

ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ ΑΝ. ΜΠΕΡΔΕΚΑ
ΦΥΣΙΚΟΥ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΤΟΥ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ
ΜΙΚΤΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ

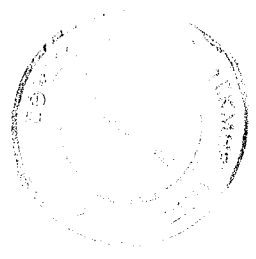
ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Υποβλήθηκε
στο τμήμα Φυσικής
της Σχολής Θετικών Επιστημών
ΤΟΥ
Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ ΙΟΥΛΙΟΣ 1991

92/905

Δ. ΜΠΕΡΔΕΚΑ
Φυσικού



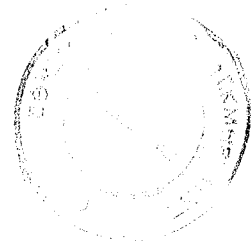
ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΤΟΥ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ
ΜΙΚΤΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 1991

97/2015

Δ. ΜΠΕΡΔΕΚΑ
ΦΥΣΙΚΟΥ



ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΤΟΥ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ
ΜΙΚΤΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 1991

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Οι περισσότεροι από τους Μικτούς Κρυστάλλους που γνωρίζουμε, παρασκευάσθηκαν και μελετήθηκαν πειραματικά κυρίως στην δεκαετία 1960-1970. Στο ίδιο διάστημα, έγιναν πολλές προσπάθειες για να κατανοηθεί η συμπεριφορά αυτών των συστημάτων. Αποτέλεσμα των προσπαθειών, αλλά και της δυσκολίας του προβλήματος, είναι το πλήθος των προτύπων που προτάθηκαν. Ορισμένα από αυτά τα πρότυπα, παρά τα μειονεκτήματά τους, έδωσαν, σε γενικές γραμμές, μία ικανοποιητική, κατά αρχήν, ποιοτική προσέγγιση στο πρόβλημα της Δυναμικής του Πλέγματος των Μικτών Κρυστάλλων.

Η κατασκευή των πρώτων Υπερδομών-Ημιαγωγών στην δεκαετία του 1970, άνοιξε νέους ορίζοντες για την κατασκευή τεχνητών κρυστάλλων με επιθυμητά διαμορφωμένες ιδιότητες. Σταδιακά το ενδιαφέρον των ερευνητών άρχισε να εστιάζεται στην μελέτη των Υπερδομών, οι οποίες, παρά το μεταβλητό πλήθος των στρώσεων των υλικών από τα οποία συνίστανται, έχουν ως χαρακτηριστικό γνώρισμα, κατά αρχήν, την τάξη. Επομένως, ήταν δυνατό να χρησιμοποιηθούν τα ήδη υπάρχοντα Δυναμικά πρότυπα για καθαρούς κρυστάλλους, με ορισμένες τροποποιήσεις. Επιπλέον μπορούσε να χρησιμοποιηθεί η συμμετρία των Υπερδομών για την κατανόηση και ταξινόμηση των τρόπων δόνησης.

Με την περαιτέρω πειραματική μελέτη των Υπερδομών, κυρίως GaAs/AlAs, άρχισαν να αποκαλύπτονται ομοιότητες μεταξύ των φασμάτων σκέδασης Raman των Υπερδομών και των αντίστοιχων μικτών κρυστάλλων με την ίδια ποσοστιαία αναλογία συνιστωσών ενώσεων. Μέχρι σήμερα αυτές οι ομοιότητες έχουν αποδοθεί σε διάφορα αίτια, χωρίς να είναι εύκολο να συσχετισθούν οι δύο κατηγορίες υλικών και εξ' αιτίας του γεγονότος ότι η προσέγγιση των δύο κατηγοριών κρυστάλλων γίνεται με διαφορετικές υποθέσεις και διαφορετικά πρότυπα.

Επειδή κατά βάση οι Υπερδομές συνιστούν οριακή περίπτωση διατεταγμένων μικτών κρυστάλλων, στην παρούσα εργασία θα προσπαθήσουμε να συσχετίσουμε ορισμένα χαρακτηριστικά των μικτών κρυστάλλων και των αντίστοιχων Υπερδομών χρησιμοποιώντας το ίδιο Δυναμικό πρότυπο και την ίδια μέθοδο υπολογισμού των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων. Οι διαφορές στην προσέγγιση

του προβλήματος των δονήσεων του πλέγματος των δύο κατηγοριών βρίσκονται στην επιλογή της κυψελίδος και τον τρόπο κατανομής των ατόμων σ' αυτήν.

Στις Υπερδομές, η αύξηση του πλήθους των στρώσεων από τα διαφορετικά υλικά έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των διαστάσεων της στοιχειώδους κυψελίδας που απαιτείται για την περιγραφή της αντίστοιχης δομής. Οι θέσεις των ατόμων μέσα στην κυψελίδα η οποία περιγράφει μία Υπερδομή χωρίς αταξία, είναι αυστηρά καθορισμένες από την επαναλαμβανόμενη διαδοχή των στρώσεων των διαφορετικών υλικών. Όμως, όπως θα δούμε, με την υπόθεση ότι επικρατεί απόλυτη τάξη στο πλέγμα της Υπερδομής, δεν μπορεί να εξηγηθεί η εμφάνιση ορισμένων τρόπων στα φάσματα σκέδασης Raman, οι οποίοι δεν είναι ενεργοί σε Υπερδομές χωρίς αταξία.

Στούς μικτούς κρυστάλλους δεν μπορεί, κατ' αρχήν, να ορισθεί στοιχειώδης κυψελίδα, εξ αιτίας της καταστροφής της συμμετρίας μετατόπισης του κρυσταλλικού πλέγματος λόγω της τυχαίας κατανομής διαφορετικών ατόμων στο ίδιο υπόπλεγμα. Κατά συνέπεια, οι δονήσεις του πλέγματος του μικτού κρυστάλλου θα έπρεπε να μελετηθούν στις πραγματικές διαστάσεις του κρυστάλλου, πράγμα αδύνατο. Όμως, η συμμετρία μετατόπισης του κρυσταλλικού πλέγματος μπορεί ν' αποκατασταθεί, αν ο μικτός κρυστάλλος περιγραφεί με μία κυψελίδα πολύ μικρότερων διαστάσεων, αλλά με όγκο πολλαπλάσιο του όγκου της στοιχειώδους κυψελίδος των συνιστωσών ενώσεων, με την προϋπόθεση ότι η κατανομή των ατόμων στο διαταραγμένο υπόπλεγμα είναι τυχαία. Αυτή η μέθοδος αρχικά εφαρμόσθηκε στην μελέτη άμορφων υλικών με πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα. Στους μικτούς κρυστάλλους εφαρμόσθηκε για πρώτη φορά το 1985. Σ' αυτή την εργασία θα χρησιμοποιήσουμε αυτή την μέθοδο για να μελετήσουμε την Δυναμική του Πλέγματος των Μικτών Κρυστάλλων.

Ειδικότερα, θα μελετήσουμε τους μικτούς κρυστάλλους σε συνδυασμό με τις Υπερδομές του τριαδικού συστήματος $AlGaAs$ και του τετραδικού συστήματος $InAsGaSb$. Παρότι οι δονήσεις του πλέγματος των Υπερδομών $GaAs/AlAs$ έχουν μελετηθεί, κυρίως όμως με μονοδιάστατα πρότυπα, θα μελετήσουμε ορισμένες χαρακτηριστικές περιπτώσεις των ίδιων Υπερδομών με τριδιάστατο πρότυπο, με σκοπό την σύγκριση με τους αντίστοιχους μικτούς κρυστάλλους $Al_xGa_{1-x}As$, οι οποίοι έχουν επίσης μελετηθεί κυρίως με μονοδιάστατα πρότυπα.

Οι πρώτες μελέτες της Δυναμικής των Υπερδομών $InAs/GaSb$ εμφανίσθηκαν κατά την διάρκεια αυτής της εργασίας με το μονοδιάστατο πρότυπο της Γραμμικής Αλυσίδας με αντιφατικά αποτελέσματα. Τις ίδιες Υπερδομές μελετήσαμε για πρώτη φορά με τριδιάστατο πρότυπο και μέρος των αποτελεσμάτων συμπεριλαμβάνονται σ' αυτήν την εργασία, παράλληλα με την μελέτη των μικτών κρυστάλλων $In_{1-x}As_xGa_xSb_x$.

Η δομή της παρούσης εργασίας, σε γενικές γραμμές, έχει ως εξής:

Στο πρώτο κεφάλαιο παραθέτουμε εν συντομία τα απαραίτητα στοιχεία από

την Δυναμική του Πλέγματος και περιγράφουμε το δυναμικό Πρότυπο που επιλέξαμε, ήτοι το βελτιωμένο Πρότυπο των Δυνάμεων Σθένους-Επικάλυψης των Ηλεκτρονικών Φλοιών το οποίο αποτελεί μία παραλλαγή του Πρότυπου των Ηλεκτρονικών Φλοιών. Επίσης, παραθέτουμε μόνο τα απαραίτητα στοιχεία από την θεωρία Ομάδων που αφορούν την συμμετρία των τρόπων δόνησης. Στο ίδιο κεφάλαιο περιγράφουμε το Πρότυπο της Πολωσιμότητας των Δεσμών το οποίο θα χρησιμοποιήσουμε στον υπολογισμό των φασμάτων σκέδασης Raman πρώτης τάξης μακριά από συνθήκες συντονισμού.

Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα προσαρμογής των παραμέτρων του βελτιωμένου Πρότυπου των Δυνάμεων Σθένους-Επικάλυψης των Ηλεκτρονικών Φλοιών στις καμπύλες διασποράς συχνοτήτων των τρόπων δόνησης των καθαρών III-V κρυστάλλων με δομή σφαλερίτη. Τα σύνολα των παραμέτρων των αντίστοιχων κρυστάλλων θα τα χρησιμοποιήσουμε στα επόμενα κεφάλαια στην μελέτη των Υπερδομών και των μικτών κρυστάλλων. Παρότι δεν θα μελετήσουμε Υπερδομές ή μικτούς κρυστάλλους με συστατικά GaP ή InP, στο ίδιο κεφάλαιο συμπεριλάβαμε τα αντίστοιχα σύνολα παραμέτρων αυτών των κρυστάλλων προκειμένου να είναι εμφανέστερες οι τάσεις μεταβολής των παραμέτρων στις παρόμοιες δυαδικές ενώσεις. Οι τάσεις αυτές συνιστούν βασικό κριτήριο για την επιλογή των άριστων τιμών προσαρμογής των παραμέτρων σε κάθε κρύσταλλο.

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφουμε τα πρότυπα και τις μεθόδους προσέγγισης που έχουν χρησιμοποιηθεί για την μελέτη της Δυναμικής του Πλέγματος των Υπερδομών και των Μικτών Κρυστάλλων και την μέθοδο που χρησιμοποιήσαμε για την μελέτη των κρυστάλλων που ανήκουν στις δύο κατηγορίες.

Στο τέταρτο κεφάλαιο μελετάμε τις Υπερδομές GaAs/AlAs και τους μικτούς κρυστάλλους $Al_xGa_{1-x}As$ και συγκρίνουμε τα αποτελέσματα για τις δύο κατηγορίες υλικών.

Στο πέμπτο κεφάλαιο μελετάμε τις Υπερδομές InAs/GaSb και τους μικτούς κρυστάλλους $In_{1-x}As_xGa_xSb_x$ και συγκρίνουμε τα αποτελέσματα για τις δύο κατηγορίες υλικών.

Στο τέλος αυτής της μακροχρόνιας προσπάθειας θα ήθελα να ευχαριστήσω:

τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Γ. Κανελλή για την υπόδειξη του θέματος την βοήθειά του κατά την διάρκεια της διατριβής μου,

τον καθηγητή κ. Γ. Θεοδώρου για το ενδιαφέρον του και τις πολύ χρήσιμες συζητήσεις μαζί του,

τον επίκουρο καθηγητή κ. Σ. Βέ για τις πολλές διασαφηνιστικές και ενημερωτικές συζητήσεις κυρίως σε σχέση με την πειραματική μελέτη των δονήσεων του πλέγματος.

τους επίκουρους καθηγητές κ.κ. Χ. Πολάτογλου και Σ. Λογοθετίδη για τις πολύ χρήσιμες συζητήσεις μαζί τους.

τον συνάδελφο κ. Κύριλλο Τσερμπάκ για την άψογη συνεργασία.

Ευχαριστώ επίσης την γυναίκα μου και τους γονείς μου για την οικονομική υποστήριξη, γιατί διαφορετικά αυτή η εργασία, δύσκολα θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί.

Η εργασία αυτή υποστηρίχθηκε οικονομικά, εν μέρει, από την Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι. ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ

A) θεωρία Born-von Karman

1.1 Δυναμική Ενέργεια του κρυστάλλου-Ατομικές Σταθερές Σύζευξης	1
1.2 Ιδιότητες των ατομικών Σταθερών Σύζευξης	3
1.3 Αρμονική και Αδιαβατική Προσέγγιση	3
1.4 Δυναμικός Πίνακας-Ιδιοτιμές και Ιδιοδιανύσματα	4
1.5 Κυκλική Οριακή Συνθήκη-Πεδίο τιμών του κυματοδιανύσματος	6

B) Το Πρότυπο των Ηλεκτρονικών Φλοιών

1.6 Δυναμική Ενέργεια του κρυστάλλου	7
1.7 Δυνάμεις Μικρής Εμβέλειας	9
1.8 Δυνάμεις Μεγάλης Εμβέλειας	11
1.9 Εξισώσεις Κίνησης-Ο Δυναμικός Πίνακας	12
1.10 Το Πρότυπο των Δυνάμεων Σθένους-Επικάλυψης των Ηλεκτρονικών Φλοιών	14

Γ) Στοιχεία απο την θεωρία Ομάδων

17

Δ) Σκέδαση Raman-Το Πρότυπο της Πολωσιμότητας των Δεσμών.

