

03,10,12

## Расчеты из первых принципов колебательных спектров сверхрешеток CdSe/CdS

© А.И. Лебедев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия

E-mail: swan@scon155.phys.msu.ru

Поступила в Редакцию 30 июня 2021 г.

В окончательной редакции 4 июля 2021 г.

Принята к публикации 4 июля 2021 г.

Из первых принципов методом функционала плотности рассчитаны колебательные спектры сверхрешеток (СР) CdSe/CdS с различной толщиной слоев. Показано, что наряду со сложенными (folded) акустическими модами и ограниченными (confined) оптическими модами в СР возникает целый ряд ограниченных акустических мод, а в структурах с минимальной толщиной одного из слоев — также микроскопические интерфейсные моды типа локальной и щелевой мод. Анализ проекций собственных векторов колебательных мод в СР на ортонормированный базис нормальных колебаний в бинарных соединениях позволил установить особенности формирования этих колебательных мод и, в частности, определить степень перемешивания акустических и оптических колебаний. Сопоставление частот колебательных мод в СР и нанопластинках CdSe/CdS позволило разделить влияние эффектов размерного квантования и релаксации поверхности на частоты колебаний в нанопластинках.

**Ключевые слова:** фононные спектры, полупроводниковые сверхрешетки, селенид кадмия, сульфид кадмия, наноструктуры.

DOI: 10.21883/FTT.2021.12.51663.156

### 1. Введение

Методы колебательной спектроскопии — рамановское рассеяние и инфракрасное (ИК) поглощение — представляют собой мощный инструмент для анализа свойств различных материалов. Эти методы нашли широкое применение при исследовании низкоразмерных структур [1–3]. Они позволяют получить информацию о реальной структуре исследуемых образцов: их составе, размерах, присутствующих в них механических деформациях, состоянии границ раздела и релаксации атомов вблизи поверхности. Однако интерпретация полученных результатов часто бывает недостаточно обоснованной. Задачей настоящей работы является анализ колебательных спектров сверхрешеток (СР) CdSe/CdS с целью помочь в этой интерпретации. В результате численного моделирования спектров колебаний СР мы увидим ряд ранее мало обсуждавшихся колебательных мод, таких как ограниченные (confined) акустические колебания, щелевые и локальные моды. В отличие от большого числа предшествующих работ, в которых при расчете динамики решетки обычно использовались упрощенные модели, в настоящей работе для моделирования колебаний решетки используется метод функционала плотности, в котором электрические и механические граничные условия при релаксации структуры (материалы которой по параметру решетки различаются на ~ 4%) учитываются и удовлетворяются автоматически.

Исследования колебательных спектров сверхрешеток проводятся уже более 40 лет [4–26]. Уже в первых

работах были установлены основные отличительные особенности колебательных спектров СР: возникновение в них сложенных (folded) акустических мод [4–6,10–14] и ограниченных (confined) оптических мод [8,10–14].

Сложенные моды представляют собой продольные акустические (LA) и поперечные акустические (TA) колебания, которые распространяются в обоих материалах, испытывая небольшие отражения на границах различающихся по акустическим свойствам материалов. Частота таких колебаний в двух материалах сверхрешетки одинакова, а волновые векторы — разные. Период сверхрешетки определяет новые периодические граничные условия возникновения стоячих волн, а тот факт, что минизона Бриллюэна сверхрешетки в несколько раз меньше размера зоны Бриллюэна в объемных материалах, приводит к тому, что эта зона „складывается“ в направлении роста так, что ряд точек из объема зоны Бриллюэна исходных материалов проецируются в Г-точку сложенной зоны. Таким образом, в СР возникает целый ряд новых колебательных мод в центре зоны Бриллюэна. Появление разрывов в значениях энергий мод (стоп-зон), наблюдаемых в центре и на границе минизоны Бриллюэна, связано с различием удельных акустических импедансов используемых материалов.

В области оптических колебаний в сверхрешетках наблюдаются ограниченные моды, в которых продольные оптические (LO) и поперечные оптические (TO) колебания локализованы в одном из материалов структуры и быстро затухают в другом материале. Для возникновения таких мод необходимо, чтобы колебания

с данной частотой могли распространяться в одном из материалов и не могли распространяться в другом. Признаком таких колебаний является отсутствие дисперсии моды и сильная зависимость ее частоты от толщины слоя первого материала.

Наконец, при определенных условиях в сверхрешетках могут возникать интерфейсные (interface) моды — моды, локализованные на границе раздела двух материалов, которые затухают в обоих материалах. Интерфейсные сильно локализованные моды (их еще называют *микроскопическими*) впервые были обнаружены в сверхрешетках InAs/GaSb [27] и Ge/Si [28]. Как и ограниченные моды, эти моды характеризуются практическим отсутствием дисперсии вдоль оси, параллельной направлению роста, но в отличие от ограниченных мод, частоты этих мод остаются неизменными при изменении толщины слоев. Заметим, что возникновение интерфейсных мод зависит от поляризации колебаний: это определяется тем, как их частоты соотносятся с полосами частот, занимаемых продольными и поперечными колебаниями в объемных материалах.

Как следует из эксперимента [9,11–14], в сверхрешетках может возникать еще один тип мод, которые также относят к интерфейсным, хотя они и не являются сильно локализованными. Эти моды колебаний описывают совместные *макроскопические* колебания полярных оптических фононов в обоих материалах СР, при которых создаваемые ими электрические поля связаны между собой электростатическими граничными условиями. В пределе длинных волн частоты этих мод удовлетворяют условиям  $d_1\varepsilon_1(\omega) + d_2\varepsilon_2(\omega) = 0$  или  $d_1\varepsilon_2(\omega) + d_2\varepsilon_1(\omega) = 0$ , где  $d_i$  — толщина  $i$ -го слоя в СР, а  $\varepsilon_i$  — его комплексная диэлектрическая проницаемость [9,29]. Поскольку для выполнения этих условий одна из диэлектрических проницаемостей должна быть отрицательна, эти частоты попадают в полосы остаточных лучей одного из материалов, то есть лежат между частотами ТО- и ЛО-фононов в этом объемном материале. Эти моды легко отличить, поскольку их частоты зависят от отношения толщин слоев. Для наблюдения этих мод исследования рамановских спектров обычно проводятся *в резонансных условиях* [9]. В отличие от микроскопических интерфейсных мод, в которых колебания атомов локализованы на границах раздела, в колебаниях макроскопических интерфейсных мод обычно участвует существенно большее число атомов (в пределе длинных волн — все атомы в обоих слоях [10,30]).

Описанные результаты, полученные для сверхрешеток, оказываются полезными и для понимания колебательных спектров других квазидвумерных структур — нанопластинок [31–33].

