

СИЛЬНЫЕ И СЛАБЫЕ МОДЫ В ПОЛИТИПАХ SiC

Л.А.Фальковский^{†*}, J. Camassel*[†] Институт теоретической физики им. Л.Д.Ландау РАН
117334 Москва, Россия

* Groupe d'Etudes des Semiconducteurs, 34095 France

Поступила в редакцию 14 января 1999 г.

Концепция расширенной зоны Бриллюэна используется для анализа интенсивности фоновых мод, наблюдаемых в оптических и рамановских исследованиях на различных поли типах карбида кремния. Показано, что относительная интенсивность этих мод согласуется с величиной расщепления дублетов, вырожденных в расширенной зоне.

PACS: 71.45.-d, 78.20.-e, 78.30.-j

1. Различные поли типы карбида кремния отличаются последовательностью слоев в направлении, перпендикулярном тригональной оси [1]. Наиболее симметричный кубический поли тип 3C-SiC имеет структуру цинковой обманки (пространственная группа $T_d^2; F\bar{4}3m$) с двумя атомами в элементарной ячейке. Последовательность слоев атомов определенного сорта, например Si, может быть представлена в нем как ABCABC..., причем атомы слоя А (см. рис. 1) образуют плотно упакованную треугольную решетку, атомы В располагаются в следующем слое подобно бильярдным шарам, а третий слой, С, получается из слоя В винтовым поворотом на 60° вокруг тригональной оси, проходящей через один из атомов А. Атомы третьего слоя в плотной упаковке можно поместить и над атомами слоя А, при этом возникнет поли тип 2H с последовательностью слоев ABAB... (пространственная группа $C_{6v}^4; C6mc$). В существующих гексагональных поли типах 4H и 6H последовательности слоев в пределах одного периода изображаются как ABCB и ABCACB. Известны и ромбоэдрические поли типы (пространственная группа $C_{3v}; R3m$), например, 15R, 21R и с очень большим периодом 594R.

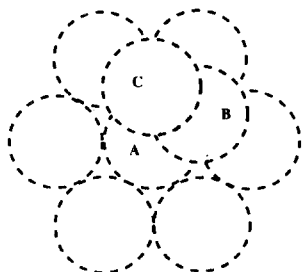


Рис. 1. Чередование слоев атомов одного сорта поли типа 3C-SiC (гранецентрированная кубическая решетка) в направлении тригональной оси. Атомы слоя А образуют плотно упакованную треугольную решетку, над пустотами которой расположены атомы следующего слоя В. Атомы С получаются из В путем винтового поворота на 60° вокруг оси, проходящей через А.

Существование поли типов с очень большим в атомном масштабе периодом представляет серьезную проблему. Трудно объяснить, что заставляет слои после беспорядочного чередования в пределах нескольких сотен атомных слоев строго восстанавливать затем этот беспорядок в следующем периоде кристаллической структуры. Очевидно, что различные поли типы должны мало отличаться по своим физическим

свойствам. С этой точки зрения важно, что ближайшее окружение (две координационные сферы любого атома) одинаково во всех поли типах. В настоящей работе мы примем как существующий факт, малое отличие различных политипов и посмотрим, как связаны в этом предположении их некоторые свойства, определяемые динамикой кристаллической решетки.