18

Αναφορές

22

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ. ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΙΙΙ-V ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΤΟ ΠΡΟΤΥΠΟ ΔΥΝΑΜΕΩΝ ΣΘΕΝΟΥΣ-ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΦΛΟΙΩΝ

2.1 Στοιχεία Συμμετρίας	25
2.2 Μελέτη με Πρότυπο των Δυνάμεων Σθένους-Επικάλυψης των Ηλεκτρονικών Φλοιών	27

Αναφορές

34

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ. ΠΡΟΤΥΠΑ ΜΕΛΕΤΗΣ ΥΠΕΡΔΟΜΩΝ ΚΑΙ ΜΙΚΤΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ

A) Υπερδομές	35
B) Μικτοί Κρυσταλλοί	37
Γ) Περιγραφή της μεθόδου υπολογισμού των αλληλεπιδράσεων σε Υπερδομές και Μικτούς Κρυστάλλους	39

Αναφορές

44

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙV. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΤΟΥ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ ΤΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΑΙGaAs

A) ΥΠΕΡΔΟΜΕΣ GaAs/AIAs

4.1 Συμμετρία των Υπερδομών GaAs/AIAs	47
4.2 Κατασκευή του Δυναμικού Πίνακα των ΥΔ GaAs/AIAs [001]	49
4.3 Διασπορά Συχνοτήτων στις ΥΔ (GaAs) _n /(AIAs) _n , n=1,2	51

4.4	Εντοπισμός φωνονίων-Μεταβολή των συχνοτήτων με το πλήθος θός των στρώσεων	56
4.5	Σκέδαση Raman από τους τρόπους δόνησης των Υπερδομών	
α)	Υπερδομές $(\text{GaAs})_n/(\text{AlAs})_n$ [001], $n=1,2$	61
β)	Υπερδομή $(\text{GaAs})_2/(\text{AlAs})_2$ [001] με αταξία στις ενδοεπιφάνειες	67
γ)	Υπερδομές $(\text{GaAs})_n/(\text{AlAs})_m$ [001], $n+m=8$	73

B) ΜΙΚΤΟΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

4.6	Εισαγωγή	78
4.7	Κατασκευή του Δυναμικού Πίνακα	78
4.8	Συμμετρία των τρόπων δόνησης	80
4.9	Τοπικός τρόπος και τρόπος δόνησης χάσματος	81
4.10	Οπτικοί τρόποι δόνησης	83
4.11	Μεταβολή των συχνοτήτων με την συγκέντρωση	88
4.12	Φάσματα Σκέδασης Raman πρώτης τάξης	
α)	Υπολογισμός του εύρους των τρόπων δόνησης	95
β)	Ενεργός Διατομή Σκέδασης I_{xyxy}	97
γ)	Ενεργοί Διατομές Σκέδασης I_{xzxz} και I_{yzyz}	103
δ)	Ενεργός Διατομή Σκέδασης I_{xxxx}	107

Γ) ΥΠΕΡΔΟΜΕΣ ΚΑΙ ΜΙΚΤΟΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ AlGaAs : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αναφορές	113
--------------------	-----

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ V. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΤΟΥ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ ΤΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ
 InAsGaSb**

A) ΥΠΕΡΔΟΜΕΣ InAs/GaSb

5.1	Εισαγωγή	115
5.2	Συμμετρία των Υπερδομών InAs/GaSb [001].	116
5.3	Κατασκευή του Δυναμικού Πίνακα	116
5.4	Διασπορά Συχνοτήτων στις Υπερδομές $(\text{InAs})_n/(\text{GaSb})_n$ [001], $n=1,3$	118
5.5	Εντοπισμός φωνονίων στην Υπερδομή $(\text{InAs})_8/(\text{GaSb})_8$	121
5.6	Φάσματα Σκέδασης Raman των ΥΔ InAs/GaSb [001]	129

B) ΜΙΚΤΟΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ $\text{In}_{1-x}\text{As}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}_x$

5.7	Εισαγωγή	133
5.8	Μελέτη του εντοπισμού των τρόπων δόνησης	133
5.9	Φάσματα σκέδασης Raman μικτών κρυστάλλων $\text{In}_{1-x}\text{As}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}_x$	147

Γ) ΥΠΕΡΔΟΜΕΣ ΚΑΙ ΜΙΚΤΟΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ InAsGaSb : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αναφορές	154
--------------------	-----

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι. ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ

A) Θεωρία Born-von Karman

1.1 Δυναμική Ενέργεια του κρυστάλλου-Ατομικές Σταθερές Σύζευξης	1
1.2 Ιδιότητες των ατομικών Σταθερών Σύζευξης	3
1.3 Αρμονική και Αδιαβατική Προσέγγιση	3
1.4 Δυναμικός Πίνακας-Ιδιοτιμές και Ιδιοδιανύσματα	4
1.5 Κυκλική Οριακή Συνθήκη-Πεδίο τιμών του κυματοδιανύσματος	6

B) Το Πρότυπο των Ηλεκτρονικών Φλοιών

1.6 Δυναμική Ενέργεια του κρυστάλλου	7
1.7 Δυνάμεις Μικρής Εμβέλειας	9
1.8 Δυνάμεις Μεγάλης Εμβέλειας	11
1.9 Εξισώσεις Κίνησης-Ο Δυναμικός Πίνακας	12
1.10 Το Πρότυπο των Δυνάμεων Σθένους-Επικάλυψης των Ηλεκτρονικών Φλοιών	14

Γ) Στοιχεία απο την θεωρία Ομάδων

17

Δ) Σκέδαση Raman-Το Πρότυπο της Πολωσιμότητας των Δεσμών.

18

Αναφορές

22

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ. ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΙΙΙ-V ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΤΟ ΠΡΟΤΥΠΟ ΔΥΝΑΜΕΩΝ ΣΘΕΝΟΥΣ-ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΦΛΟΙΩΝ

2.1 Στοιχεία Συμμετρίας	25
2.2 Μελέτη με Πρότυπο των Δυνάμεων Σθένους-Επικάλυψης των Ηλεκτρονικών Φλοιών	27

Αναφορές

34

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ. ΠΡΟΤΥΠΑ ΜΕΛΕΤΗΣ ΥΠΕΡΔΟΜΩΝ ΚΑΙ ΜΙΚΤΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ

A) Υπερδομές	35
B) Μικτοί Κρυσταλλοί	37
Γ) Περιγραφή της μεθόδου υπολογισμού των αλληλεπιδράσεων σε Υπερδομές και Μικτούς Κρυστάλλους	39

Αναφορές

44

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙV. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΤΟΥ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ ΤΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ AlGaAs

A) ΥΠΕΡΔΟΜΕΣ GaAs/AlAs

4.1 Συμμετρία των Υπερδομών GaAs/AlAs	47
4.2 Κατασκευή του Δυναμικού Πίνακα των ΥΔ GaAs/AlAs [001]	49
4.3 Διασπορά Συχνοτήτων στις ΥΔ (GaAs) _n /(AlAs) _n , n=1,2	51

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Α) ΘΕΩΡΙΑ BORN-VON KARMAN

1.1 Δυναμική Ενέργεια του Κρυστάλλου - Ατομικές Σταθερές Σύζευξης

Για να μελετήσουμε τις ιδιότητες οποιουδήποτε κρυστάλλου, επιλέγουμε ένα αντιπροσωπευτικό τμήμα του, την στοιχειώδη κυψελίδα του κρυστάλλου. Η επιλογή γίνεται έτσι ώστε: α) το τμήμα αυτό να περιέχει όλες τις πληροφορίες για την δομή του κρυστάλλου β) ολόκληρος ο κρύσταλλος να προκύπτει από την ομοιοθετική επανάληψη αυτού του τμήματος στον χώρο.

Η στοιχειώδης κυψελίδα ορίζεται από τρία μη συνεπίεδα διανύσματα στοιχειώδους μετατόπισης $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, τέτοια ώστε οι δεσμοί του πλέγματος να προκύπτουν από τον γραμμικό συνδυασμό

$$\mathbf{x}(l) = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 \quad (1.1)$$

όπου l_1, l_2, l_3 ακέραιοι. Για τον προσδιορισμό των θέσεων των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα ορίζουμε αυθαίρετα ως αρχή του κρυσταλλικού πλέγματος ένα άτομο του κρυστάλλου. Η θέση ενός ατόμου που ανήκει στην στοιχειώδη κυψελίδα $l=(l_1, l_2, l_3)$, προσδιορίζεται από το διάνυσμα $\mathbf{x}(l, \kappa)$ τέτοιο ώστε,

$$\mathbf{x}(l, \kappa) = \mathbf{x}(l) + \mathbf{x}(\kappa) \quad (1.2)$$

όπου $\mathbf{x}(\kappa)$ είναι το διάνυσμα θέσης του ατόμου κ στην θέση ισορροπίας μέσα στη στοιχειώδη κυψελίδα, $\kappa=1, 2, \dots, r$ και r είναι το πλήθος των ατόμων στη στοιχειώδη κυψελίδα.

Η κινητική ενέργεια του κρυστάλλου λόγω των μετατοπίσεων των ατόμων από τις θέσεις ισορροπίας [1.1-1.4] είναι,

$$T = \frac{1}{2} \sum_{l,k,a} M_k \dot{u}_a^2(lk) \quad (1.3)$$

όπου $u_a(lk)$ ($a=x,y,z$) η μετατόπιση του ατόμου k , μάζης M_k , που βρίσκεται στην κυψελίδα $l=(l_1, l_2, l_3)$.

Η Δυναμική ενέργεια του κρυστάλλου για μικρές μετατοπίσεις των ατόμων από τις θέσεις ισορροπίας, μπορεί να γραφεί υπο μορφή σειράς Taylor ως προς τις μετατοπίσεις $u_a(lk)$, ως εξής:

$$\begin{aligned} \Phi = & \Phi_0 + \sum_{lka} \Phi_a(lk) u_a(lk) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{lka \\ l'k'\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') u_a(lk) u_\beta(l'k') + \\ & + \frac{1}{6!} \sum_{\substack{lka \\ l'k'\beta, \gamma}} \Phi_{\alpha\beta\gamma}(lk, l'k', l''k'') u_a(lk) u_\beta(l'k') u_\gamma(l''k'') + \dots \quad (1.4) \end{aligned}$$

Η ενέργεια Φ_0 είναι η στατική δυναμική ενέργεια του κρυστάλλου η οποία μπορεί να ληφθεί ίση με μηδέν, οπότε η δυναμική ενέργεια Φ συμβολίζει την μεταβολή της δυναμικής ενέργειας του κρυστάλλου λόγω των μετατοπίσεων των ατόμων από τις θέσεις ισορροπίας. Οι συντελεστές $\Phi_a(lk)$, $\Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k')$, $\Phi_{\alpha\beta\gamma}(lk, l'k', l''k'')$ λέγονται ατομικές σταθερές σύζευξης πρώτης, δεύτερης και τρίτης τάξης αντίστοιχα [1.1-1.4] και είναι ίσοι με:

$$\Phi_a(lk) = \left[\frac{\partial \Phi}{\partial u_a(lk)} \right]_0 \quad (1.5)$$

$$\Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') = \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_\alpha(lk) \partial u_\beta(l'k')} \right]_0 \quad (1.6)$$

$$\Phi_{\alpha\beta\gamma}(lk, l'k', l''k'') = \left[\frac{\partial^3 \Phi}{\partial u_\alpha(lk) \partial u_\beta(l'k') \partial u_\gamma(l''k'')} \right]_0 \quad (1.7)$$

Ο δείκτης 0 σημαίνει ότι οι αντίστοιχες παράγωγοι υπολογίζονται στην θέση ισορροπίας. Η ατομική σταθερά σύζευξης $\Phi_a(lk)$ είναι η δύναμη [με αρνητικό πρόσημο] που ασκείται πάνω στο άτομο που βρίσκεται στην θέση ισορροπίας (lk) κατά την διεύθυνση a . Επειδή όμως στην θέση ισορροπίας η δύναμη που ασκείται σε κάθε άτομο είναι μηδέν, άρα είναι $\Phi_a(lk)=0$.

Η ατομική σταθερά σύζευξης δεύτερης τάξης $\Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k')$ παριστά τη

δύναμη [με αρνητικό πρόσημο] πού ασκείται πάνω στο άτομο στην θέση ισορροπίας (l_k) κατά την διεύθυνση α , όταν το άτομο πού βρίσκεται στην θέση ($l'k'$) μετατοπισθεί μία μονάδα μήκους κατά την διεύθυνση β . Ανάλογη είναι και η σημασία των ατομικών σταθερών σύζευξης ανώτερης τάξης.

1.2 Ιδιότητες των Ατομικών Σταθερών Σύζευξης

Από τον ορισμό των ατομικών σταθερών σύζευξης [1.1-1.4] προκύπτει ότι

$$\Phi_{\alpha\beta}(l_k, l'k') = \Phi_{\beta\alpha}(l'k', l_k). \quad (1.8)$$

Ανάλογες σχέσεις ισχύουν και για τις ατομικές σταθερές σύζευξης ανώτερης τάξης. Όταν ο κρύσταλλος είναι άπειρων διαστάσεων, λόγω της συμμετρίας μετατόπισης του κρυσταλλικού πλεγματος, οι ατομικές σταθερές σύζευξης δεν εξαρτώνται από τους δείκτες l και l' αλλά μόνο από την διαφορά τους [1.1-1.4], δηλαδή:

$$\Phi_{\alpha\beta}(l_k, l'k') = \Phi_{\alpha\beta}(0k, (l'-l)k'). \quad (1.9)$$

Η ίδια ιδιότητα ισχύει και για τις ατομικές σταθερές σύζευξης ανώτερης τάξης.