## 2. Техника вычислений

Расчеты проводились из первых принципов методом функционала плотности в базисе плоских волн с ис-

пользованием программы ABINIT [34] в приближении локальной плотности (LDA). Оптимизированные псевдопотенциалы для атомов Cd, S и Se были построены по схеме RRKJ [35] с помощью программы Oripum. Максимальная энергия плоских волн в расчетах составляла 30 Ha (816 eV). Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось на сетках Монхорста–Пака размером  $8 \times 8 \times 4$  или  $8 \times 8 \times 2$ . Параметры решетки и равновесные положения атомов в сверхрешетках, ориентированных в направлении [001] и содержащих до 12 монослоев полупроводника, находились из условия уменьшения сил Гельмана–Фейнмана ниже  $5 \cdot 10^{-6}$  Ha/Bohr ( $0.25$  meV/Å) при точности вычисления полной энергии лучше  $10^{-10}$  Ha. Фононные спектры найденных равновесных структур рассчитывались по формулам, полученным в теории возмущения DFPT аналогично [36].

В настоящей работе при определении характера колебательных мод мы будем анализировать дисперсию этих мод вдоль оси  $\Lambda$  зоны Бриллюэна, поскольку именно вдоль оси  $z$  в реальном пространстве, соответствующей этому направлению, в структуре сверхрешетки создаются сильные возмущения. При этом высокая симметрия малой группы волнового вектора на оси  $\Lambda$  сохраняет подразделение колебаний на продольные и поперечные. Мы не будем пытаться установить принадлежность мод к макроскопическим интерфейсным модам поскольку для этого необходимо анализировать их свойства при ненулевых значениях поперечной компоненты волнового вектора фонона.

## 3. Результаты расчетов и их обсуждение

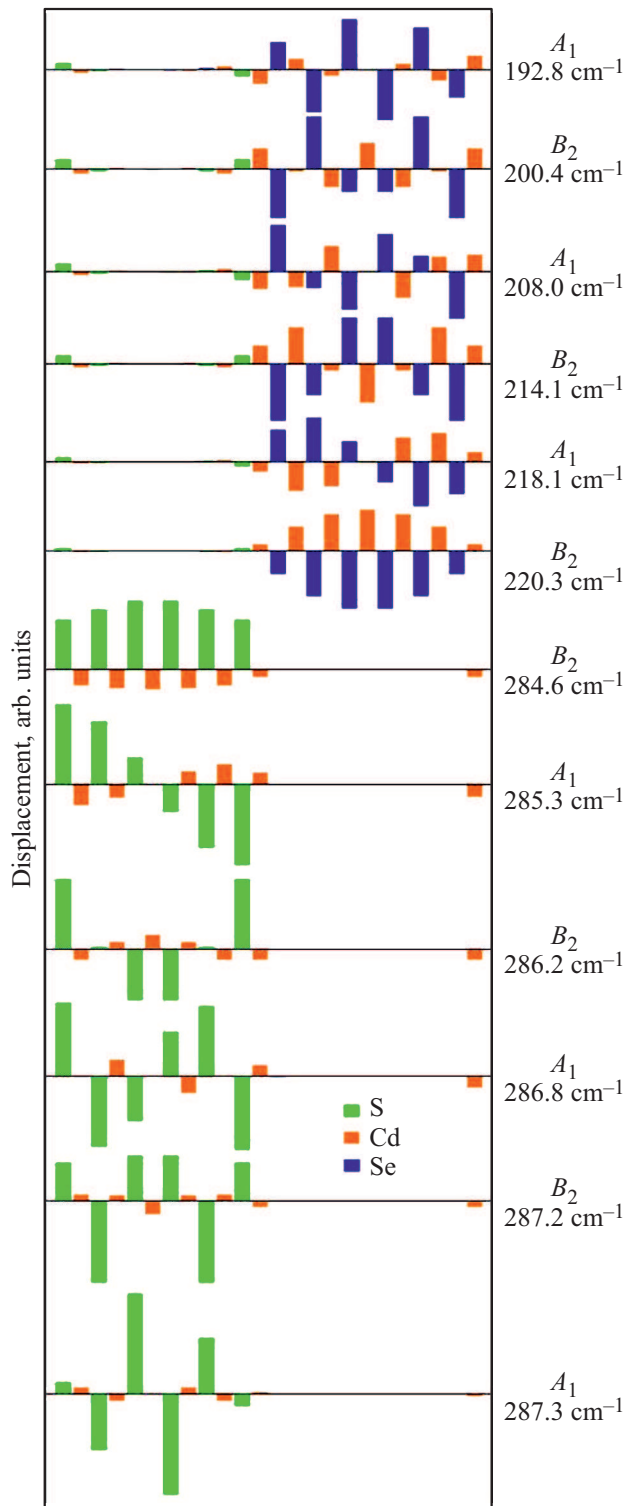
### 3.1. Фононные спектры сверхрешеток

Симметрия всех исследованных в настоящей работе сверхрешеток описывается пространственной группой  $P4m2$ , фононные моды в точке  $\Gamma$  могут иметь симметрию  $A_1$ ,  $B_2$  и  $E$ . На рис. 1 и 2 показаны собственные векторы всех оптических мод в СР  $(\text{CdSe})_6(\text{CdS})_6$ , а также их частоты и симметрия. Как следует из рисунка, все представленные моды являются ограниченными: оптические колебания локализованы в одном из материалов СР и быстро затухают во втором материале.