2. Детальная информация о динамических свойствах политипов была получена при изучении рамановского рассеяния света. Интерпретация этих спектров может быть упрощена с помощью концепции расширенной зоны Бриллюэна, восходящей к Патрику [2]. Первая зона Бриллюэна для любого политипа получается путем "сложения" (folding) в тригональном направлении расширенной зоны, в качестве которой можно взять зону Бриллюэна кубического политипа. Действительно, элементарные векторы треугольной решетки \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 и вектор \mathbf{a}_3 в тригональном направлении для политипа с числом n слоев выражаются через ортогональный базис: $\mathbf{a}_1 = a_0(\bar{1}01)$, $\mathbf{a}_2 = a_0(0\bar{1}1)$, $\mathbf{a}_3 = 2an(111)/3$, где a_0 и a определяют межатомное расстояние в слое $\sqrt{2}a_0$ и расстояние между слоями $2a/\sqrt{3}$, соответственно. Векторы обратной решетки $\mathbf{b}_1 = 2\pi(\bar{2}11)/3a_0$, $\mathbf{b}_2 = 2\pi(1\bar{2}1)/3a_0$, $\mathbf{b}_3 = \pi(111)/an$. Для всех политипов a очень близко к a_0 , благодаря чему межатомные расстояния как в слое, так и между слоями совпадают. У кубического политипа решетка гранецентрированная с векторами $\mathbf{a}_1^c = a_0(011)$, $\mathbf{a}_2^c = a_0(101)$, $\mathbf{a}_3^c = a_0(110)$ прямой и, соответственно, обратной решетки $\mathbf{b}_1^c = \pi(\bar{1}11)/a_0$, $\mathbf{b}_2^c = \pi(1\bar{1}1)/a_0$, $\mathbf{b}_3^c = \pi(11\bar{1})/a_0$. Поскольку $\mathbf{b}_1^c + \mathbf{b}_2^c + \mathbf{b}_3^c = n\mathbf{b}_3$, зона Бриллюэна кубического политипа, будучи "сложена" n раз в тригональном направлении, дает первую зону соответствующего гексагонального или ромбоэдрического политипа (в последнем случае n в три раза меньше того числа, которое указывается перед R и означает число слоев в ромбоэдрической ячейке).

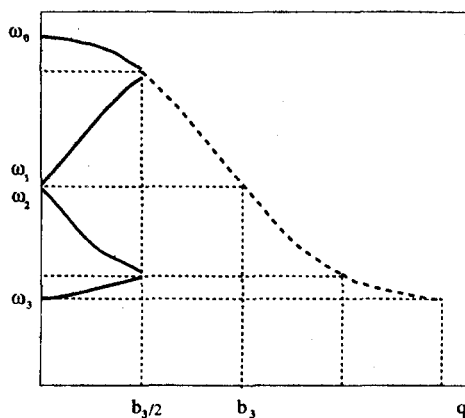


Рис. 2. Схема сложения расширенной зоны в зону Бриллюэна политипа $4H$ -SiC в тригональном направлении с элементарным вектором \mathbf{b}_3 . Исходная фононная ветвь изображена штриховой линией. Ветви, получившиеся с помощью переносов на \mathbf{b}_3 или на $2\mathbf{b}_3$ и отражений $\mathbf{q} \rightarrow -\mathbf{q}$ в зону Бриллюэна $(-\mathbf{b}_3/2, \mathbf{b}_3/2)$, показаны сплошной линией. Показано и расщепление частот, вырожденных на границе новой зоны и в центре (ω_1 и ω_2)

При таком сложении, показанном схематически на рис. 2 для $4H$ -SiC, число фононных мод увеличивается в n раз (при заданном волновом векторе \mathbf{q}) в соответствии с тем, что увеличивается число атомов в элементарной ячейке, сами же частоты почти не изменяются. Новые частоты появляются, в частности, в центре зоны Бриллюэна ($q = 0$), и в макроскопическом отклике на медленно меняющееся возмущение возникает дополнительное слагаемое. Это означает, что, например, в диэлектрической восприимчивости или рамановском рассеянии возникают новые линии, слабые (по сравнению с существующими в кубическом политипе) в меру того

потенциала $V(\mathbf{r})$, который приводит к сложению зоны и изменению частот. Представляет интерес вычислить изменение фононных частот и интенсивность слабых мод.

3. Введем собственные колебания $|\alpha, \mathbf{q}\rangle$ динамических уравнений решетки кубического политапа и соответствующие частоты $\omega^\alpha(\mathbf{q})$, где индекс α нумерует моды с заданным \mathbf{q} . Например, в тригональном направлении имеются две поперечные и одна продольная моды, соответствующие представлениям E и A группы C_{3v} . При включении потенциала $V(\mathbf{r})$ векторы \mathbf{q} и $\mathbf{q} + m\mathbf{b}_3$ становятся эквивалентными в обратной решетке n -политапа, где m принимает целые n значений.