Επίσης, όταν ολόκληρος ο κρύσταλλος μετατοπισθεί σαν στερεό σώμα, οι δυνάμεις μεταξύ των ατόμων μένουν αμετάβλητες [1.1-1.4]. Από το γεγονός αυτό προκύπτει ότι οι ατομικές σταθερές σύζευξης πρέπει να ικανοποιούν τις σχέσεις

$$\sum_{l'k'} \Phi_{\alpha\beta}(l_k, l'k') = 0 \quad (1.10)$$

$$\sum_{l_k} \Phi_{\alpha\beta\gamma}(l_k, l'k', l''k'') = 0. \quad (1.11)$$

1.3 Αρμονική και Αδιαβατική Προσέγγιση

Οι ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων είναι αυτές πού περιγράφονται από τις ατομικές σταθερές δεύτερης τάξης. Γι'αυτό το λόγο, δεν λαμβάνουμε υπόψιν τους όρους ανώτερης τάξης στο ανάπτυγμα της δυναμικής ενέργειας του κρυστάλλου [Σχέση 1.4] για την εύρεση των συχνοτήτων και των μετατοπίσεων των ατόμων. Αυτή η προσέγγιση λέγεται Αρμονική Προσέγγιση [1.1-1.4]. Οι μη αρμονικοί όροι τρίτης και τέταρτης τάξεως της σχέσης (1.4), παρ'ότι είναι, κατ'αρχήν, αμελητέοι σε σχέση με τους όρους δεύτερης

τάξης, λαμβάνονται υπ' όψιν για την μελέτη μη αρμονικών φαινομένων, όπως π.χ. της σκέδασης Raman πρώτης και δεύτερης τάξης αντίστοιχα από τα φωνόνια του κρυστάλλου, σύμφωνα με το μη Γραμμικό Πρότυπο των Ηλεκτρονικών Φλοιών [1.5-1.10].

Επειδή οι συχνότητες δόνησης των ατόμων είναι περίπου τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερες από τις συχνότητες μεταπτώσης των ηλεκτρονίων, υποτίθεται ότι τα ηλεκτρόνια δεν κάνουν μεταπτώσεις λόγω της κίνησης των ατόμων, αλλά ακολουθούν την κίνηση των ατόμων έτσι ώστε να γίνεται στιγμιαία αναπροσαρμογή της ηλεκτρονικής κατανομής φορτίου. Η προσέγγιση αυτή λέγεται Αδιαβατική προσέγγιση ή προσέγγιση Born-Oppenheimer [1.1-1.4] και είναι καθοριστικής σημασίας γιατί η κίνηση των ατόμων του κρυστάλλου μπορεί να μελετηθεί ανεξάρτητα από την κίνηση των ηλεκτρονίων, όταν οι μετατοπίσεις των ατόμων είναι μικρές σε σχέση με τα μήκη των δεσμών. Τότε η ενέργεια που συνεισφέρουν τα ηλεκτρόνια στην ενέργεια του κρυστάλλου είναι πρακτικώς αμετάβλητη. Όταν δεν επιδρά κανένα εξωτερικό πεδίο πάνω στον κρύσταλλο, η ενέργεια λόγω της κίνησης των ατόμων [λιγότερο από 0.1 eV] δεν είναι αρκετή για να διεγείρει τα ηλεκτρόνια στους ημιαγωγούς και στους μονωτές που έχουν ενεργειακό χάσμα από 1 έως 3 eV περίπου. Με ορισμένες προϋποθέσεις, η Αδιαβατική προσέγγιση ισχύει ικανοποιητικά ακόμα και στα μέταλλα [1.2-1.4].

1.4 Δυναμικός Πίνακας-Ιδιοτιμές και Ιδιοδιανύσματα.

Στην αρμονική και αδιαβατική προσέγγιση, η Χαμιλτονιανή του κρυστάλλου παίρνει την μορφή:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\alpha} M_{\mathbf{k}\alpha} \dot{u}_{\mathbf{k}\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}\alpha \\ \mathbf{k}'\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') u_{\mathbf{k}\alpha} u_{\mathbf{k}'\beta} \quad (1.12)$$

Οι εξισώσεις κίνησης για τις μετατοπίσεις των ατόμων είναι:

$$M_{\mathbf{k}\alpha} \ddot{u}_{\mathbf{k}\alpha} = - \sum_{\mathbf{k}'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') u_{\mathbf{k}'\beta} \quad (1.13)$$

Δείχνεται [1.1-1.4] ότι λόγω της συμμετρίας μετατόπισης του κρυσταλλικού πλέγματος, οι μετατοπίσεις των ατόμων από τις θέσεις ισορροπίας, είναι της μορφής

$$u(\mathbf{k}) = u(\mathbf{k}) e^{-i\omega t + 2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}(\mathbf{k})} = [M_{\mathbf{k}}]^{-1/2} e(\mathbf{k}) e^{-i\omega t + 2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}(\mathbf{k})} \quad (1.14)$$

όπου \mathbf{k} είναι το κυματοδιάνυσμα.

Αντικαθιστώντας την σχέση (1.14) στην σχέση (1.13) βρίσκουμε ότι

$$\omega^2 e_a(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}', \beta} D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}\mathbf{k}'|\mathbf{k}) e_\beta(\mathbf{k}') \quad (1.15)$$

όπου $D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}\mathbf{k}'|\mathbf{k})$ είναι τα στοιχεία του δυναμικού πίνακα $\underline{D}(\mathbf{k})$ τα οποία ορίζονται από τη σχέση,

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \mathbf{k}'|\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{(M_{\mathbf{k}} M_{\mathbf{k}'})}} \sum_{\mathbf{l}'} \phi_{\alpha\beta}(0\mathbf{k}, \mathbf{l}'\mathbf{k}') e^{-2\pi i \mathbf{k}(\mathbf{x}(0\mathbf{k}) - \mathbf{x}(\mathbf{l}'\mathbf{k}'))} \quad (1.16)$$

Η επίλυση του συστήματος των $3r$ το πλήθος γραμμικών εξισώσεων της Σχέσης (1.15), δίνει τις ιδιοσυχνότητες και τα ιδιοδιανύσματα των τρόπων δόνησης του κρυστάλλου. Για να έχει λύση το σύστημα αυτό η ορίζουσα των συντελεστών των αγνώστων πρέπει να είναι μηδέν:

$$|D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}\mathbf{k}'|\mathbf{k}) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}| = 0 \quad (1.17)$$

Η σχέση (1.17) υπό μορφή πίνακα γράφεται

$$|\underline{D}(\mathbf{k}) - \omega^2 \underline{I}| = 0 \quad (1.18)$$

όπου \underline{I} ο πίνακας μονάδα, διαστάσεων $3r \times 3r$.

Οι ιδιοτιμές της εξίσωσης (1.18) είναι συνολικά $3r$ και εξαρτώνται από το κυματοδιάνυσμα, ήτοι είναι,

$$\omega^2 = \omega_j^2(\mathbf{k}), \quad j=1, 2, 3, \dots, 3r \quad (1.19)$$

Η Σχέση (1.19) είναι γνωστή σαν σχέση διασποράς.

Τα διανύσματα $e(\mathbf{k}j)$ με συνιστώσες $e_a(\mathbf{k})$ τα οποία είναι λύσεις των εξισώσεων (1.15), αντιστοιχούν ένα σε κάθε τιμή $\omega^2 = \omega_j^2(\mathbf{k})$, είναι τα ιδιοδιανύσματα του Δυναμικού πίνακα $\underline{D}(\mathbf{k})$ και αποτελούν τους φυσικούς τρόπους δόνησης του κρυστάλλου. Τα ιδιοδιανύσματα μπορούν να επιλεγούν [1.1-1.4] έτσι ώστε να ικανοποιούνται οι σχέσεις ορθογωνιότητας και πληρότητας του χώρου των $3r$ διαστάσεων,

$$\sum_{\mathbf{k}, \alpha} e_a^*(\mathbf{k}|\mathbf{k}j) e_a(\mathbf{k}|\mathbf{k}j') = \delta_{jj'} \quad (1.20)$$

$$\sum_j e_\beta^*(\mathbf{k}'|\mathbf{k}j) e_\alpha(\mathbf{k}|\mathbf{k}j) = \delta_{\alpha\beta} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \quad (1.21)$$

1.5 Η Κυκλική Οριακή Συνθήκη-Πεδίο τιμών του κυματοδιανύσματος

Σύμφωνα με την κυκλική οριακή συνθήκη που προτάθηκε από τους Born και von Karman, κάθε κρύσταλλος με άπειρες διαστάσεις μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από παραλληλεπίπεδα διαστάσεων $La_1 \times La_2 \times La_3$ τα οποία περιέχουν N το πλήθος κυψελίδες, $[N=L^3]$. Η τιμή του L είναι τέτοια ώστε οι διαστάσεις των παραλληλεπίπεδων συμπίπτουν με αυτές των πραγματικών κρυστάλλων. Οι μετατοπίσεις των ατόμων θεωρούνται, αξιωματικά, ότι είναι περιοδικές συναρτήσεις ως προς L , ήτοι

$$u(l\kappa) = u(l+L, \kappa). \quad (1.22)$$

Αντικαθιστώντας την σχέση (1.22) στην σχέση (1.14) προκύπτει ότι

$$e^{2\pi i k L a_1} = e^{2\pi i k L a_2} = e^{2\pi i k L a_3} = 1 \quad (1.23)$$

Η σχέση (1.23) ικανοποιείται αν θέσουμε,

$$\mathbf{k} = (h_1/L)\mathbf{b}_1 + (h_2/L)\mathbf{b}_2 + (h_3/L)\mathbf{b}_3 \quad (1.24)$$

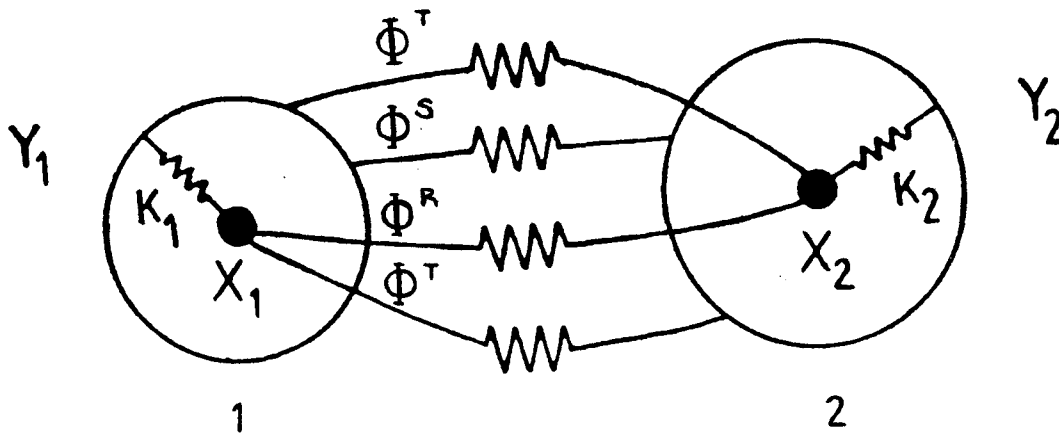
όπου h_1, h_2, h_3 , ακέραιοι και $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ τα διανύσματα στοιχειώδους μετατόπισης που ορίζουν την στοιχειώδη κυψελίδα του αντίστροφου πλέγματος. Από την σχέση (1.24) έπεται ότι για να βρίσκονται οι τιμές του κυματοδιανύσματος στην στοιχειώδη κυψελίδα του αντίστροφου πλέγματος, οι τιμές των ακέραιων h_1, h_2, h_3 πρέπει να είναι μεταξύ 1 και L . Άρα το πλήθος των διακριτών τιμών του \mathbf{k} είναι $N=L^3$.

Επιλέγοντας αυθαίρετα ένα δεσμό του αντίστροφου πλέγματος ως αρχή, φέρουμε τα διανύσματα προς τις πλησιέστερες θέσεις του αντίστροφου πλέγματος. Το πολύεδρο ελάχιστου όγκου που περικλείεται από τα μεσοκάθετα επίπεδα αυτών των διανυσμάτων λέγεται πρώτη ζώνη Brillouin, η οποία έχει τον ίδιο όγκο με την στοιχειώδη κυψελίδα του αντίστροφου πλέγματος και επιπλέον εμφανίζει τη συμμετρία της ομάδας συμμετρίας σημείου του κρυστάλλου. Οι τιμές του κυματοδιανύσματος μπορούν να περιορισθούν στην πρώτη ζώνη Brillouin αφού κάθε τιμή του \mathbf{k} έξω απ' αυτήν διαφέρει μόνο κατά ένα διάνυσμα μετατόπισης του αντίστροφου πλέγματος.

B) ΤΟ ΠΡΟΤΥΠΟ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΦΛΟΙΩΝ

1.6 Δυναμική Ενέργεια του κρυστάλλου.

Σύμφωνα με το πρότυπο των Ηλεκτρονικών Φλοιών [Shell Model] [1.2,1.4, 1.11-1.19] κάθε ιόν αναπαρίσταται με ένα ισότροπο χωρίς μάζα φορτισμένο σφαιρικό φλοιό, που αντιπροσωπεύει τα ηλεκτρόνια σθένους, ενώ στο κέντρο του ιόντος υπάρχει ο 'πυρήνας' που αντιπροσωπεύει τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια και τον πυρήνα του ιόντος [Σχήμα 1]. Ο 'πυρήνας' του κατιόντος [ιόν 1, Σχήμα 1] έχει φορτίο X_1 και συγκρατεί τον ηλεκτρονικό φλοιό που έχει φορτίο Y_1 μέσω ενός 'ελατηρίου' σταθεράς K_1 . Το συνολικό φορτίο του κατιόντος είναι $Z_1 = X_1 + Y_1$. Ομοίως ο 'πυρήνας' του ανιόντος [ιόν 2, Σχήμα 1] έχει φορτίο X_2 και συγκρατεί τον δικό του ηλεκτρονικό φλοιό που έχει φορτίο Y_2 , μέσω 'ελατηρίου' σταθεράς K_2 . Το συνολικό φορτίο του ανιόντος είναι $Z_2 = X_2 + Y_2$. Επειδή το άθροισμα του συνόλου των φορτίων Z_k των ιόντων της στοιχειώδους κυψελίδας είναι μηδέν [συνθήκη ηλεκτρικής ουδετερότητας], για τους διατομικούς κρυστάλλους συνεπάγεται ότι $Z = Z_1 = -Z_2$.