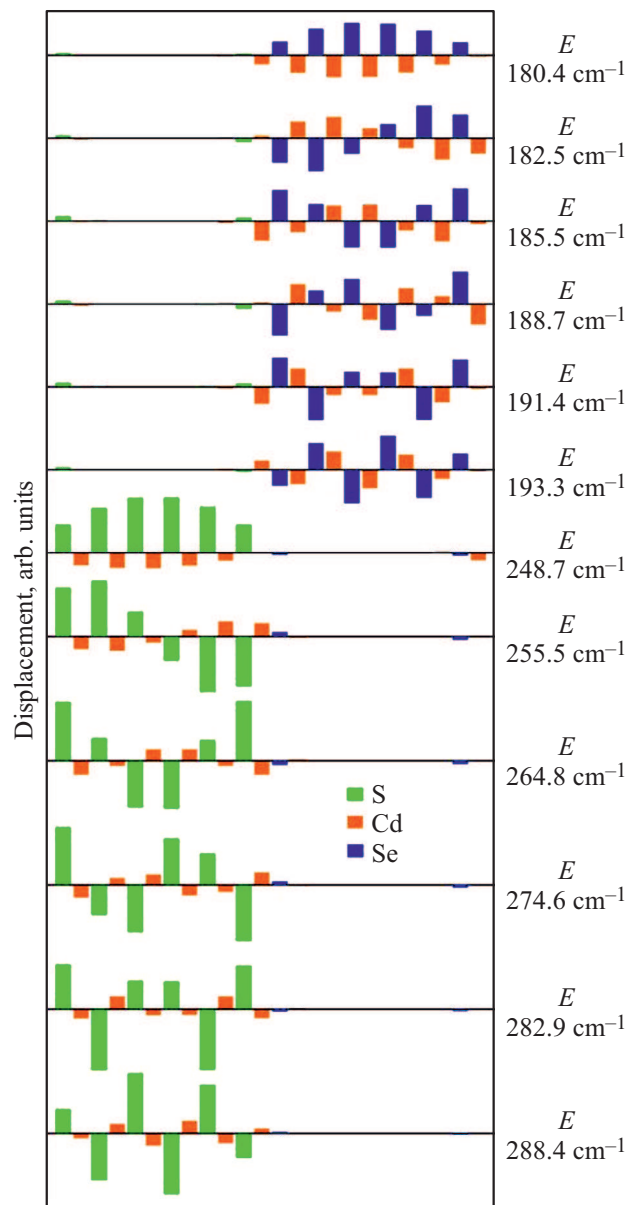
Анализ дисперсионных кривых для оптических мод (рис. 3) показывает, что в направлении  $\Gamma$ – $Z$  частоты этих мод практически не зависят от волнового вектора (изменения частот мод не превышают  $0.01$  cm $^{-1}$ ). Такое поведение соответствует существующим представлениям об ограниченных модах: они не обладают дисперсией, но их частоты зависят от толщины слоев СР. Последнее было продемонстрировано на СР  $(\text{CdSe})_n(\text{CdS})_n$  с толщиной индивидуальных слоев  $n = 1$ – $4$ .

Обсуждая поведение дисперсионных кривых в зоне Бриллюэна тетрагональной структуры, следует иметь в виду следующее. При переходе от точки  $\Gamma$  к оси  $\Lambda$

соотношения совместности неприводимых представлений, описывающих симметрию нормальных колебаний, выглядят следующим образом:  $A_1 \rightarrow \Lambda_1$ ,  $B_2 \rightarrow \Lambda_1$ ,  $E \rightarrow \Lambda_3 + \Lambda_4$  ( $\Lambda_3$  и  $\Lambda_4$  — сопряженные представления,



**Рис. 1.** Собственные векторы и частоты продольных оптических мод симметрии  $A_1$  и  $B_2$  при  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  в сверхрешетке  $(\text{CdSe})_6(\text{CdS})_6$ .



**Рис. 2.** Собственные векторы и частоты поперечных оптических мод симметрии  $E$  при  $\mathbf{q} = 0$  в сверхрешетке  $(\text{CdSe})_6(\text{CdS})_6$ .

вырожденные по частоте) [37]. Таким образом, на оси  $\Lambda$  перемешиваться между собой могут только продольные моды  $A_1$  и  $B_2$ , однако это допускает перемешивание акустических и оптических мод. При переходе от точки  $\Gamma$  к точкам на осях  $\Delta$  и  $\Sigma$  зоны Бриллюэна ситуация становится иной: соотношения совместности  $A_1 \rightarrow \Delta_1$ ,  $B_2 \rightarrow \Delta_1$ ,  $E \rightarrow \Delta_1 + \Delta_2$  и  $A_1 \rightarrow \Sigma_1$ ,  $B_2 \rightarrow \Sigma_2$ ,  $E \rightarrow \Sigma_1 + \Sigma_2$  допускают перемешивание продольных и поперечных колебаний. При этом на дисперсионных кривых возникает существенная дисперсия, а моды  $E$  сильно расщепляются. Компонента  $E$ -моды, преобразующаяся по представлению  $\Delta_2$ , не перемешивается с поляризованными в направлении  $z$  модами  $A_1$  и  $B_2$

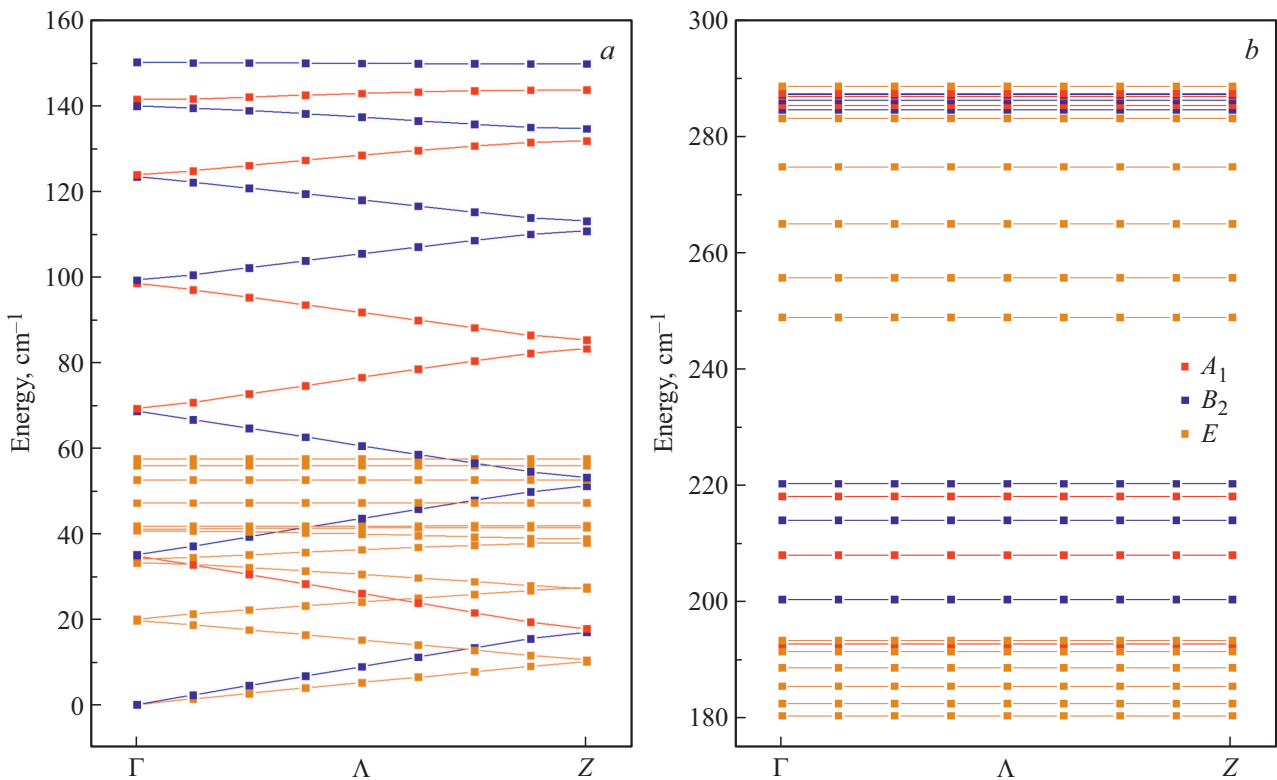


Рис. 3. Дисперсионные кривые акустических (а) и оптических (б) фононов в сверхрешетке (CdSe)<sub>6</sub>(CdS)<sub>6</sub>.