Для простоты рассмотрим, например, политип $4H$. Заданному вектору \mathbf{q} отвечают следующие моды кубического политапа: $u_0^\alpha = |\alpha, \mathbf{q}\rangle$, $u_{1,2}^\alpha = |\alpha, \mathbf{q} \mp \mathbf{b}_3\rangle$, $u_3^\alpha = |\alpha, \mathbf{q} - 2\mathbf{b}_3\rangle$ с собственными частотами $\omega_0^\alpha = \omega^\alpha(\mathbf{q})$, $\omega_{1,2}^\alpha = \omega^\alpha(\mathbf{q} \mp \mathbf{b}_3)$, $\omega_3^\alpha = \omega^\alpha(\mathbf{q} - 2\mathbf{b}_3)$.

Мы хотим сосчитать отклик на медленно меняющееся поле. Поэтому нас интересует $\mathbf{q} \rightarrow 0$. Тогда моды $u_{1,2}^\alpha$ соответствуют одному и тому же значению частоты ($\omega_1^\alpha = \omega_2^\alpha$), поскольку отличаются только знаком квазиимпульса (в решетке цинковой обманки нет пространственной инверсии, но есть инверсия времени, при которой квазиимпульс меняет знак).

Ищем решение в виде разложения

$$u(\mathbf{r}) = \sum_{n,\alpha} C_n^\alpha u_n^\alpha.$$

Если частота поля (в случае рамановского рассеяния – переданная частота) близка к ω_1^α , то в уравнениях движения следует сохранить только коэффициенты C_0^α и $C_{1,2}^\alpha$. В случае продольных колебаний индекс α принимает только одно значение и его можно опустить, учитывая взаимодействие лишь с близкими продольными колебаниями. Тогда уравнения движения записываются в виде

$$\begin{aligned} (\omega_0^2 + V_{00} - \omega^2)C_0 + V_{01}C_1 + V_{02}C_2 &= d, \\ V_{10}C_0 + (\omega_1^2 + V_{11} - \omega^2)C_1 + V_{12}C_2 &= 0, \\ V_{20}C_0 + V_{21}C_1 + (\omega_2^2 + V_{11} - \omega^2)C_2 &= 0, \end{aligned} \quad (1)$$

где $V_{nm} = \langle u_n | V(\mathbf{r}) | u_m \rangle$ – матричные элементы потенциала $V(\mathbf{r})$, а правая часть d определяется типом поля, на которое вычисляется отклик. В случае рамановского рассеяния

$$d = \langle u_0 | \gamma_{jk} e_j^{(i)} e_k^{(s)} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \rangle, \quad (2)$$

где $e_j^{(i)}$ и $e_k^{(s)}$ – поляризации падающего и рассеянного света, а γ_{jk} – тензор, допускаемый симметрией. Подчеркнем, что неоднородность d имеется только в первом уравнении системы (1), поскольку волновые векторы падающего и рассеянного света малы ($q \ll b_3$).

Интенсивность I рассеянного света пропорциональна мнимой части длинноволнового отклика, то есть C_0 . Находя C_0 из уравнений (1) и разлагая решение по отношению потенциала $V(\mathbf{r})$ к дисперсии частоты в зоне $|\omega_1 - \omega_0|$, получим

$$I \approx \frac{|d|^2 \omega}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)} \text{Im} \left(\frac{1}{\bar{\omega}_0^2 - i\omega\Gamma_0 - \omega^2} + \frac{f_1}{\bar{\omega}_1^2 - i\omega\Gamma_1 - \omega^2} + \frac{f_2}{\bar{\omega}_2^2 - i\omega\Gamma_1 - \omega^2} \right), \quad (3)$$