ΣΧΗΜΑ 1. Σχηματική αναπαράσταση των ιόντων και των μεταξύ τους δυνάμεων σύμφωνα με το πρότυπο των Ηλεκτρονικών Φλοιών.

Η πολωσιμότητα π_k και η παραμορφωσιμότητα d_k κάθε ιόντος k ορίζονται από τις σχέσεις [1.17,1.18]

$$\pi_k = \frac{Y_k^2}{(K_k + 4A_T)} \quad (1.25)$$

$$d_K = 4A_T / (K_K + 4A_T) \quad (1.26)$$

όπου A_T η ατομική σταθερά σύζευξης μεταξύ 'πυρήνων'-φλοιών των ατόμων της πρώτης γειτονίας.

Ο 'πυρήνας' και ο ηλεκτρονικός φλοιός κάθε ιόντος αλληλεπιδρά με τους 'πυρήνες' και τους φλοιούς των άλλων ιόντων με δυνάμεις μικρής και μεγάλης εμβέλειας. Η δυναμική ενέργεια Φ του κρυστάλλου μπορεί να γραφεί [1.15]

$$\Phi = \Phi^{SR} + \Phi^{LR} \quad (1.27)$$

όπου Φ^{SR}, Φ^{LR} είναι οι συνεισφορές στην ενέργεια από τις δυνάμεις μικρής και μεγάλης εμβέλειας αντίστοιχα. Στην αρμονική προσέγγιση, οι ποσότητες αυτές γράφονται με την μορφή σειράς Taylor [1.15] ως εξής:

$$\begin{aligned} \Phi^{SR} = & \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha\beta \\ \left\{ \begin{smallmatrix} \kappa\alpha \\ \kappa'\beta \end{smallmatrix} \right\}}} \Phi_{\alpha\beta}^R(\kappa, \kappa') u_a(\kappa) u_\beta(\kappa') + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha\beta \\ \left\{ \begin{smallmatrix} \kappa\alpha \\ \kappa'\beta \end{smallmatrix} \right\} \\ \kappa' \neq \kappa}} \Phi_{\alpha\beta}^T(\kappa, \kappa') u_a(\kappa) s_\beta(\kappa') \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha\beta \\ \left\{ \begin{smallmatrix} \kappa\alpha \\ \kappa'\beta \end{smallmatrix} \right\} \\ \kappa' \neq \kappa}} \Phi_{\alpha\beta}^T(\kappa, \kappa') s_a(\kappa) u_\beta(\kappa') \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha\beta \\ \left\{ \begin{smallmatrix} \kappa\alpha \\ \kappa'\beta \end{smallmatrix} \right\}}} \Phi_{\alpha\beta}^S(\kappa, \kappa') s_a(\kappa) s_\beta(\kappa') \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha\beta \\ \left\{ \begin{smallmatrix} \kappa\alpha \\ \kappa'\beta \end{smallmatrix} \right\}}} K_{\kappa\kappa'} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\beta} w_a(\kappa) w_\beta(\kappa') \end{aligned} \quad (1.28)$$

όπου $\Phi_{\alpha\beta}^R(\kappa, \kappa')$, $\Phi_{\alpha\beta}^T(\kappa, \kappa')$, $\Phi_{\alpha\beta}^S(\kappa, \kappa')$ είναι οι ατομικές σταθερές σύζευξης μικρής εμβέλειας δεύτερης τάξης μεταξύ:

- α) 'πυρήνων' - 'πυρήνων' (Φ^R)
- β) 'πυρήνων' - φλοιών (Φ^T)

και $s_a(lk)$ [$a=x,y,z$] είναι οι μετατοπίσεις των φλοιών απο τις θέσεις ισορροπίας, ενώ $w_a(lk)$ είναι οι μετατοπίσεις των φλοιών ως προς τους 'πυρήνες', ήτοι $w_a(lk)=u_a(lk)-s_a(lk)$. Οι αλληλεπιδράσεις πρώτης γειτονίας για τις τρεις περιπτώσεις φαίνονται στο Σχήμα 1.

Επίσης είναι:

$$\begin{aligned} \phi^{LR} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\kappa\alpha \\ l'\kappa',\beta}} & \left[X(\kappa)X(\kappa')\phi_{\alpha\beta}^c(l\kappa,l'\kappa')u_a(l\kappa)u_\beta(l'\kappa') \right. \\ & + X(\kappa)Y(\kappa')\phi_{\alpha\beta}^c(l\kappa,l'\kappa')u_a(l\kappa)s_\beta(l'\kappa') \\ & + Y(\kappa)X(\kappa')\phi_{\alpha\beta}^c(l\kappa,l'\kappa')s_\alpha(l\kappa)u_\beta(l'\kappa') \\ & \left. + Y(\kappa)Y(\kappa')\phi_{\alpha\beta}^c(l\kappa,l'\kappa')s_\alpha(l\kappa)s_\beta(l'\kappa') \right] \quad (1.29) \end{aligned}$$

Τα στοιχεία του πίνακα ϕ^c είναι οι συντελεστές των ατομικών σταθερών σύζευξης των δυνάμεων μεγάλης εμβέλειας οι οποίες εξαρτώνται μόνο απο την γεωμετρία του πλέγματος [1.2,1.15] και δίνονται απο τις σχέσεις

$$\phi_{\alpha\beta}^c(l\kappa,l'\kappa') = - \frac{\theta^2}{\theta u_a(l\kappa)\theta u_\beta(l'\kappa')} \left[\frac{1}{r} \right]_o \quad (l'\kappa' \neq l\kappa) \quad (1.30)$$

$$\phi_{\alpha\beta}^c(l\kappa,l\kappa) = - \sum_{\substack{l'\kappa' \\ (\neq l\kappa)}} \phi_{\alpha\beta}^c(l\kappa,l'\kappa') \quad (1.31)$$

όπου $r=[x(l'\kappa')-x(l\kappa)]+[u(l'\kappa')-u(l\kappa)]$

1.7 Δυνάμεις Μικρής Εμβέλειας.

Οι πίνακες των δυνάμεων μικρής εμβέλειας που περιγράφουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ 'πυρήνα'-'πυρήνα', 'πυρήνα'-φλοιού, ή φλοιού-φλοιού, συμβολίζονται με \underline{R} , \underline{S} , \underline{I} αντίστοιχα. Τα στοιχεία αυτών των πινάκων έχουν την μορφή

$$\Lambda_{\alpha\beta}(\kappa,\kappa'|k) = \sum_{l'} \phi_{\alpha\beta}^{\Lambda}(0\kappa,l'\kappa') e^{-2\pi i k(x(0\kappa)-x(l'\kappa'))} \quad (1.32)$$

όπου $\Lambda=\underline{R},\underline{S},\underline{I}$.

Στους κρυστάλλους με δομή σφαλερίτη, οι αλληλεπιδράσεις α) του κατιόντος και του ανιόντος που βρίσκονται στις πλεγματικές θέσεις (0,0,0) και $a(1/4, 1/4, 1/4)$ [α η σταθερά του πλέγματος] β) των κατιόντων που βρίσκονται στις θέσεις (0,0,0) και $a(1/2, 1/2, 0)$ γ) των ανιόντων στις θέσεις $a(1/4, 1/4, 1/4)$ και $a(3/4, 3/4, 1/4)$ είναι [1.14] αντίστοιχα,

$$\Phi^\Lambda(000, \frac{a}{4}(1,1,1)) = \begin{bmatrix} A_\Lambda & B_\Lambda & B_\Lambda \\ B_\Lambda & A_\Lambda & B_\Lambda \\ B_\Lambda & B_\Lambda & A_\Lambda \end{bmatrix} \quad (1.33)$$

$$\Phi^\Lambda(000, \frac{a}{2}(1,1,0)) = \begin{bmatrix} C_{\Lambda,1} & D_{\Lambda,1} & E_{\Lambda,1} \\ D_{\Lambda,1} & C_{\Lambda,1} & E_{\Lambda,1} \\ -E_{\Lambda,1} & -E_{\Lambda,1} & F_{\Lambda,1} \end{bmatrix} \quad (1.34)$$

$$\Phi^\Lambda(\frac{a}{4}(1,1,1), \frac{a}{4}(3,3,1)) = \begin{bmatrix} C_{\Lambda,2} & D_{\Lambda,2} & -E_{\Lambda,2} \\ D_{\Lambda,2} & C_{\Lambda,2} & -E_{\Lambda,2} \\ E_{\Lambda,2} & E_{\Lambda,2} & F_{\Lambda,2} \end{bmatrix} \quad (1.35)$$

όπου $\Lambda = R, S, T$.

Από τις σχέσεις (1.32)-(1.35), βρίσκεται ότι για αλληλεπιδράσεις μέχρι και την δεύτερη γειτονία, τα στοιχεία των πινάκων $\Delta = \underline{R}, \underline{S}, \underline{T}$ παίρνουν την μορφή [1.14]

$$\Lambda_{\alpha\alpha}(\kappa, \kappa | \mathbf{k}) = -4[A_\Lambda + C_{\Lambda, \kappa}(2 - c_{2\alpha}(c_{2\beta} + c_{2\gamma})) + F_{\Lambda, \kappa}(1 - c_{2\beta}c_{2\gamma})] \quad (1.36)$$

$$\Lambda_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa | \mathbf{k}) = -4[D_{\Lambda, \kappa}s_{2\alpha}s_{2\beta} + (-1)^{\kappa} i E_{\Lambda, \kappa}s_{2\gamma}(s_{2\alpha} - s_{2\beta})] \quad (1.37)$$

$$\Lambda_{\alpha\alpha}(\kappa, \kappa' | \mathbf{k}) = 4A_\Lambda [c_\alpha c_\beta c_\gamma - i s_\alpha s_\beta s_\gamma] \quad (1.38)$$

$$\Lambda_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa' | \mathbf{k}) = 4B_\Lambda [-s_\alpha s_\beta s_\gamma + i c_\alpha c_\beta c_\gamma] \quad (1.39)$$

όπου $c_\alpha = \cos(ak_\alpha/4)$, $c_{2\alpha} = \cos(ak_\alpha/2)$, $s_\alpha = \sin(ak_\alpha/4)$, $s_{2\alpha} = \sin(ak_\alpha/2)$

Αν οι παράμετροι για τα τρία είδη των αλληλεπιδράσεων μικρής εμβέλειας είναι διαφορετικές, έχουμε συνολικά 30 παραμέτρους, ο αριθμός τους όμως μειώνεται σε 9 αν υποθεθεί ότι οι παράμετροι συνδέονται μεταξύ τους με ορισμένες σχέσεις [1.17, 1.18].

1.8 Δυνάμεις Μεγάλης Εμβέλειας

Η διπολική ροπή που αναπτύσσεται σε κάθε πλεγματική θέση λόγω των μετατοπίσεων του 'πυρήνα' κ και του αντίστοιχου ηλεκτρονικού φλοιού από την θέση ισορροπίας στον τρόπο δόνησης \mathbf{kj} είναι,

$$\rho(\mathbf{l}\kappa|\mathbf{kj}) = \rho(\kappa|\mathbf{kj})e^{i[-\omega t + 2\pi\mathbf{k}\mathbf{x}(\mathbf{l}\kappa)]} \quad (1.40)$$

όπου,

$$\rho(\kappa|\mathbf{kj}) = Z_{\kappa}u(\kappa|\mathbf{kj}) + Y_{\kappa}w(\kappa|\mathbf{kj}) \quad (1.41)$$

και $u(\kappa|\mathbf{kj}) = \mathbf{e}(\kappa|\mathbf{kj})/\sqrt{M_{\kappa}}$. Το Μακροσκοπικό Πεδίο E [1.1-1.4] που αναπτύσσεται σε κάθε πλεγματική θέση είναι παράλληλο με το κυματοδιάνυσμα \mathbf{k} και το πλάτος του δίνεται από την σχέση,

$$E_{\alpha} = -\frac{4\pi}{V} \left[\frac{k_{\alpha}}{|\mathbf{k}|} \right] \sum_{\kappa} \sum_{\beta} \left[\frac{k_{\beta}}{|\mathbf{k}|} \right] \left[Y_{\kappa} w_{\beta}(\kappa|\mathbf{kj}) + Z_{\kappa} u_{\beta}(\kappa|\mathbf{kj}) \right] \quad (1.42)$$

Οι συντελεστές των δυνάμεων μεγάλης εμβέλειας $C_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'|\mathbf{k})$ ορίζονται από την σχέση,

$$C_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa'|\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{l}'} \phi_{\alpha\beta}^c(\mathbf{0}\kappa, \mathbf{l}'\kappa') e^{-2\pi i \mathbf{k}(\mathbf{x}(\mathbf{0}\kappa) - \mathbf{x}(\mathbf{l}'\kappa'))} \quad (1.43)$$

Λόγω της βραδείας σύγκλισης των ατομικών σταθερών σύζευξης μεγάλης εμβέλειας, αυτοί οι συντελεστές υπολογίζονται με την μέθοδο Ewald [1.1-1.4] με την οποία βρίσκεται ότι:

$$C_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa'|\mathbf{k}) = -\frac{4\pi}{V} \frac{k_{\alpha} k_{\beta}}{|\mathbf{k}|^2} + Q_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'|\mathbf{k}) \quad (1.44)$$