и поэтому ее собственный вектор описывает только смещения  $\mathbf{u} \perp \mathbf{q}$  в плоскости  $xу$ . Мода  $\Delta_1$ , равно как и обе моды  $\Sigma_1$  и  $\Sigma_2$ , испытывают перемешивание и демонстрируют сложную картину смещений во всех трех направлениях.

Анализ дисперсионных кривых вдоль оси  $\Lambda$  в области акустических колебаний находит в этой области появление сложенных продольных и поперечных акустических мод (рис. 3) и несколько бездисперсионных ТА-мод в области  $45\text{--}60\text{ cm}^{-1}$ , которые мы обсудим в разд. 3.4.

Микроскопических интерфейсных мод, собственные векторы которых были бы локализованы на границе раздела и которые бы затухали при удалении в глубь обоих материалов, в СР CdSe/CdS не наблюдается. По-видимому, в сверхрешетках, материалы которых имеют один общий атом, этого нельзя получить в принципе, поскольку частоты потенциальных интерфейсных мод в таких СР попадают в полосы оптических колебаний по крайней мере одного из материалов СР. Однако микроскопическую интерфейсную моду можно создать искусственно, если рассмотреть свойства СР с предельно тонкими слоями одного из материалов.

### 3.2. Локальная и щелевая интерфейсные моды

Микроскопическую интерфейсную моду можно получить из ограниченной моды, если использовать в сверх-

решетке слой одного из материалов минимальной толщины. Если частота этой моды окажется вне полосы оптических колебаний матрицы, то такие колебания не смогут распространяться в матрице и окажутся локализованными.

Нами был проведен поиск таких мод в СР  $(\text{CdSe})_{11}(\text{CdS})_1$  и  $(\text{CdSe})_1(\text{CdS})_{11}$ , содержащих соответственно один монослой CdS в матрице CdSe и один монослой CdSe в матрице CdS. Как и предполагалось, в них возникают локализованные оптические моды колебаний S и Se. В обоих случаях введение монослоя в матрицу порождает появление трех отщепленных мод, симметрия которых ( $B_2 + E$ ) совпадает с симметрией оптических фононов в объемных материалах ( $\Gamma_{15} \rightarrow B_2 + E$ ). В матрице CdSe частоты колебаний слоя S составляют соответственно  $265.2$  и  $274.6\text{ cm}^{-1}$ , они лежат выше верхней границы полосы оптических колебаний матрицы и представляют собой локальные моды (здесь мы используем терминологию, аналогичную принятой для классификации локализованных колебаний примесей в кристаллах). В матрице CdS частоты колебаний слоя Se составляют соответственно  $187.3$  и  $217.0\text{ cm}^{-1}$ , они лежат в зазоре между полосами оптических и акустических колебаний матрицы и представляют собой щелевые моды. Собственные векторы локальной и щелевой мод показаны на рис. 4. Примесь акустических колебаний в поперечной локальной оптической моде достигает 20% в точке Z, а в поперечной щелевой моде — 45%

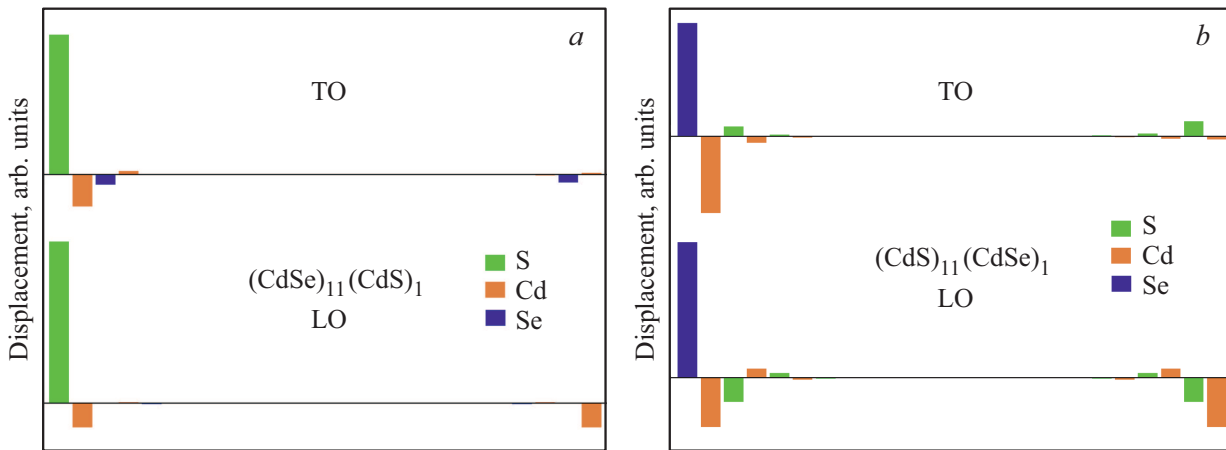


Рис. 4. Собственные векторы локальной (а) и щелевой (б) LO- и TO-мод при  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  в сверхрешетках  $(\text{CdSe})_{11}(\text{CdS})_1$  и  $(\text{CdSe})_1(\text{CdS})_{11}$ .

в точке Z. В продольных локальной и щелевой модах примесь акустических колебаний не превышает 1%.

Как и следовало ожидать для локальных мод, дисперсия вдоль оси  $\Lambda$  как для моды  $E$ , так и для моды  $B_2$  в CP  $(\text{CdSe})_{11}(\text{CdS})_1$  отсутствует, а при уменьшении толщины слоя CdSe от 11 до 7 монослоев частоты мод слабо изменяются (соответственно на  $0.16$  и  $0.41 \text{ cm}^{-1}$ ), что целиком обусловлено небольшим (на 0.2%) изменением параметра решетки CP в плоскости слоя. Щелевые моды также оказываются бездисперсионными, а при уменьшении числа монослоев CdS от 11 до 7 при фиксированном параметре решетки частоты мод изменяются не более, чем на  $0.002 \text{ cm}^{-1}$ .

