}} = 112,76$ а.е.м.) и катиона Mg ($M_{\text{Mg}} = 24,31$ а.е.м.) сильно отличаются друг от друга, в то время как массы катионов IV группы ($M_{\text{Si}} = 28,09$, $M_{\text{Ge}} = 72,64$, $M_{\text{Sn}} = 118,71$ а.е.м.) располагаются в широком диапазоне.

Из рис. 2 и табл. 2 видно, что верхняя оптическая связка понижается с переходом от MgSiSb₂ к MgGeSb₂ и далее к MgSnSb₂, т.е. с ростом массы катиона IV группы, однако характер формирования этой связки для MgSiSb₂ и двух других соединений MgGeSb₂ и MgSnSb₂ оказы-

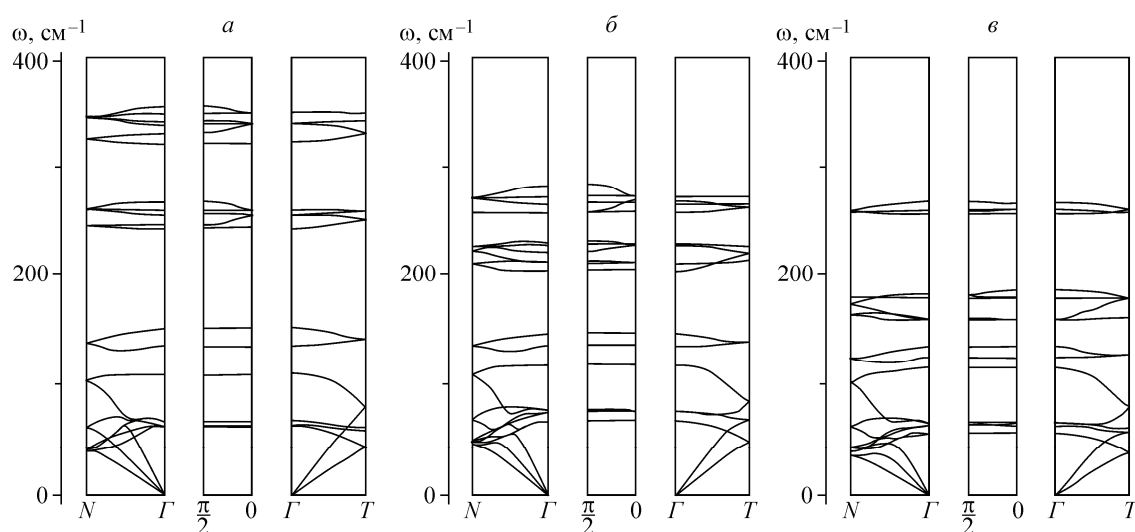


Рис. 2. Колебательные спектры кристаллов MgSiSb₂ (а), MgGeSb₂ (б) и MgSnSb₂ (в)

Т а б л и ц а 2

Значения частот и вкладов колебаний подрешеток для $MgSiSb_2$, $MgGeSb_2$ и $MgSnSb_2$

Параметр	$MgSiSb_2$				$MgGeSb_2$				$MgSnSb_2$			
	Частота, cm^{-1}	Вклад, %			Частота, cm^{-1}	Вклад, %			Частота, cm^{-1}	Вклад, %		
		Mg	Si	Sb		Mg	Ge	Sb		Mg	Sn	Sb
Γ_1	145	0	0	100	140	0	0	100	132	0	0	100
Γ_2	161	0	0	100	155	0	0	100	145	0	0	100
Γ_3	122	0	0	100	122	0	0	100	123	0	0	100
	324	1	90	9	261	97	0	3	270	98	0	2
	246	92	0	8	208	0	78	22	165	0	64	36
Γ_4 (LO/TO)	69	7	10	83	75	5	15	80	88	2	36	62
	341/333	0	75	25	271/260	85	1	14	288/260	88	0	12
	258/249	81	1	18	230/226	4	62	34	187/182	1	50	49
Γ_5 (LO/TO)	69/69	7	10	83	77/76	3	22	75	92/91	5	19	76
	357/351	2	77	21	286/275	82	4	14	294/267	88	1	11
	344/342	0	88	12	269/268	95	0	5	261/260	94	0	6
	270/263	85	5	10	234/232	6	65	29	185/181	3	52	45
	259/258	91	0	9	216/214	3	78	19	166/164	2	66	32
	66/66	2	15	83	78/77	5	5	90	93/92	5	7	88
	63/63	8	2	90	68/68	1	27	72	78/78	1	43	56

вается различным. Так, для кристалла $MgSiSb_2$ эта связка определяется в основном за счет колебаний катиона Si, хотя масса этого катиона несколько больше массы катиона Mg, однако силы связывания катиона IV группы с анионом V группы значительно превышают силы связывания катиона II группы с анионом Sb. В кристаллах $MgGeSb_2$ и $MgSnSb_2$ верхние оптические частоты обусловлены преимущественно колебаниями катиона Mg. Для следующей группы оптических частот, расположенных в интервале от 270 до 165 cm^{-1} , также наблюдается разный характер формирования этой связки. Так, в $MgSiSb_2$ он отвечает в основном колебаниям Mg, а в $MgGeSb_2$ и $MgSnSb_2$ — колебаниям катионов IV группы и аниона Sb, с возрастанием анионного вклада при переходе от Ge к Sn, при этом вклад анионов увеличивается с 19 % для частоты 216 cm^{-1} симметрии Γ_5 ($MgGeSb_2$) до 49 % для частоты 187 cm^{-1} симметрии Γ_4 ($MgSnSb_2$).