και

$$Q_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa'|\mathbf{k}) = \frac{4\pi}{V} \frac{k_{\alpha} k_{\beta}}{|\mathbf{k}|^2} \left[1 - e^{-\pi^2 |\mathbf{k}|^2 / R^2} \right] + R^3 \sum_{\mathbf{l}'} H_{\alpha\beta} (R(\mathbf{x}(\mathbf{l}'\kappa') - \mathbf{x}(\mathbf{0}\kappa))) e^{2\pi i \mathbf{k}(\mathbf{x}(\mathbf{l}'\kappa') - \mathbf{x}(\mathbf{0}\kappa))}$$

$$- \left[\frac{4\pi^3}{VR^2} \sum_{h(=0)} (y_a(h)+k_a)(y_\beta(h)+k_\beta) G(\pi^2 |y(h)+k|^2/R^2) e^{2\pi i y(h)(x(k')-x(k))} \right] \quad (1.45)$$

όπου $G(x) = \exp(-x)/x$ (1.46)

$$H(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{x} \int_x^\infty e^{-x'^2} dx', \quad H_{\alpha\beta}(x) = \frac{\theta^2}{\theta x_\alpha \theta x_\beta} H(|x|) \quad (1.47)$$

και $y(h) = h_1 b_1 + h_2 b_2 + h_3 b_3$ (1.48)

Όταν στον δεύτερο όρο της (1.45) είναι $x(l'k') = x(0k)$, τότε αντικαθιστούμε τον αντίστοιχο όρο της συνάρτησης $H_{\alpha\beta}(x)$ με τον όρο

$$H_{\alpha\beta}^0(x) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \delta_{\alpha\beta} \quad (1.49)$$

1.9 Εξισώσεις κίνησης-0 Δυναμικός Πίνακας

Σύμφωνα με την σχέση (1.13), οι εξισώσεις κίνησης των 'πυρήνων' είναι

$$M_{\kappa\alpha} \ddot{u}_\alpha(l\kappa) = - \sum_{l'k'\beta} \left[\Phi_{\alpha\beta}^R(l\kappa, l'k') u_\beta(l'k') + \Phi_{\alpha\beta}^T(l\kappa, l'k') s_\beta(l'k') + \chi_{\kappa\kappa'} \chi_{\kappa'} \Phi_{\alpha\beta}^C(l\kappa, l'k') u_\beta(l'k') + \chi_{\kappa\kappa'} \gamma_{\kappa'} \Phi_{\alpha\beta}^C(l\kappa, l'k') s_\beta(l'k') \right] \quad (1.50)$$

θέτοντας στην (1.50): $\chi_{\kappa} = Z_{\kappa} - \gamma_{\kappa}$, $w_\alpha(l\kappa) = u_\alpha(l\kappa) - s_\alpha(l\kappa)$,

$$w(l\kappa) = w(\kappa) e^{-i\omega t + 2\pi i k x(l\kappa)} \quad (1.51)$$

και λόγω των Σχέσεων (1.14), (1.32) και (1.43) βρίσκουμε ότι,

$$M_{\kappa} \omega^2 u_\alpha(\kappa) = \sum_{\kappa'\beta} \left[R_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa' | \mathbf{k}) u_\beta(\kappa') + T_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa' | \mathbf{k}) w_\beta(\kappa') - Z_{\kappa\kappa'} Z_{\kappa'} C_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa' | \mathbf{k}) u_\beta(\kappa') - Z_{\kappa\kappa'} \gamma_{\kappa'} C_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa' | \mathbf{k}) w_\beta(\kappa') \right] \quad (1.52)$$

Οι εξισώσεις κίνησης των ηλεκτρονικών φλοιών, των οποίων η μάζα λαμβάνεται ίση με μηδέν είναι:

$$\mathbf{0} = \sum_{\kappa'\beta} \left[T_{\beta\alpha}^*(\kappa, \kappa' | \mathbf{k}) u_{\beta}(\kappa') + S_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa' | \mathbf{k}) w_{\beta}(\kappa') + K_{\kappa} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\beta} w_{\beta}(\kappa') \right] - \left[Y_{\kappa} Z_{\kappa'} C_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa' | \mathbf{k}) u_{\beta}(\kappa') - Y_{\kappa} Y_{\kappa'} C_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa' | \mathbf{k}) w_{\beta}(\kappa') \right] \quad (1.53)$$

Υπο μορφή πινάκων, οι σχέσεις (1.52) και (1.53) γράφονται

$$\underline{M}\omega^2 \mathbf{u} = [\underline{R} - \underline{Z}\underline{C}\underline{Z}] \mathbf{u} + [\underline{I} - \underline{Z}\underline{C}\underline{Y}] \mathbf{w} \quad (1.54)$$

$$\mathbf{0} = [\underline{I}^+ - \underline{Y}\underline{C}\underline{Z}] \mathbf{u} + [\underline{S} + \underline{K} - \underline{Y}\underline{C}\underline{Y}] \mathbf{w} \quad (1.55)$$

Οι πίνακες \underline{M} , \underline{Z} , \underline{Y} , \underline{K} έχουν μη μηδενικά στοιχεία μόνο κατά μήκος της κύριας διαγωνίου και περιέχουν τις μάζες, τα ιοντικά φορτία, τα φορτία των ηλεκτρονικών φλοιών και τις σταθερές σύζευξης 'ελατηρίου' μεταξύ 'πυρήνων'-φλοιών αντίστοιχα. Τα στοιχεία αυτών των πινάκων δίνονται από τις σχέσεις:

$$M_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa') = M_{\kappa} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\beta} \quad (1.56)$$

$$Z_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa') = Z_{\kappa} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\beta} \quad (1.57)$$

$$Y_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa') = Y_{\kappa} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\beta} \quad (1.58)$$

$$K_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa') = K_{\kappa} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\beta} \quad (1.59)$$

Με την απαλοιφή των μετατοπίσεων των ηλεκτρονικών φλοιών από τις εξισώσεις κίνησης (1.54) και (1.55) βρίσκεται ο Δυναμικός Πίνακας για τις δονήσεις του κρυσταλλικού πλέγματος,

$$\underline{D} = \underline{M}^{-1/2} \underline{D}_0 \underline{M}^{-1/2} \quad (1.60)$$

όπου

$$\underline{D}_0 = [(\underline{R} - \underline{Z}\underline{C}\underline{Z}) + (\underline{I} - \underline{Z}\underline{C}\underline{Y})(\underline{S} + \underline{K} - \underline{Y}\underline{C}\underline{Y})^{-1}(\underline{I}^+ - \underline{Y}\underline{C}\underline{Z})] \quad (1.61)$$

και \underline{I}^+ ο προσηρτημένος του πίνακα \underline{I} .

Στο Πρότυπο των Ηλεκτρονικών Φλοιών οι υπό προσαρμογήν παράμετροι είναι συνολικά δεκατέσσερεις, ήτοι εννιά παράμετροι για τις δυνάμεις μικρής εμβέλειας, το φορτίο Z , και οι παράμετροι π_1, π_2, d_1, d_2 . Οι τιμές των παραμέτρων $\gamma_1, \gamma_2, \kappa_1, \kappa_2$ υπολογίζονται από τις σχέσεις (1.25), (1.26).

1.10 Το πρότυπο των Δυνάμεων Σθένους-Επικάλυψης των Ηλεκτρονικών Φλοιών.

Ο υπολογισμός των αλληλεπιδράσεων μικρής εμβέλειας από τις ατομικές σταθερές σύζευξης, οδηγεί αφ'ενός μεν στην σημαντική αύξηση του πλήθους των παραμέτρων και αφ'ετέρου σε αυθαίρετες υποθέσεις με σκοπό την μείωση του πλήθους αυτών των παραμέτρων. Σύμφωνα με το πρότυπο των Δυνάμεων Σθένους-Ηλεκτρονικών Φλοιών [Valence Shell Model-VSM] [1.10,1.21,1.24], για να υπολογισθούν οι δυνάμεις μικρής εμβέλειας πρέπει να ορισθεί το Δυναμικό του Πεδίου Δυνάμεων Σθένους [Valence Force Field] [1.16,1.22,1.23,1.24] που η μορφή του εξαρτάται από την ιοντικότητα του κρυστάλλου. Λαμβάνοντας υπό ψιν τις αλληλεπιδράσεις μέχρι και την δεύτερη γειτονία ατόμων, σύμφωνα με την πλέον πρόσφατη βελτίωση του πρότυπου των Δυνάμεων Σθένους-Επικάλυψης των Ηλεκτρονικών Φλοιών [1.24], το δυναμικό μπορεί να προσεγγισθεί με την εξής μορφή

$$\begin{aligned} \Phi^{SR} = & \frac{\lambda}{2} \sum_{1-2} \Delta r_{ij}^2 + \frac{k_{r1\theta}}{2} r_1 \sum_{2-1-2} \Delta \theta_{ijl} \Delta r_{ij} + \frac{k'_{r1\theta}}{2} r_1 \sum_{1-2-1} \Delta \theta_{jlk} \Delta r_{jl} \\ & + \frac{k_{r2\theta}}{2} r_2 \sum_{2-1-2} \Delta \theta_{ijl} \Delta r_{il} + \frac{k'_{r2\theta}}{2} r_2 \sum_{1-2-1} \Delta \theta_{jlk} \Delta r_{jk} \end{aligned} \quad (1.62)$$

Η παράμετρος λ είναι η σταθερά δύναμης μεταξύ ανιόντος-κατιόντος όταν μεταβάλλεται το μήκος του δεσμού [Σχήμα 2(α)]. Η παράμετρος $k_{r1\theta}$ είναι η σταθερά δύναμης μεταξύ των ιόντων 2-1-2 (ανιόν-κατιόν-ανιόν), όταν η απόσταση r_2 μεταξύ των ανιόντων 2-2 είναι σταθερή και μεταβάλλονται η γωνία θ_{212} και η απόσταση r_1 πρώτης γειτονίας [Σχήμα 2(β)]. Αντίστοιχα, η παράμετρος $k_{r2\theta}$ είναι η σταθερά δύναμης μεταξύ του ίδιου συνδυασμού ιόντων για την ταυτόχρονη μεταβολή της ίδιας γωνίας και της απόστασης των ανιόντων, όταν παραμένει σταθερή η απόσταση πρώτης γειτονίας. Τις αντίστοιχες σταθερές δύναμης περιγράφουν και οι παράμετροι $k'_{r1\theta}, k'_{r2\theta}$ για τον συνδυασμό μεταξύ των ιόντων 1-2-1 (κατιόν-ανιόν-κατιόν).

Τα στοιχεία των πινάκων των ατομικών σταθερών σύζευξης μεταξύ 'πυρήνων' - 'πυρήνων' στους κρυστάλλους με δομή σφαλερίτη, εκφράζονται συναρτήσε

των παραμέτρων $\lambda, k_{r1\theta}, k_{r2\theta}, k'_{r1\theta}, k'_{r2\theta}$ του Πεδίου Δυνάμεων Σθένους και δίνονται απο τις σχέσεις:

$$A = \frac{1}{3} \left[-\lambda + 2\sqrt{2} \left[k_{r1\theta} + k'_{r1\theta} \right] \right] \quad (1.63)$$

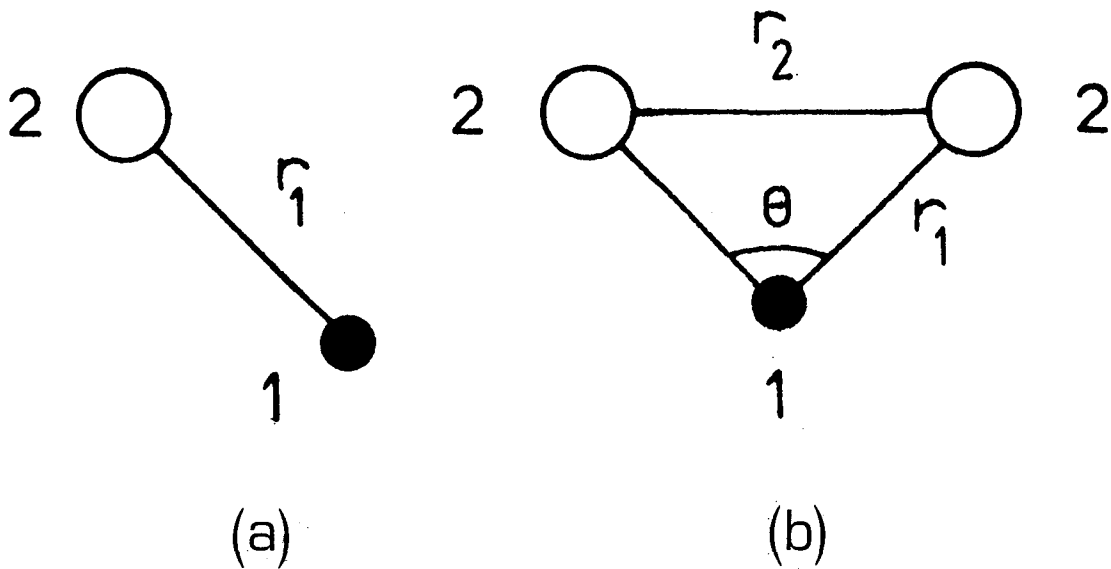
$$B = \frac{1}{3} \left[-\lambda + \frac{\sqrt{2}}{2} \left[k_{r1\theta} + k'_{r1\theta} \right] + 4\sqrt{2} \left[k_{r2\theta} + k'_{r2\theta} \right] \right] \quad (1.64)$$

$$C_1 = -\frac{\sqrt{2}}{6} \left[k_{r2\theta} + 2k'_{r2\theta} \right] \quad C_2 = -\frac{\sqrt{2}}{6} \left[k_{r1\theta} + 2k_{r2\theta} \right] \quad (1.65)$$

$$D_1 = C_1 \quad D_2 = C_2 \quad (1.66)$$

$$E_1 = -\frac{\sqrt{2}}{12} \left[k'_{r1\theta} + 4k'_{r2\theta} \right] \quad E_2 = -\frac{\sqrt{2}}{12} \left[k_{r1\theta} + 4k_{r2\theta} \right] \quad (1.67)$$

$$F_1 = -\frac{\sqrt{2}}{3} k'_{r1\theta} \quad F_2 = -\frac{\sqrt{2}}{3} k_{r1\theta} \quad (1.68)$$



ΣΧΗΜΑ 2. Σχηματική αναπαράσταση των ατόμων στην δομή του σφαιλερίτη για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων.