где $\tilde{\omega}_m$ – перенормированные потенциалом $V(\mathbf{r})$ значения частот. Наиболее существенным здесь является расщепление вырожденной частоты:

$$\tilde{\omega}_{1,2}^2 = \omega_1^2 + V_{11} \pm |V_{12}|. \quad (4)$$

Силы осцилляторов $f_{1,2}$ оказываются пропорциональными квадрату потенциала:

$$f_{1,2} = \frac{|V_{01}|^2}{(\omega_0^2 - \omega_1^2)^2} \left(1 \pm \operatorname{Re} \frac{V_{12} V_{01}^2}{|V_{12} V_{01}^2|} \right) \quad (5)$$

и определяют интегральные интенсивности для каждой из компонент дублета по отношению к соответствующей интенсивности линии ω_0 , существовавшей и до сложения зоны. В выражении (3) учтена ширина Γ . Она должна считаться не зависящей от $V(\mathbf{r})$ в первом приближении. Поэтому компоненты дублета имеют одинаковую ширину.

Заметим, что в интенсивности рассеянного света с возбуждением невырожденной линии ω_3^α имеется только два слагаемых (в (3) следует заменить $f_{1,2} \rightarrow f_3$), а в формуле для силы осциллятора (5) отсутствует второе слагаемое.

Выражение для диэлектрической восприимчивости может быть получено аналогичным образом. Оно отличается лишь видом вынуждающей силы (2).

4. Интегральная, то есть не зависящая от ширины Γ , интенсивность слабых линий (3), которые оказались при $q = 0$ благодаря сложению расширенной зоны, как видно из (5), пропорциональна отношению квадрата потенциала к изменению частоты в зоне $\delta\omega \sim |\omega_0 - \omega_1|$, тогда как расщепление дублета $\Delta = |\tilde{\omega}_1 - \tilde{\omega}_2|$ пропорционально первой степени потенциала (4). Расщепление дублетов наблюдалось на некоторых политипах и составляет около 5 см^{-1} , а дисперсия оптических мод имеет порядок 100 см^{-1} . Таким образом, относительная величина потенциала составляет $5 \cdot 10^{-2}$, и это означает, что относительная интегральная интенсивность слабых линий должна быть порядка $3 \cdot 10^{-3}$. В работе [2] (см. также [3]) имеется утверждение, что относительные интенсивности слабых мод составляют 10^{-3} в инфракрасном поглощении и 10^{-2} в рамановском рассеянии. Заметим, что хотя эти величины и близки к приведенной выше нашей оценке, они должны быть одинаковыми.

Дифференциальная интенсивность, как это видно из (3), зависит и от ширины Γ , которая должна быть одинаковой у компонент дублета. Экспериментальная информация на этот счет отсутствует. Единственный известный нам факт [4] заключается в том, что в инфракрасном поглощении на политипе $6H$ ширины линий дублета $883,3 \text{ см}^{-1}$ и $888,6 \text{ см}^{-1}$ составляют соответственно $1,6 \text{ см}^{-1}$ и $1,85 \text{ см}^{-1}$, тогда как относительная сила осцилляторов отличается более существенно: $1,9 \cdot 10^{-3}$ и $1,25 \cdot 10^{-3}$.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 97-02-16044, и гранта НАТО.

-
1. R.W.G.Wyckoff, *Crystal Structures*, Interscience publishers, Second Edition, Vol. 1, pages 108, 113.
 2. Lyle Patrick, *Phys. Rev.* **167**, 809 (1968); D.F.Feldman, James H. Parker, Jr., W. J. Choyke, and Lyle Patrick, *Phys. Rev.* **170**, 698 (1968); *Phys. Rev.* **173**, 787 (1968).
 3. S.Nakashima, H.Katahama, Y.Nakakura, and A.Mitsuishi, *Phys. Rev.* **B33**, 5721 (1986).
 4. J.M.Bluet, K.Chourou, M.Anikin, and R.Madar, *SiC and Related Materials*, Intern. Conf. Montpellier, 1998.