Нижние оптические частоты, расположенные в диапазоне от 63 ($MgSiSb_2$) до 92 cm^{-1} ($MgSnSb_2$), отвечают колебаниям подрешетки Sb с вкладом до 90 % в $MgSiSb_2$ с усиливающимся смешиванием с колебаниями катионов IV группы, вклад которых растет с увеличением массы и достигает 43 % для самой низкой частоты симметрии Γ_5 в $MgSnSb_2$. Такой характер формирования частот этой связки объясняется как массовым эффектом, так и значительной силой связывания катионов IV группы с анионом, и совпадает с механизмом, рассмотренным выше для соединений $LiXTe_2$.

СОЕДИНЕНИЯ $XSiSb_2$ (X = Mg, Zn, Cd)

Следует отметить, что соединения этой группы исследованы довольно слабо; лишь в работе [9] были рассчитаны длинноволновые фононные частоты для $MgSiSb_2$ с применением метода функционала плотности и в работе [10] проведены оценки колебательных частот для $ZnSiSb_2$ и $CdSiSb_2$. Для этой группы соединений интересен характер поведения фононных спектров при изменении массы катионов II группы в достаточно большом интервале ($M_{Mg} = 24,31$, $M_{Zn} = 65,39$ и $M_{Cd} = 112,41$ а.е.м.), в то время как масса катиона Si ($M_{Si} = 28,09$ а.е.м.) и масса аниона Sb ($M_{Sb} = 112,76$ а.е.м.) значительно отличаются друг от друга.

На рис. 3 приведены вычисленные фононные спектры $MgSiSb_2$ (а), $ZnSiSb_2$ (б) и $CdSiSb_2$ (в). Анализ этого рисунка и табл. 3 показывает, что колебательные спектры кристаллов $ZnSiSb_2$

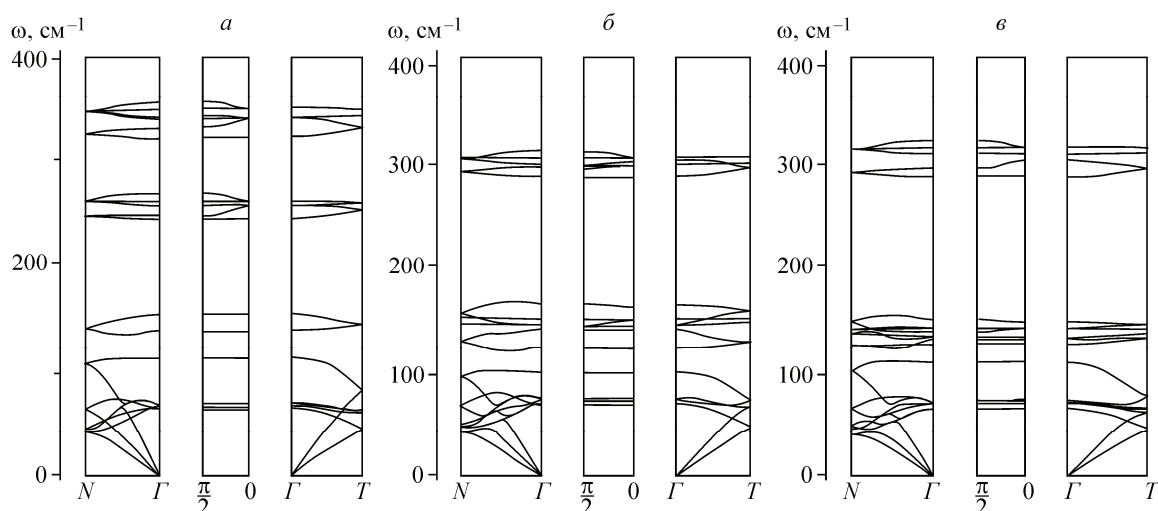


Рис. 3. Колебательные спектры кристаллов MgSiSb_2 (а), ZnSiSb_2 (б) и CdSiSb_2 (в)

и CdSiSb_2 обнаруживают значительное топологическое сходство, за исключением нижних оптических ветвей, которым соответствует большой вклад подрешеток Sb, достигающий 86 % в ZnSiSb_2 и увеличивающийся смешиванием с колебаниями катионов II группы, вклад которых возрастает с ростом массы и достигает 31 % для самой низкой частоты симметрии Γ_3 в CdSiSb_2 . Такое поведение частот этой группы объясняется чисто массовым эффектом.