Στο Πρότυπο Δυνάμεων Σθένους-Επικάλυψης Ηλεκτρονικών Φλοιών οι ατομικές σταθερές σύζευξης μεταξύ 'πυρήνα'-φλοιού κατιόντος και ανιόντος υποτίθενται ότι είναι ίσες με τις σταθερές σύζευξης μεταξύ 'πυρήνα'-'πυρήνα' και φλοιού-φλοιού των ίδιων ιόντων. Ομοίως, υποτίθενται ίσες μεταξύ τους και οι ατομικές σταθερές σύζευξης 'πυρήνα'-'πυρήνα', 'πυρήνα'-φλοιού και φλοιού-φλοιού των κατιόντων και αντίστοιχα των ανιόντων δεύτερης γειτονίας. Δηλαδή υποτίθεται ότι

$$\Phi_{\alpha\beta}^R(1\kappa, 1'\kappa') = \Phi_{\alpha\beta}^S(1\kappa, 1'\kappa') = \Phi_{\alpha\beta}^T(1\kappa, 1'\kappa') \quad (1.69)$$

και συνεπώς ισχύει

$$\underline{R} = \underline{S} = \underline{I} \quad (1.70)$$

Αυτή η προσέγγιση ισοδυναμεί με την υπόθεση ότι οι δυνάμεις μικρής εμβέλειας διαδίδονται αναλλοίωτες μέσω των φλοιών.

Στο πρότυπο Δυνάμεων Σθένους-Ηλεκτρονικών Φλοιών, οι υπό προσαρμογήν παράμετροι είναι συνολικά δέκα, ήτοι το φορτίο Z , τα φορτία των ηλεκτρονικών φλοιών Y_1, Y_2 , οι σταθερές σύζευξης 'πυρήνων'-φλοιών K_1, K_2 και οι πέντε παράμετροι $\lambda, k_{r1\theta}, k_{r2\theta}, k'_{r1\theta}, k'_{r2\theta}$ του Πεδίου Δυνάμεων Σθένους.

Από την αναζήτηση τιμών των παραμέτρων που θα ικανοποιούσαν καλλίτερα τα πειραματικά δεδομένα, βρέθηκε ότι το πρότυπο αυτό έχει την δυνατότητα να δώσει δύο διαφορετικές κατηγορίες ελαχίστων: Στην μία κατηγορία τα φορτία των φλοιών του κατιόντος και του ανιόντος έχουν, όπως αναμένεται, αρνητικά φορτία, ενώ στην άλλη κατηγορία το φορτίο του φλοιού του κατιόντος είναι πάντοτε θετικό. Παρότι, κατ' αρχήν, φαίνεται ότι τέτοιες τιμές στερούνται φυσικής σημασίας, εκ των υστέρων δόθηκε η εξήγηση ότι αφού τα κατιόντα έχουν κατά κανόνα μικρότερη ιοντική ακτίνα από τα ανιόντα, όταν το φορτίο του φλοιού του κατιόντος είναι θετικό, περιγράφεται καλλίτερα η ανακατανομή του φορτίου στις περιοχές επικάλυψης των ηλεκτρονικών νεφών μεταξύ κατιόντος και ανιόντος [1.19, 1.20]. Το πρότυπο των Δυνάμεων Σθένους-Ηλεκτρονικών Φλοιών στο οποίο το φορτίο του φλοιού του κατιόντος είναι θετικό, ονομάζεται πρότυπο των Δυνάμεων Σθένους-Επικάλυψης των Ηλεκτρονικών Φλοιών [Valence Overlap Shell Model-VOSM] [1.10, 1.20, 1.21, 1.24]. Σύμφωνα με αυτό το πρότυπο, το συνολικό φορτίο κάθε ιόντος στους III-V διατομικούς κρυστάλλους, λαμβάνεται σχεδόν ίσο με $2|e|$ [1.10, 1.21].

Με αυτές τις προσεγγίσεις το πρότυπο των Δυνάμεων Σθένους-Επικάλυψης των Ηλεκτρονικών Φλοιών έδωσε πολύ καλή περιγραφή των φασμάτων σκέδασης Raman δεύτερης τάξης από φωνόνια των III-V κρυστάλλων GaP [1.10], ZnS, ZnTe [1.25]. Αντίθετα, το πρότυπο των Ηλεκτρονικών Φλοιών δεν μπορεί να δώσει ικανοποιητική περιγραφή των ίδιων φασμάτων, παρότι στους III-V κρυστάλλους δίνει πάντοτε συνολικά καλλίτερη περιγραφή των συχνοτήτων των φωνονίων σε σχέση με τις αντίστοιχες πειραματικές συχνότητες, λόγω του μεγαλύτερου αριθμού παραμέτρων.

Γ) ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΘΕΩΡΙΑ ΟΜΑΔΩΝ

Ομάδα σημείου του κυματοδιανύσματος λέγεται η ομάδα η οποία αποτελείται από τα στοιχεία της ομάδος συμμετρίας σημείου του κρυστάλλου που αφήνουν αναλλοίωτο το κυματοδιάνυσμα \mathbf{k} ή το μεταβάλλουν κατά ένα διάνυσμα του αντίστροφου πλέγματος. Η ομάδα σημείου του κυματοδιανύσματος συμβολίζεται με $G_0(\mathbf{k})$.

Σε κάθε στοιχείο R της ομάδος $G_0(\mathbf{k})$ αντιστοιχεί, με αντιστοιχία ένα προς ένα, ένας πίνακας $\underline{I}(\mathbf{k}, R)$ [1.26, 1.27] διαστάσεων $3r \times 3r$, [r το πλήθος των ατόμων στην στοιχειώδη κυψελίδα], του οποίου τα στοιχεία ορίζονται ως εξής

$$T_{\alpha\beta}(\mathbf{k}\mathbf{k}' | \mathbf{k}, R) = R_{\alpha\beta} \delta(\mathbf{k}, F_0(\mathbf{k}', R)) \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{x}(\mathbf{k}) - R\mathbf{x}(\mathbf{k}'))] \quad (1.71)$$

Ο παράγων $\delta(\mathbf{k}, F_0(\mathbf{k}', R))$ είναι ίσος με 1 αν το άτομο \mathbf{k}' μέσω της διεργασίας R συμπίπτει με το άτομο \mathbf{k} , διαφορετικά είναι ίσος με 0. Οι πίνακες \underline{R} συνιστούν παράσταση της ομάδος $G_0(\mathbf{k})$ στον χώρο των τριών διαστάσεων. Το σύνολο των πινάκων $\underline{I}(\mathbf{k}, R)$ συνιστούν πολλαπλάσια παράσταση διαστάσεων $3r$ της ομάδος $G_0(\mathbf{k})$ [1.26, 1.27]. Το ίχνος του πίνακα $\underline{I}(\mathbf{k}, R)$ συμβολίζεται με $\chi(\mathbf{k}, R)$.

Το πλήθος των τρόπων δόνησης ενός κρυστάλλου οι οποίοι για κυματοδιάνυσμα \mathbf{k} ανήκουν στην μη αναγόμενη παράσταση s , βρίσκεται [1.26, 1.27] από την σχέση

$$c_s = \frac{1}{h} \sum_R \chi(\mathbf{k}, R) \chi^{(s)*}(\mathbf{k}, R) \quad (1.72)$$

όπου h είναι η τάξη της ομάδος $G_0(\mathbf{k})$ και $\chi^{(s)}(\mathbf{k}, R)$ είναι ο χαρακτήρας της διεργασίας R στην μη αναγόμενη παράσταση s .

Άστρο του κυματοδιανύσματος \mathbf{k} λέγεται το σύνολο των μη ισοδύναμων κυματοδιανυσμάτων που προκύπτουν από την επίδραση των διεργασιών συμμετρίας της ομάδος συμμετρίας σημείου στο κυματοδιάνυσμα \mathbf{k} . Όταν το άστρο του κυματοδιανύσματος περιέχει το κυματοδιάνυσμα $-\mathbf{k}$, εξετάζουμε αν εμφανίζονται εκφυλισμένοι τρόποι λόγω Συμμετρίας Αντιστροφής του Χρόνου [1.26, 1.27] με βάση το κριτήριο

$$\sum_R \chi^{(s)}(\mathbf{k}, R^2) = \begin{cases} h & \text{πρώτου τύπου} \\ -h & \text{δεύτερου τύπου} \\ 0 & \text{τρίτου τύπου} \end{cases} \quad (1.73)$$

όπου $\chi^{(s)}(\mathbf{k}, R^2)$ ο χαρακτήρας του πίνακα της διεργασίας R^2 στην μη αναγόμενη παράσταση s , όπου R τέτοιο ώστε: $R\mathbf{k} = -\mathbf{k}$. Η σχέση (1.73) ισχύει για σύμμορφες ομάδες. Όταν οι μη αναγόμενες παραστάσεις της $G_0(\mathbf{k})$ είναι πρώτου τύπου, δεν δημιουργούνται επιπλέον εκφυλισμένοι τρόποι. Όταν είναι δεύτερου τύπου εμφανίζονται εκφυλισμένοι τρόποι που ανήκουν σε ίδιες μη αναγόμενες παραστάσεις, και όταν είναι τρίτου τύπου εμφανίζονται εκφυλισμένοι τρόποι που ανήκουν σε διαφορετικές μη αναγόμενες παραστάσεις.

Δ) ΣΚΕΔΑΣΗ RAMAN - ΤΟ ΠΡΟΤΥΠΟ ΤΗΣ ΠΟΛΩΣΙΜΟΤΗΤΟΣ ΤΩΝ ΔΕΣΜΩΝ.

Η μη ελαστική σκέδαση του φωτός στην περιοχή της ορατής ακτινοβολίας από δονήσεις μορίων ή κρυστάλλων είναι γνωστή ως σκέδαση Raman. Η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με το στερεό γίνεται μέσω των ηλεκτρονίων και η επαγόμενη διπολική ροπή \mathbf{P} που αναπτύσσεται στο στερεό είναι,

$$\mathbf{P} = \underline{\alpha}\mathbf{E} \quad (1.74)$$

όπου $\underline{\alpha}$ ο ταυιστής δεύτερης τάξης της ηλεκτρονικής πολωσιμότητας του στερεού και \mathbf{E} το ηλεκτρικό πεδίο της ακτινοβολίας. Επειδή η ηλεκτρονική πολωσιμότητα εξαρτάται από τις ενδοατομικές αποστάσεις, οι δονήσεις των ατόμων έχουν ως αποτέλεσμα την μεταβολή της πολωσιμότητας. Με την προϋπόθεση ότι η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας δεν βρίσκεται κοντά στις συχνότητες των ηλεκτρονικών μεταπτώσεων και ότι είναι πολύ μεγαλύτερη από τις συχνότητες των τρόπων δόνησης, ο ταυιστής της πολωσιμότητας είναι συμμετρικός [1.1, 1.5, 1.29] και μπορεί να γραφεί υπό μορφή σειράς,

$$\alpha_{\alpha\beta} = \alpha_{\alpha\beta}^0 + \sum_{\mathbf{kj}} \alpha_{\alpha\beta}(\mathbf{kj}) A(\mathbf{kj}) + \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \\ j_1, j_2}} \alpha_{\alpha\beta}(\mathbf{k}_1 j_1, \mathbf{k}_2 j_2) A(\mathbf{k}_1 j_1) A(\mathbf{k}_2 j_2) + \dots \quad (1.75)$$

όπου $\alpha_{\alpha\beta}(\mathbf{kj})$ είναι η πρώτη παράγωγος της πολωσιμότητας ως προς τις κανονικές συντεταγμένες $A(\mathbf{kj})$, και $\alpha_{\alpha\beta}(\mathbf{k}_1 j_1, \mathbf{k}_2 j_2)$ είναι η δεύτερη παράγωγος της πολωσιμότητας ως προς τις κανονικές συντεταγμένες $A(\mathbf{k}_1 j_1), A(\mathbf{k}_2 j_2)$. Οι κανονικές συντεταγμένες $A(\mathbf{kj})$ [1.1, 1.4, 1.5, 1.29] συνδέονται με τις μετατοπίσεις των ατόμων μέσω της σχέσης,

$$u_{\alpha}(\mathbf{l}\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{kj}} \left[\frac{\hbar}{2NM_{\mathbf{k}}\omega_{\mathbf{j}}(\mathbf{k})} \right]^{1/2} e_{\alpha}(\mathbf{k}|\mathbf{kj}) e^{2\pi i \mathbf{k}\mathbf{x}(\mathbf{l})} A(\mathbf{kj}) \quad (1.76)$$

Επειδή η σκέδαση Raman πρώτης τάξης οφείλεται σε τρόπους δόνησης με πολύ μικρό κυματοδιάνυσμα, λαμβάνεται κατά προσέγγιση $\mathbf{k}=\mathbf{0}$.

Η ένταση της σκέδασης Raman ανά μονάδα στερεάς γωνίας [1.5,1.29] όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία με συχνότητα ω_0 σκεδάζεται κατά την διεύθυνση η , όπου η μοναδιαίο διάνυσμα, δίνεται από την σχέση

$$I = \frac{\omega_0^4}{2\pi c^3} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \eta_\alpha \eta_\beta I_{\alpha\beta\gamma\delta} E_\gamma E_\delta \quad (1.77)$$

Ο τανυστής τέταρτης τάξης $I_{\alpha\beta\gamma\delta}$ είναι η ενεργός διατομή σκέδασης Raman [1.5,1.29] και για το τμήμα Stokes του φάσματος δίνεται από την σχέση

$$I_{\alpha\beta\gamma\delta} = \sum_j a_{\alpha\beta}(\mathbf{0j}) a_{\gamma\delta}(\mathbf{0j}) \delta(\omega - \omega_j) [n(\omega_j) + 1] \quad (1.78)$$

όπου $n(\omega_j)$ είναι ο παράγων Bose-Einstein

$$n(\omega_j) = \frac{1}{\exp(\hbar \omega_j / k_B T) - 1} \quad (1.79)$$

Η συνάρτηση $\delta(\omega - \omega_j)$ προσεγγίζεται με την συνάρτηση [1.5]

$$\delta(\omega - \omega_j) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_j}{[(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2]} \quad (1.80)$$

όπου Γ_j είναι το μισό εύρος του τρόπου με συχνότητα ω_j στο μισό του ύψους της αντίστοιχης κορυφής.