В то время как локальные моды известны достаточно хорошо, щелевые моды изучены менее подробно. Возможность их появления оказывается более проблематичной, поскольку для этого частота этих мод должна попадать в зазор между полосами акустических и оптических колебаний в обоих материалах CP. Для поперечных колебаний в CP CdSe/CdS верхняя граница полосы акустических колебаний лежит в районе  $\sim 60 \text{ cm}^{-1}$  и обсуждаемый зазор достаточно велик. Для продольных колебаний возможность появления щелевой моды определяется максимальной частотой LA-моды в точке X в CdS, которая равна  $152.2 \text{ cm}^{-1}$ . Заметим однако, что из-за ортогональности продольных и поперечных мод всюду на оси  $\Lambda$  возможность наблюдения поперечных щелевых мод оказывается шире. Так, поперечная щелевая мода In–Sb, наблюдавшаяся в CP GaSb/InAs в работе [27], оставалась бездисперсионной (то есть локализованной) несмотря на то, что она накладывалась на полосу продольных оптических фононов в одном из материалов CP (InAs).

Расчеты показывают, что вклады локализованных мод в рамановские и ИК-спектры достаточно велики, чтобы их можно было наблюдать в эксперименте.

### 3.3. Зависимость частот TO-мод от периода сверхрешетки

В работе [33] при исследовании колебательных спектров нанопластинок CdSe/CdS нами была обнаружена мода, связанная с TO-колебаниями в слое CdS, частота которой быстро уменьшалась с ростом толщины этого слоя. Эта мода давала наибольший вклад в ИК-спектры со стороны слоев CdS. Наблюдаемый эффект был объяснен поверхностной релаксацией структуры, которая приводила к заметному укорочению межатомных расстояний Cd–S вблизи поверхности и соответствующему возрастанию частоты колебаний. Появление  $E$ -моды с похожими свойствами в сверхрешетках CdSe/CdS (нижние точки в верхнем блоке частот на рис. 5) и анализ изменения расстояний Cd–S по сравнению с объемным CdS при изменении периода CP  $(\text{CdSe})_n(\text{CdS})_n$  показали, что максимальное изменение этих расстояний в CP на порядок меньше, чем в нанопластинках, а сами изменения длин связей в CP еще имеют и противоположный знак (таблица). Это может означать, что предложенный в работе [33] механизм не является единственным.

Чтобы понять причины сильного влияния толщины слоя CdS на частоту TO-моды в CP CdSe/CdS, мы провели анализ проекций собственных векторов колебательных мод в CP, разлагая их по ортонормированному базису нормальных колебаний LA-, LO-, TA- и TO-фононов объемного CdS со структурой сфалерита

$$\mathbf{Q}_\lambda^{\text{SL}} = \sum_{n=1}^4 \sum_q C_{nq}^\lambda \mathbf{Q}_{nq}^{\text{bulk}},$$

где  $\lambda$  — номер колебательной моды, а  $q$  — волновой вектор нормальной моды. Чтобы воспользоваться свойством ортогональности нормальных колебаний, нам следует работать с собственными векторами динамической матрицы  $\mathbf{Q}_{nq}$ , которые получаются путем покомпонентного умножения векторов смещения нормальных

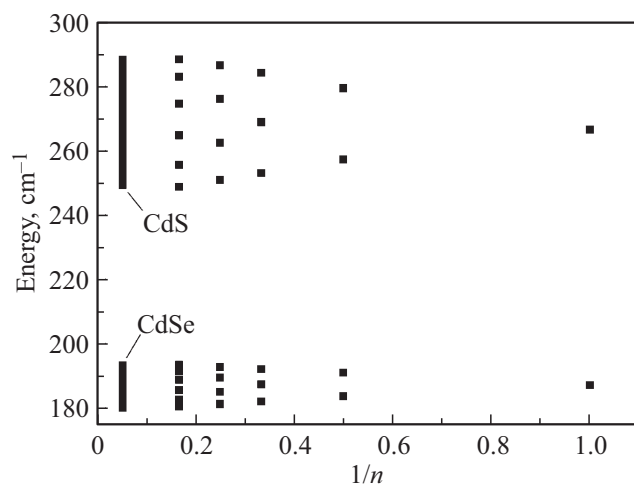
Частоты колебаний ТО-мод, дающих наиболее сильный вклад в ИК-спектры со стороны слоев CdS, и релаксации средней длины связи Cd–S для нанопластинок  $(\text{CdSe})_4/(\text{CdS})_n$  и сверхрешеток  $(\text{CdSe})_n(\text{CdS})_n$  в зависимости от числа монослоев  $n$  в слое CdS. (Все расчеты проведены с использованием одних и тех же псевдопотенциалов)

$n$	Частоты мод ( $\text{cm}^{-1}$ )		Релаксация $R_{\text{Cd-S}}$	
	Нанопластинка	Сверхрешетка	Нанопластинка	Сверхрешетка
1	270.5	266.5	-0.758%	+0.522%
2	259.8	257.2	-0.248%	+0.485%
3	255.0	253.1	-0.114%	+0.478%
4	–	250.9	–	+0.473%
6	–	248.8	–	+0.470%

мод  $u_{nq}$  на квадратные корни из масс соответствующих атомов.

Базис нормальных колебаний в объемном CdS строился по схеме, аналогичной использованной нами в [31]. Сначала из первых принципов были рассчитаны собственные векторы LA-, LO-, TA- и ТО-фононов в 13 точках зоны Бриллюэна с безразмерными волновыми векторами  $0 \leq q_z \leq 1$ , расположенными между точками Г ( $q_z = 0$ ) и X ( $q_z = 1$ ) зоны Бриллюэна. Отношение амплитуд смещений атомов Cd и S для этих фононов аппроксимировалось полиномом четвертой степени от функции  $\sqrt{\cos(\pi q_z/2)}$  для продольных мод и функции  $\cos^2(\pi q_z/2)$  для поперечных мод. Эти полиномы были затем использованы для построения нормированных базисных функций для произвольных значений  $q_z$ . Для разных  $q_z$  базисные функции ортогональны по построению. Проверка базисных функций, относящихся к одному и тому же  $q_z$ , показала, что отклонение от их ортогональности не превышает 0.003 для всех значений  $q_z$ .