Самые верхние частоты во всех трех соединениях обусловлены в основном колебаниями подрешеток Si, вклад которых практически не меняется при переходе от MgSiSb_2 к ZnSiSb_2 и далее к CdSiSb_2 . Следующая группа частот связана с колебаниями катионов II группы и аниона, при этом значения частот уменьшаются с ростом массы катиона, а доля вклада аниона возрастает с 8 % в MgSiSb_2 до 48 % в CdSiSb_2 .

Т а б л и ц а 3

Значения частот и вкладов колебаний подрешеток для MgSiSb_2 , ZnSiSb_2 и CdSiSb_2

Параметр	MgSiSb_2				ZnSiSb_2				CdSiSb_2				
	Симметрия	Частота, см^{-1}	Вклад, %			Частота, см^{-1}	Вклад, %			Частота, см^{-1}	Вклад, %		
			Mg	Si	Sb		Zn	Si	Sb		Cd	Si	Sb
Γ_1	144	0	0	100	125	0	0	100	129	0	0	100	
Γ_2	159	0	0	100	143	0	0	100	141	0	0	100	
Γ_3	129	0	0	100	102	0	0	100	108	0	0	100	
	329	1	90	9	293	0	91	9	282	0	89	11	
	261	92	0	8	147	87	1	12	116	69	4	27	
Γ_4 (LO/TO)	105	7	10	83	77	13	8	79	68	31	7	62	
	356/332	0	75	25	309/302	0	91	9	297/290	0	81	19	
	268/249	81	1	18	166/149	68	1	31	136/125	52	0	48	
Γ_5 (LO/TO)	105/105	7	10	83	77/76	13	7	80	71/70	19	11	70	
	371/351	2	77	21	317/311	0	84	16	316/310	0	84	16	
	346/344	0	88	12	305/304	0	91	9	304/303	0	90	10	
	288/272	85	5	10	169/153	75	2	23	138/129	60	2	38	
	264/263	91	0	9	147/147	84	1	15	121/122	70	3	27	
	98/98	2	15	83	74/74	4	10	86	70/70	19	6	75	
	97/97	8	2	90	70/70	17	5	78	62/62	21	8	71	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соединениях LiXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$) формирование фононного спектра в основном обуславливается массовым эффектом: самые верхние оптические частоты формируются главным образом за счет колебаний лития, акустические и несколько нижних оптических частот — в основном колебаниями теллура. Средняя часть фононного спектра связана с колебаниями катионов III группы и теллура, кроме того, в отличие от слабо меняющихся с изменением состава верхних и нижних частот, они понижаются с ростом массы катиона, при этом происходит увеличение вклада аниона с 8 % в LiAlTe_2 до 44 % в LiInTe_2 .

В соединениях XSiSb_2 ($X = \text{Mg, Zn, Cd}$) и MgXSb_2 ($X = \text{Si, Ge, Sn}$) ковалентная составляющая химической связи элементов IV группы периодической системы (которые играют роль катионов) с анионом (сурьмой) оказывается довольно существенной, что проявляется в формировании фононного спектра и отличает эти соединения от XSiSb_2 ($X = \text{Mg, Zn, Te}$), где самые верхние частоты обусловлены в основном колебаниями атома Si, хотя его масса несколько больше массы Mg — здесь как раз и проявляется сильная ковалентная связь кремний—сурьма. В формировании фононных спектров MgGeSb_2 и MgSnSb_2 проявляются закономерности, сходные с теми, которые описаны для LiXTe_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселева Н.Н., Ващенко Н.Д., Гладун В.П., Леклер С.Р., Джексон А.Г. // Перспективные материалы. — 1998. — № 3. — С. 28.
2. Вавилов В.С. // Успехи физ. наук. — 1995. — **165**, № 5. — С. 591.
3. Kosobutsky A.V., Basalaev Yu.M., Poplavnoi A.S. // Phys. Status Solidi B. — 2009. — **246**, N 2. — P. 364.
4. Romero A.H., Cardona M. et al. // Phys. Rev. B. — 2011. — **83**. — P. 195208.
5. Поплавной А.С. // Изв. вузов. Физика. — 2008. — **51**, № 7. — С. 31.
6. Koshel W.H., Bettini M. // Phys. Status Solidi B. — 1975. — **72**, N 2. — P. 728.
7. Kühn G., Schumann B. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1985. — **531**, N 12. — P. 61.
8. Isaenko I., Krinitsin P. et al. // Cryst. Growth Des. — 2005. — **5**, N 4. — P. 1325.
9. Басалаев Ю.М., Демушин П.В. // Изв. вузов. Физика. — 2010. — **53**, № 10. — С. 108.
10. Ohrendorf F.W., Haeuseler H. // Cryst. Res. Technol. — 1999. — **34**, N 3. — P. 339.