Οι μεταβολές της ηλεκτρονικής πολωσιμότητας μπορούν να υπολογισθούν με το μη Γραμμικό Πρότυπο των Ηλεκτρονικών Φλοιών [1.5-1.10,1.29] ή με το Πρότυπο της Πολωσιμότητας των Δεσμών (Bond Polarizability Model) [1.30-1.37]. Σύμφωνα με το μη Γραμμικό Πρότυπο των Ηλεκτρονικών Φλοιών, οι μεταβολές της πολωσιμότητας οφείλονται στις μή αρμονικές αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας μεταξύ 'πυρήνων' - 'πυρήνων', 'πυρήνων' - φλοιών, η φλοιών - φλοιών και γι' αυτό τον λόγο υπολογίζονται οι αντίστοιχες ατομικές σταθερές σύζευξης τρίτης τάξης $\Phi_{\alpha\beta\gamma}(l_k, l'_k, l''_k)$. Στους διατομικούς κρυστάλλους με υψηλή συμμετρία, το πλήθος των διαφορετικών στοιχείων των ατομικών σταθερών σύζευξης τρίτης τάξης μειώνεται δραστικά με την χρήση των διεργασιών συμμετρίας του κρυστάλλου. Αντίθετα, σε κρυστάλλους με πολύ χαμηλή συμμετρία, το πλήθος των διαφορετικών στοιχείων των ίδιων ατομικών σταθερών σύζευξης είναι μεγάλο.

Σύμφωνα με το Πρότυπο της Πολωσιμότητας των Δεσμών, απαιτούνται τέσσερις παράμετροι για να καθορισθεί η συνεισφορά κάθε δεσμού στην πολωσιμότητα

και στην μεταβολή της πολωσιμότητας του κρυστάλλου. Οι παράμετροι αυτές είναι η πολωσιμότητα a_ρ , παράλληλα με τον άξονα του δεσμού, η πολωσιμότητα κάθετα στον άξονα του δεσμού a_ν , και οι παράγωγοι της κάθετης και παράλληλης πολωσιμότητας ως προς την μεταβολή του μήκους του δεσμού a'_{ρ} , a'_{ν} . Η ηλεκτρονική πολωσιμότητα του κρυστάλλου σύμφωνα με το αυτό το πρότυπο είναι [1.35, 1.36]

$$a_{\alpha\beta} = \sum_{\rho}^N [a_{\rho}]_{\alpha\beta} = \sum_{\rho}^N [(a_{\rho,\rho} - a_{\nu,\rho}) \cos(\rho\alpha)\cos(\rho\beta) + a_{\nu,\rho} \delta_{\alpha\beta}] \quad (1.81)$$

όπου $\rho\alpha, \rho\beta$ είναι οι γωνίες που σχηματίζει ο δεσμός ρ με τους άξονες $0\alpha, 0\beta$ αντίστοιχα [$0\alpha, 0\beta = 0x, 0y, 0z$] και N είναι το πλήθος των δεσμών στην στοιχειώδη κυψελίδα. Η μεταβολή της ηλεκτρονικής πολωσιμότητας ως προς τις κανονικές συντεταγμένες για τον τρόπο δόνησης με συχνότητα $\omega_j(\mathbf{0})$ είναι

$$a_{\alpha\beta}(\mathbf{0}j) = \left[\frac{\hbar}{2\omega_j(\mathbf{k})} \right]^{1/2} \bar{a}_{\alpha\beta}(\mathbf{0}j) \quad (1.82)$$

όπου $\bar{a}_{\alpha\beta}(\mathbf{0}j)$ δίνεται από την σχέση [1.36]

$$\begin{aligned} \bar{a}_{\alpha\beta}(\mathbf{0}j) &= \sum_{\rho} \frac{[\theta a_{\rho}]_{\alpha\beta}}{\theta x_{\kappa}} [u_x(\kappa|\mathbf{0}j) - u_x(\kappa'|\mathbf{0}j)] \\ &+ \sum_{\rho} \frac{[\theta a_{\rho}]_{\alpha\beta}}{\theta y_{\kappa}} [u_y(\kappa|\mathbf{0}j) - u_y(\kappa'|\mathbf{0}j)] \\ &+ \sum_{\rho} \frac{[\theta a_{\rho}]_{\alpha\beta}}{\theta z_{\kappa}} [u_z(\kappa|\mathbf{0}j) - u_z(\kappa'|\mathbf{0}j)] \end{aligned} \quad (1.83)$$

όπου ρ οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων $\kappa, \kappa', u_a(\kappa|\mathbf{0}j), u_a(\kappa'|\mathbf{0}j)$ [$a=x, y, z$] οι αντίστοιχες μετατοπίσεις των ατόμων στον τρόπο δόνησης με συχνότητα $\omega_j(\mathbf{0})$ και

$$\frac{\theta[a_{\rho}]_{\alpha\beta}}{\theta x_{\kappa}} = \frac{\theta[a_{\rho}]_{\alpha\beta}}{\theta R_{\rho}^{ij}} \frac{\theta R_{\rho}^{ij}}{\theta x_{\kappa}} + \frac{\theta[a_{\rho}]_{\alpha\beta}}{\theta \cos(\rho x)} \frac{\theta \cos(\rho x)}{\theta x_{\kappa}} + \frac{\theta[a_{\rho}]_{\alpha\beta}}{\theta \cos(\rho y)} \frac{\theta \cos(\rho y)}{\theta x_{\kappa}} \quad (1.84)$$

όπου R_{ρ}^{ij} το μήκος του δεσμού ρ μεταξύ των ατόμων i και j . Ανάλογες είναι οι σχέσεις ως προς y_{κ}, z_{κ} [1.35, 1.36]. Επίσης είναι

$$\frac{\theta R_{\rho}^{ij}}{\theta \beta_{\kappa}} = [\delta_{\kappa j} - \delta_{\kappa i}] \cos(\rho \beta) \quad (1.85)$$

$$\frac{\theta \cos(\rho \alpha)}{\theta \beta_{\kappa}} = [\delta_{\kappa j} - \delta_{\kappa i}] [\delta_{\alpha \beta} - \cos(\rho \alpha) \cos(\rho \beta)] [R_{\rho}^{ij}]^{-1} \quad (1.86)$$

οπου $i, j = \kappa, \kappa', \beta_{\kappa} = x_{\kappa}, y_{\kappa}, z_{\kappa}$ και

$$\frac{[\theta a_{\rho}]_{\alpha \beta}}{\theta R_{\rho}} = [a'_{p, \rho} - a'_{v, \rho}] [\cos(\rho \alpha) \cos(\rho \beta)] + a'_{v, \rho} \delta_{\alpha \beta} \quad (1.87)$$

$[\alpha, \beta = x, y, z]$

$$\frac{[\theta a_{\rho}]_{\alpha \beta}}{\theta \cos(\rho \alpha)} = [1 + \delta_{\alpha \beta}] [a_{p, \rho} - a_{v, \rho}] \cos(\rho \beta) \quad (1.88)$$

$$\frac{[\theta a_{\rho}]_{\alpha z}}{\theta \cos(\rho \alpha)} = [a_{p, \rho} - a_{v, \rho}] \left[\cos(\rho z) - \frac{\cos^2(\rho \alpha)}{\cos(\rho z)} \right] \quad (1.89)$$

$$\frac{[\theta a_{\rho}]_{\alpha z}}{\theta \cos(\rho \beta)} = -[a_{p, \rho} - a_{v, \rho}] \left[\frac{\cos(\rho \alpha) \cos(\rho \beta)}{\cos(\rho z)} \right] \quad (1.90)$$

$$\frac{[\theta a_{\rho}]_{zz}}{\theta \cos(\rho \alpha)} = -2[a_{p, \rho} - a_{v, \rho}] \cos(\rho \alpha) \quad (1.91)$$

$[\alpha, \beta = x, y]$

Από τις τιμές των παραμέτρων $a_{p, \rho}, a_{v, \rho}, a'_{p, \rho}, a'_{v, \rho}$ κάθε δεσμού υπολογίζεται η παράγωγος $a_{\alpha \beta}(\theta j)$ κάθε τρόπου δόνησης και τελικά η ενεργός διατομή σκέδασης $I_{\alpha \beta \gamma \delta}$ [Σχέση 1.77]. Στα επόμενα κεφάλαια, για να μελετήσουμε τα φάσματα σκέδασης Raman πρώτης τάξης, υπολογίζουμε την ενεργό διατομή σκέδασης, αφού η ένταση είναι ανάλογη αυτής.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ Ι

- 1.1) M.Born,K.Huang,'*Dynamical Theory of Crystal Lattices*',Oxford University Press,Oxford (1954).
- 1.2) A.A.Maradudin,E.W.Montroll,G.H.Weiss,I.P.Ipatova,'*Solid State Physics*',Supplement 3,eds. H.Ehrenreich,F.Seitz,D.Turnbull,Academic Press,New York and London (1971).
- 1.3) A.A.Maradudin,'*Dynamical Properties of Solids*', 1,eds.G.K. Horton and A.A.Maradudin,North Holland/American Elsevier, (1974).
- 1.4) G.Venkataraman,L.A.Feldkamp,V.C.Sahni,'*Dynamics of Perfect Crystals*',the MIT Press, Cambridge, Mass. (1975).
- 1.5) R.A.Cowley,Proc. Phys. Soc. 84,281 (1964).
- 1.6) A.D.Bruce,R.A.Cowley,J. Phys. C:Solid State 5,595 (1972).
- 1.7) A.D.Bruce,R.A.Cowley,Ind. Journal Pure Appl. Phys. 9,877 (1971).
- 1.8) A.D.Bruce,J. Phys. C:Solid State 5,2909 (1972).
- 1.9) M.Buchanan,R.Haberkorn,H.Bilz,J.Phys. C:Solid State 7,439 (1974).
- 1.10) K.Kunc,H.Bilz,Solid State Commun. 19,1027 (1976).
- 1.11) B.G.Dick,A.W.Overhauser,Phys. Rev. 112,90 (1958).
- 1.12) A.D.B.Woods,W.Cochran,B.N.Brockhouse, Phys. Rev. 119,980 (1960)
- 1.13) R.A.Cowley,Proc. Roy. Soc. Lond. A268,109 (1962).
- 1.14) R.A.Cowley,Proc. Roy. Soc. Lond. A268,121 (1962).
- 1.15) L.A.Feldkamp,J. Phys. Chem. Sol. 33,711 (1972).
- 1.16) L.A.Feldkamp,D.K.Steinman,N.Vagelatos,J.S.King,G.Venkataraman, J.Phys. Chem. Sol. 32,1573 (1971).
- 1.17) D.L.Price,J.M.Rowe,R.M.Nicklow, Phys. Rev. B3,1268 (1971).
- 1.18) K.Kunc,O.H.Nielsen,Comp. Phys. Comm. 17,413 (1979).
- 1.19) H.Bilz,D.Strauch,R.K.Wehner,'*Light and Matter ,Handbuch der Physik, XXV/2d*, Ed. L.Genzel, Springer Verlag, Berlin (1984).
- 1.20) H.Bilz,M.Buchanan,F.Fischer,R.Haberkorn,U.Schroder, Solid State Commun. 16,1023 (1975).
- 1.21) K.Kunc,H.Bilz,in *Proc. of the Conference on Neutron Scattering*, Gatlinburg, ed. R.M.Moon, Tennessee, USA, June 6-10 1976,
- 1.22) M.P.Musgrave,J.A.Pople,Proc. Roy. Soc. Lond. A268,474 (1962).
- 1.23) R.Martin,Phys. Rev. B1,4005 (1970).
- 1.24) G. Kanellis,W.Kress,H.Bilz,Phys. Rev. B33,8724 (1986).

- 1.25) R.L.Schmidt,K.Kunc, M.Cardona,H.Bilz,Phys. Rev. B20,3345 (1979).
- 1.26) A.A.Maradudin,S.H.Vosko,Rev.Mod.Phys. 40,1, (1968).
- 1.27) J.L.Warren,Rev.Mod.Phys. 40,38, (1968).
- 1.28) O.V.Kovalev,'*Irreducible Representations of the Space Groups*',Eds. Gordon and Breach Science Publishers,New York (1965).
- 1.29) R.A.Cowley,in '*The Raman Effect*',vol. 1, ed. A.Anderson,Marcel Dekker Inc.,New York (1971).
- 1.30) M.Wolkenstein,C.R.(Dokl.) Acad. Sci. URSS 30,791 (1941).
- 1.31) A.Maradudin,E.Burstein, Phys. Rev. 164,1081 (1967).
- 1.32) C.Flytzanis,J.Ducuing, Phys.Rev. 178,1218 (1969).
- 1.33) R.J.Bell,in '*Methods in Computational Physics*', 15, eds. B.Alder,S.Fernbach,M.Rotenberg, Academic Press,New York (1976).
- 1.34) S.Go,H.Bilz,M.Cardona,Phys. Rev. Lett. 34,580 (1974).
- 1.35) R.Tubino,L.Piseri,Phys. Rev. B11,5145 (1975).
- 1.36) S.Nakashima,H.Katahama,Y.Nakakura,A.Mitsuishi, Phys. Rev. B33,5721 (1986).
- 1.37) B.Jusserand,M.Cardona,in '*Light Scattering in Solids V*', 66, eds. M.Cardona and G.Guntherodt, Springer-Verlag,Berlin (1989).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΙΙΙ-V ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΤΟ ΠΡΟΤΥΠΟ ΤΩΝ ΔΥΝΑΜΕΩΝ ΣΘΕΝΟΥΣ-ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΦΛΟΙΩΝ

2.1 Στοιχεία Συμμετρίας.