Зависимость квадратов модулей коэффициентов  $C_{nq}^\lambda$  от  $q_z$  для интересующих нас ТО-мод в CP показаны

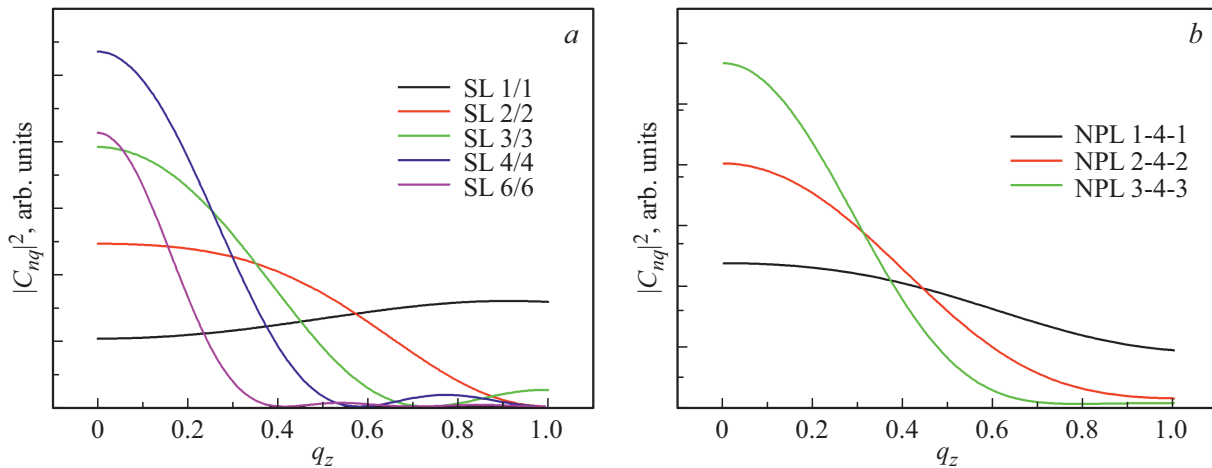


**Рис. 5.** Частоты ТО-мод при  $q = 0$  в сверхрешетках  $(\text{CdSe})_n(\text{CdS})_n$ . Широкими вертикальными линиями показаны диапазоны изменения частот ТО-колебаний в бинарных соединениях CdSe и CdS.

на рис. 6, а. Наибольший вклад в картины смещений этих мод дают ТО-фононы CdS; вклад TA-фононов примерно в 100 раз меньше. Для ТО-моды в CP с наименьшей толщиной слоя CdS вклад в эту моду дают ТО-фононы из всей зоны Бриллюэна объемного CdS, поэтому не удивительно, что частота этой моды в CP  $(\text{CdSe})_1(\text{CdS})_1$  оказывается близкой к средней частоте в полосе ТО-колебаний в объемном CdS. С увеличением толщины слоя CdS во вкладах начинают преобладать фононы из все более узкого диапазона волновых векторов в окрестности точки Г, что, в соответствии с дисперсией ТО-фонона в объемном CdS, приводит к уменьшению частоты оптических колебаний.

Проекционный анализ картин смещений для обсуждаемых ТО-мод в нанопластинках  $(\text{CdSe})_4/(\text{CdS})_n$  показывает, что диапазон волновых векторов, дающих вклад в эти моды, заметно уже, чем в сверхрешетках  $(\text{CdSe})_n(\text{CdS})_n$  с такой же толщиной слоя CdS (рис. 6). Если бы эффект размерного квантования был единственным, то частота моды в нанопластинках должна была бы быть ниже, чем в сверхрешетках. То, что в действительности наблюдается противоположный эффект (таблица), означает, что в нанопластинках имеется еще один вклад — от поверхностной релаксации, которую мы обсуждали в [33].

Для рассмотренной в п. 3.2 локальной ТО-моды в CP  $(\text{CdSe})_{11}(\text{CdS})_1$  проекции на ТО-фононы в CdS (рис. 6, b) оказываются очень похожими на проекции для CP  $(\text{CdSe})_1(\text{CdS})_1$ , однако в этом случае вклад TA-мод оказывается уже заметным (21% в окрестности точки X). Для локальной LO-моды в CP  $(\text{CdSe})_{11}(\text{CdS})_1$  преобладающий вклад в наблюдаемые колебания дают LO-фононы CdS из окрестности точки X, однако то, что частота этой моды в CP ( $274.6 \text{ cm}^{-1}$ ) оказывается намного ниже частоты LO-фонона в точке X в CdS ( $300.6 \text{ cm}^{-1}$ ), может указывать на заметный вклад CdSe в колебания этой моды. Наблюдаемый частотный сдвиг аналогичен сдвигу частот локальных колебаний изолированных примесей (для продольных локальных колебаний примеси S в матрице CdSe расчетная частота равна  $280.3 \text{ cm}^{-1}$ ).



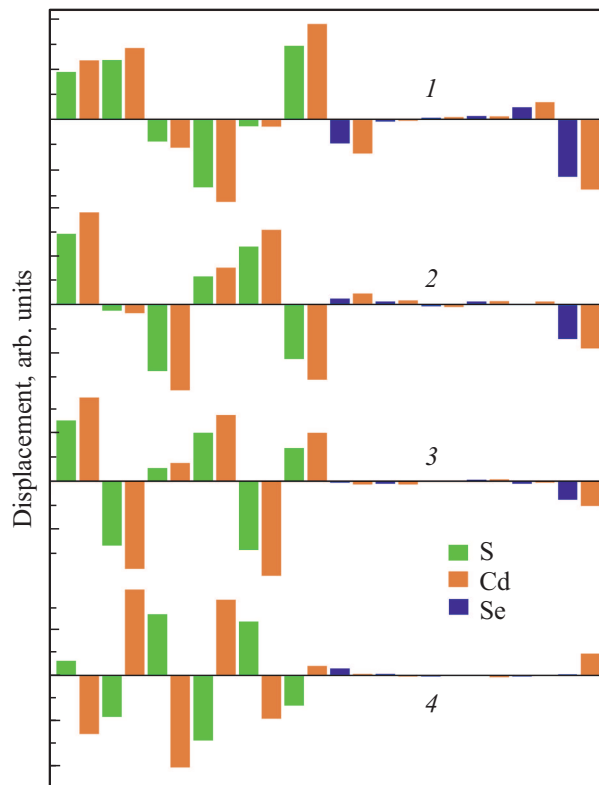
**Рис. 6.** Проекция собственных векторов ТО-мод, дающих наибольший вклад в ИК-спектры со стороны слоев CdS, на собственные векторы ТО-фононов в объемном CdS в области волновых векторов между точками Г и X для сверхрешеток  $(\text{CdSe})_n/(\text{CdS})_n$  (a) и нанопластинок  $(\text{CdSe})_4/(\text{CdS})_n$  (b).

### 3.4. Ограниченные ТА-моды

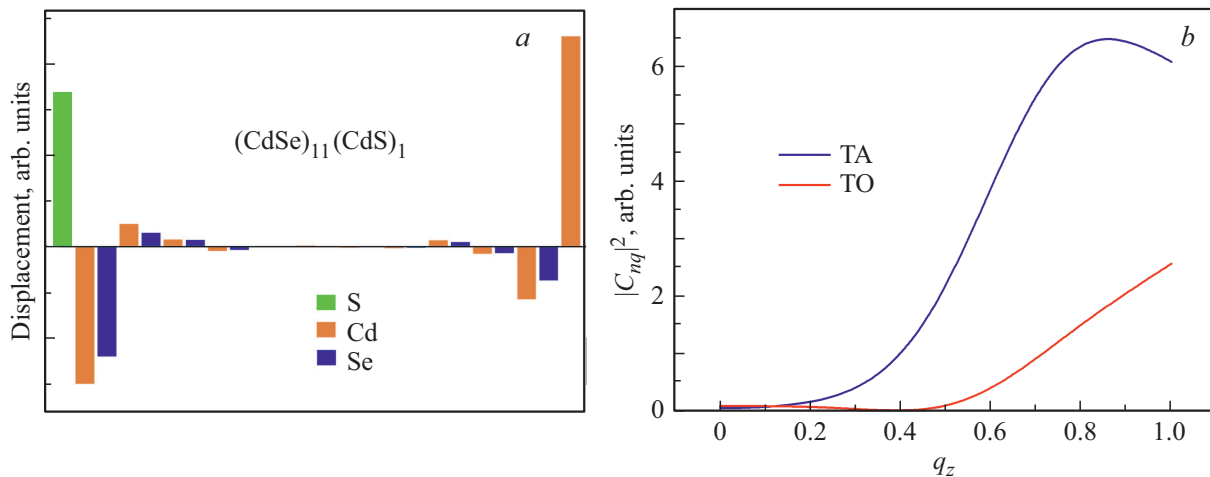
В принципе, возможность появления ограниченных ТА-мод возникает из-за различия спектров акустических колебаний в двух материалах сверхрешетки. Такие моды, в частности, наблюдались в CP GaSb/InAs [27], где они были связаны с локальными колебаниями пар атомов Ga–As, находящихся на границе раздела. В пользу интерфейсного характера этой моды свидетельствовала независимость ее частоты от толщины слоев CP. Аналогичных мод на границе In–Sb не возникало, поскольку их частоты попадали в область полос акустических колебаний объемных материалов.

Анализ акустических мод в фоннном спектре CP  $(\text{CdSe})_6(\text{CdS})_6$  находит в нем, судя по собственным векторам колебаний, четыре *ограниченные* ТА-моды колебаний с частотами 47.9, 53.4, 56.8 и 58.3  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 7). Аналогичные моды были обнаружены в сверхрешетках  $(\text{CdSe})_{11}(\text{CdS})_1$  (частота 52.0  $\text{cm}^{-1}$ ),  $(\text{CdSe})_{10}(\text{CdS})_2$  (частоты 46.8 и 56.6  $\text{cm}^{-1}$ ) и  $(\text{CdSe})_9(\text{CdS})_3$  (частоты 51.7 и 58.2  $\text{cm}^{-1}$ ). По оценкам, число таких мод в CP с большим периодом составляет примерно 70% от числа слоев CdS. Расчеты дисперсии этих мод в CP  $(\text{CdSe})_6(\text{CdS})_6$  и  $(\text{CdSe})_{11}(\text{CdS})_1$  вдоль оси  $\Lambda$  показывают, что моды являются бездисперсионными (изменение частоты не превышает 0.01  $\text{cm}^{-1}$ , рис. 3). Сравнение частот этих мод с частотами ТА-фононов в точке X в объемных кристаллах (45.0  $\text{cm}^{-1}$  в CdSe и 55.0  $\text{cm}^{-1}$  в CdS) показывает, что поперечные колебания с такими частотами действительно не могут распространяться в слоях CdSe и поэтому локализируются в слоях CdS. Интересно, что частоты ряда обсуждаемых мод даже превышают частоту верхней границы акустических колебаний в объемном CdS. Это может быть связано, во-первых, с примесью в этих акустических модах до 17–24% оптических колебаний, а во-вторых, с увеличением частоты ТА-фононов в слое CdS при двусосном растяжении структуры за счет добавления слоев CdSe.

В CP с более коротким периодом  $((\text{CdSe})_4(\text{CdS})_4)$  сделать заключение о характере моды по собственному вектору оказывается сложнее, однако расчет дисперсии мод вдоль оси  $\Lambda$  указывает на то, что мода с энергией 56.9  $\text{cm}^{-1}$  является бездисперсионной, а моды с частотами 53.1 и 45.9  $\text{cm}^{-1}$  имеют небольшую дисперсию



**Рис. 7.** Собственные векторы четырех ограниченных ТА-мод при  $\mathbf{q} = 0$  в сверхрешетке  $(\text{CdSe})_6(\text{CdS})_6$  с частотами 47.9 (1), 53.4 (2) 56.8 (3) и 58.3  $\text{cm}^{-1}$  (4).



**Рис. 8.** *a* — собственный вектор интерфейсной ТА-моды в сверхрешетке  $(\text{CdSe})_{11}(\text{CdS})_1$ . *b* — проекции собственного вектора этой моды на нормальные ТА- и ТО-колебания в объемном CdS.

( $0.03$  и  $0.13 \text{ cm}^{-1}$  соответственно), что свидетельствует о слабом взаимодействии колебаний в соседних слоях CdS в этой СР (напомним, что скорость затухания мод возрастает по мере удаления от верхней границы акустической полосы частот в матрице CdSe, которая равна  $45.0 \text{ cm}^{-1}$ ). Поскольку частоты колебаний обсуждаемых ТА-мод зависят от толщины слоев, эти моды являются ограниченными, а не интерфейсными. Оценки вклада обсуждаемых ТА-мод в инфракрасные и рамановские спектры показывают, что экспериментальное наблюдение этих мод может представлять трудности, поскольку их вклад в оба типа спектров довольно невелик.

В продолжение обсуждения локализованных колебаний в СР с одним предельно тонким слоем, интересно обсудить, можно ли ограниченную ТА-моду с частотой  $52.0 \text{ cm}^{-1}$ , возникающую в СР  $(\text{CdSe})_{11}(\text{CdS})_1$  (рис. 8), интерпретировать как *интерфейсную* моду. В отличие от микроскопических интерфейсных оптических мод, особенность колебаний акустических мод состоит в том, что их собственные векторы имеют двоякую структуру, связанную с одновременным возникновением валентных и изгибных деформаций связей при колебаниях решетки. Авторы [27] считали похожую по свойствам ТА-моду ( $\text{Ga-As}$  в СР  $\text{GaSb/InAs}$ ) интерфейсной. Как и в цитируемой работе, обсуждаемая нами мода оторвана от континуума сложенных мод, локализована и не имеет дисперсии в направлении  $\Lambda$ . Очень слабый (на  $0.17 \text{ cm}^{-1}$ ) сдвиг частоты этой моды при уменьшении толщины слоя CdSe в сверхрешетке от 11 до 7 монослоев целиком обусловлен изменением параметра решетки в плоскости слоев СР и подтверждает вывод об ее интерфейсном характере. По данным проекционного анализа (рис. 8, *b*), наибольший вклад в обсуждаемую ТА-моду дают ТА-фононы из широкой окрестности точки  $X$  объемного CdS с заметной (до 30%) примесью ТО-фононов (одинаковая симметрия этих колебаний допускает их перемешивание).

#### 4. Заключение

В настоящей работе из первых принципов методом функционала плотности рассчитаны колебательные спектры сверхрешеток (СР) CdSe/CdS. Показано, что наряду со сложенными акустическими и ограниченными оптическими модами в СР возникает целый спектр ограниченных акустических мод, число которых составляет  $\sim 70\%$  от числа слоев материала с более высокой частотой ТА-фононов. В структурах с минимальной толщиной одного из слоев возможно формирование микроскопических интерфейсных мод типа локальной и щелевой мод. Анализ проекций собственных векторов колебательных мод в СР на ортонормированный базис нормальных колебаний в бинарных соединениях находит достаточно интенсивное перемешивание акустических и оптических колебаний даже в модах, традиционно относимых к акустическим или оптическим.

#### Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] Phonons in Semiconductor Nanostructures / Eds J.-P. Leburton, J. Pascual, C.M.S. Torres. Springer, Dordrecht (1993).
- [2] П. Ю. М. Кардона. Основы физики полупроводников. Физматлит, М. (2002).
- [3] B. Jusserand, M. Cardona. Raman Spectroscopy of Vibrations in Superlattices. Springer, Berlin, Heidelberg (2006). Ch. 3. P. 49–152.
- [4] J.L. Merz, A.S. Barker Jr., A.C. Gossard. Appl. Phys. Lett. **31**, 117 (1977).
- [5] A.S. Barker, J.L. Merz, A.C. Gossard. Phys. Rev. B **17**, 3181 (1978).



- [6] C. Colvard, R. Merlin, M.V. Klein, A.C. Gossard. Phys. Rev. Lett. **45**, 298 (1980).
- [7] F. Cerdeira, A. Pinczuk, J.C. Bean, B. Batlogg, B.A. Wilson. Appl. Phys. Lett. **45**, 1138 (1984).
- [8] A.K. Sood, J. Menéndez, M. Cardona, K. Ploog. Phys. Rev. Lett. **54**, 2111 (1985).
- [9] A.K. Sood, J. Menéndez, M. Cardona, K. Ploog. Phys. Rev. Lett. **54**, 2115 (1985).
- [10] C. Colvard, T.A. Gant, M.V. Klein, R. Merlin, R. Fischer, H. Morkoc, A.C. Gossard. Phys. Rev. B **31**, 2080 (1985).
- [11] M.V. Klein. IEEE J. Quant. Electron. **QE-22**, 1760 (1986).
- [12] J. Menéndez. J. Lumin. **44**, 285 (1989).
- [13] M. Cardona. Superlat. Microstruct. **5**, 27 (1989).
- [14] M. Cardona. Superlat. Microstruct. **7**, 183 (1990).
- [15] В.А. Гайслер, А.О. Говоров, Т.В. Курочкина, Н.Т. Мошегов, С.И. Стенин, А.И. Торопов, А.П. Шебанин. ЖЭТФ **98**, 1081 (1990).
- [16] G. Scamarcio, L. Tapfer, W. König, A. Fischer, K. Ploog, E. Molinari, S. Baroni, P. Giannozzi, S. de Gironcoli. Phys. Rev. B **43**, 14754 (1991).
- [17] E. Molinari, S. Baroni, P. Giannozzi, S. de Gironcoli. Phys. Rev. B **45**, 4280 (1992).
- [18] B. Samson, T. Dumelow, A.A. Hamilton, T.J. Parker, S.R.P. Smith, D.R. Tilley, C.T. Foxon, D. Hilton, K.J. Moore. Phys. Rev. B **46**, 2375 (1992).
- [19] J. Spitzer, T. Ruf, M. Cardona, W. Dondl, R. Schorer, G. Abstreiter, E.E. Haller. Phys. Rev. Lett. **72**, 1565 (1994).
- [20] A. Yamamoto, T. Mishina, Y. Masumoto, M. Nakayama. Phys. Rev. Lett. **73**, 740 (1994).
- [21] S.P. Kozyrev, L.K. Vodopyanov. Semicond. Sci. Technol. **14**, 660 (1999).
- [22] A.G. Milekhin, A.I. Nikiforov, O.P. Pchelyakov, S. Schulze, D.R.T. Zahn. Nanotechnology **13**, 55 (2002).
- [23] R.R. Das, Y.I. Yuzyuk, P. Bhattacharya, V. Gupta, R.S. Katiyar. Phys. Rev. B **69**, 132302 (2004).
- [24] А.В. Кособуцкий, Е.Н. Мальшева. ФТП **42**, 1227 (2008).
- [25] Ю.И. Юзюк. ФТТ **54**, 963 (2012).
- [26] V. Davydov, E. Roginskii, Y. Kitaev, A. Smirnov, I. Eliseyev, D. Nechaev, V. Jmerik, M. Smirnov. Nanomaterials **11**, 286 (2021).
- [27] A. Fasolino, E. Molinari, J.C. Maan. Phys. Rev. B **33**, 8889 (1986).
- [28] A. Fasolino, E. Molinari. J. Phys. Colloques **48** Coll. C5, 569 (1987).
- [29] R. Merlin, C. Colvard, M.V. Klein, H. Morkoc, A.Y. Cho, A.C. Gossard. Appl. Phys. Lett. **36**, 43 (1980).
- [30] R.E. Camley, D.L. Mills. Phys. Rev. B **29**, 1695 (1984).
- [31] A.I. Lebedev. Phys. Rev. B **96**, 184306 (2017).
- [32] S.V. Goupalov. J. Phys. Chem. C **123**, 11926 (2019).
- [33] A.I. Lebedev, B.M. Saidzhonov, K.A. Drozdov, A.A. Khomich, R.B. Vasiliev. J. Phys. Chem. C **125**, 6758 (2021).
- [34] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Côté, T. Deutsch, L. Genovese, P. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah, J.W. Zwanziger. Comput. Phys. Commun. **180**, 2582 (2009).
- [35] A.M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras, J.D. Joannopoulos. Phys. Rev. B **41**, 1227 (1990).
- [36] А.И. Лебедев. ФТТ **51**, 341 (2009).
- [37] Bilbao Crystallographic Server <http://www.cryst.ehu.es/>.

Редактор Т.Н. Василевская