Η Ομάδα Συμμετρίας Χώρου των ΙΙΙ-V κρυστάλλων, οι οποίοι έχουν δομή σφαλερίτη είναι η $T_d^2(F43m)$. Η μοναδιαία κυψελίδα [Σχήμα 3(a), συνεχείς γραμμές] ορίζεται από τα διανύσματα

$$\mathbf{a} = a\mathbf{i}, \quad \mathbf{b} = a\mathbf{j}, \quad \mathbf{c} = a\mathbf{k} \quad (2.1)$$

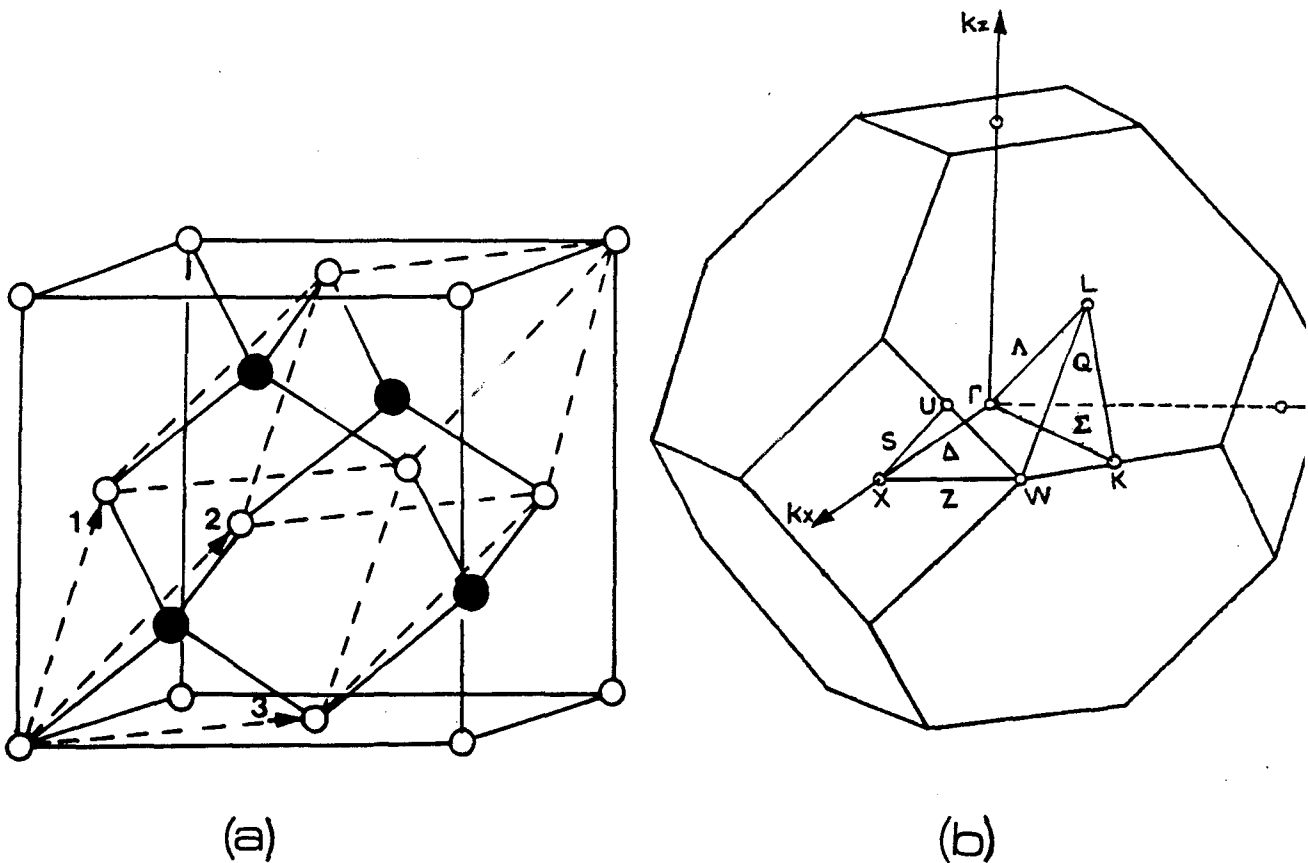
[a είναι η σταθερά του πλέγματος], και περιέχει συνολικά τέσσερα κατιόντα και τέσσερα ανιόντα. Η στοιχειώδης κυψελίδα [Σχήμα 3(a), διακεκομμένες γραμμές], ορίζεται από τα διανύσματα

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\mathbf{j}+\mathbf{k}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\mathbf{i}+\mathbf{k}), \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\mathbf{i}+\mathbf{j}) \quad (2.2)$$

και περιέχει συνολικά ένα κατιόν και ένα ανιόν. Στο Σχήμα 3(b) φαίνεται η πρώτη ζώνη Brillouin των κρυστάλλων με δομή σφαλερίτη. Στο ίδιο Σχήμα φαίνονται το σημείο $\Gamma=(0,0,0)$, οι διευθύνσεις υψηλότερης συμμετρίας καθώς και τα όρια των διευθύνσεων αυτών:

$$\begin{array}{ll} \Delta = (\xi, 0, 0), & X = (2\pi/a)(1, 0, 0) \\ \Lambda = (\xi, \xi, \xi), & L = (2\pi/a)(1/2, 1/2, 1/2) \\ \Sigma = (\xi, \xi, 0), & K = (2\pi/a)(3/4, 3/4, 0) \\ Z = (2\pi/a, \xi, 0), & W = (2\pi/a)(1, 1/2, 0) \\ S = (2\pi/a, \xi, \xi), & U = (2\pi/a)(1, 1/4, 1/4) \end{array}$$

Οι ομάδες σημείου του κυματοδιανύσματος $G_0(\mathbf{k})$ για τις διευθύνσεις $\Delta, \Lambda,$



ΣΧΗΜΑ 3. (a) Μοναδιαία κυψελίδα για την δομή του σφαλερίτη. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιπροσωπεύουν την στοιχειώδη κυψελίδα. (b) Η πρώτη ζώνη Brillouin της ίδιας δομής.

Σ, Z, S είναι οι $C_{2v}, C_{3v}, C_s, C_2, C_s$ αντίστοιχα. Στα σημεία X και W , οι ομάδες του κυματοδιανύσματος είναι οι D_{2d} και S_4 , ενώ στα σημεία L, K, U συμπίπτουν με τις αντίστοιχες ομάδες των διευθύνσεων Λ, Σ, S [2.1, 2.2]. Με βάση την σχέση (1.80) και τους χαρακτήρες των μη αναγόμενων παραστάσεων [1.28], βρίσκεται ότι η κατανομή των τρόπων δόνησης στις μη αναγόμενες παραστάσεις των αντίστοιχων ομάδων σημείου του κυματοδιανύσματος είναι,

Σημείο Γ : $2F_2$ ($2\Gamma_{15}$). Οι F_2 (Γ_{15}) είναι τριπλά εκφυλισμένοι τρόποι.

Σημείο X : $A_1 + B_2 + 2E$. Οι A_1, B_2 είναι διαμήκεις τρόποι, οι E είναι εγκάρσιοι διπλά εκφυλισμένοι.

Διεύθυνση Δ : $2A_1 + 2B_1 + 2B_2$. Οι A_1 είναι διαμήκεις ενώ οι B_1, B_2 είναι εγκάρσιοι τρόποι.

Διεύθυνση Λ : $2A_1 + 2E$. Οι A_1 είναι διαμήκεις και οι E εγκάρσιοι διπλά

εκφυλισμένοι τρόποι.

Διεύθυνση Σ : $4A' + 2A''$. Οι A' (Σ_1) είναι μικτοί τρόποι ενώ, οι A'' (Σ_2) είναι εγκάρσιοι τρόποι.

Ο συμβολισμός των μη αναγόμενων παραστάσεων των τρόπων δόνησης είναι ο φασματοσκοπικός συμβολισμός. Στις παρενθέσεις δίνεται ο συμβολισμός των ίδιων τρόπων κατά Bouchkaert-Smoluchowski-Wigner.

Για κυματοδιάνυσμα παράλληλο με την διεύθυνση $\Delta = (\xi, 0, 0)$, τα στοιχεία συμμετρίας της ομάδος T_d για τα οποία ισχύει $Rk = -k$ είναι οι άξονες στροφικοποπρισμού S_4, S_4^3 , και οι άξονες δευτέρας τάξης C_2^x, C_2^y [παράλληλοι με τους άξονες Ox, Oy αντίστοιχα]. Με βάση την σχέση (1.73) και τους χαρακτήρες των πινάκων των στοιχείων συμμετρίας R^2 στις μη αναγόμενες παραστάσεις A_1, B_1, B_2 [1.28], βρίσκουμε ότι οι B_1 και B_2 παραστάσεις της ομάδος $G_0(k) = C_{2v}$ είναι τρίτου τύπου λόγω της συμμετρίας αντιστροφής του χρόνου, επομένως οι B_1 και B_2 της διεύθυνσης Δ εμφανίζονται ανά δύο εκφυλισμένοι.

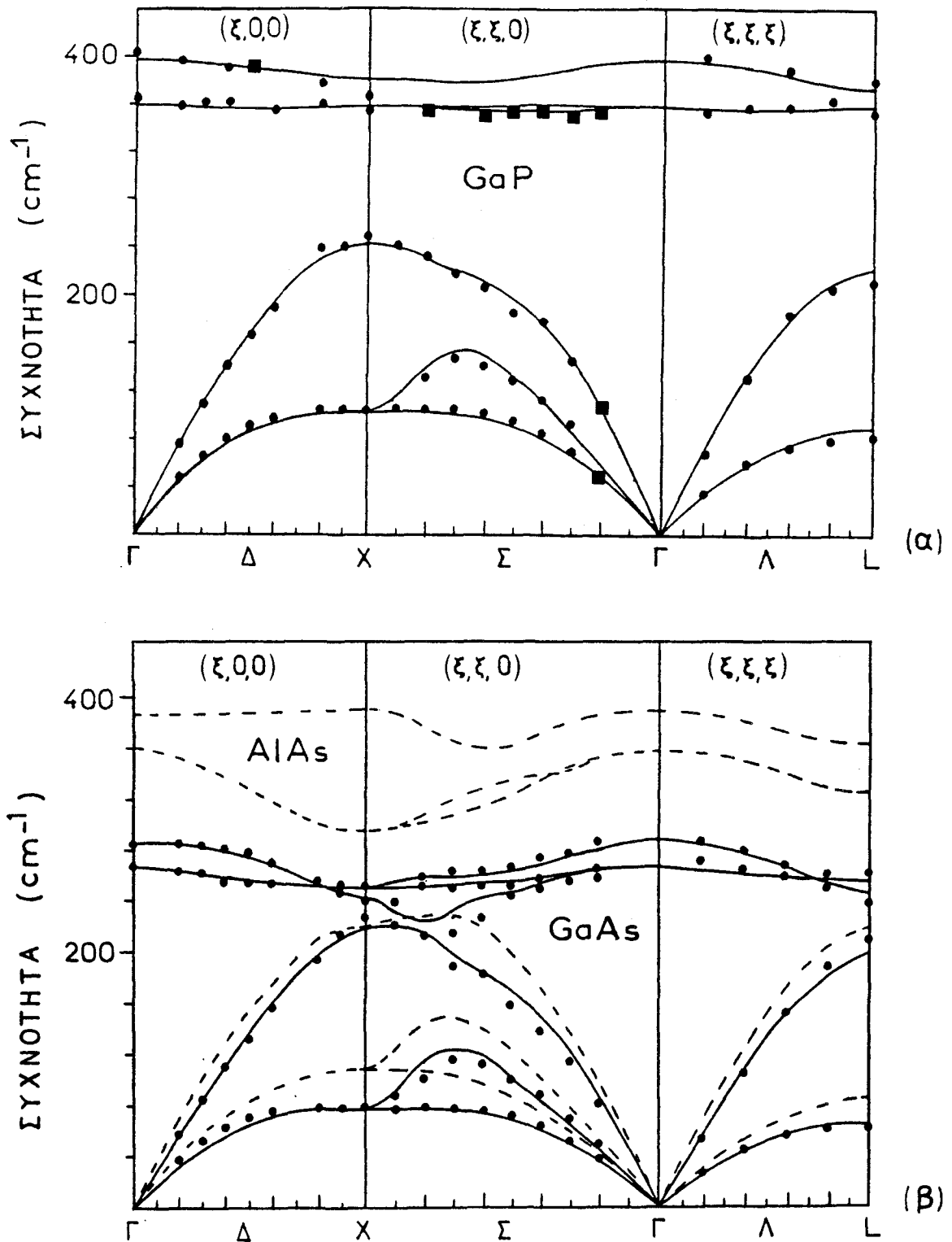
β) Προσαρμογή των τιμών των παραμέτρων-Καμπύλες διασποράς της συχνότητας.

Με το πρότυπο Δυνάμεων Σθένους-Επικάλυψης Ηλεκτρονικών Φλοιών στην τελευταία βελτιωμένη μορφή του [1.24] μελετήσαμε τους κρυστάλλους GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb. Για την εύρεση των άριστων τιμών προσαρμογής σε κάθε κρύσταλλο, αναζητούμε τα σύνολα παραμέτρων που ελαχιστοποιούν την συνάρτηση χ^2 με μορφή

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_i (\omega_i^{\text{πειρ}} - \omega_i^{\text{υπολ}})^2 \quad (2.3)$$

όπου N το πλήθος των πειραματικών σημείων.

Για όλους τους κρυστάλλους η προσαρμογή παραμέτρων έγινε με την ίδια μέθοδο και την ίδια λογική. Το φορτίο Z διατηρήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις σταθερό ίσο με $2|e|$, ενώ οι παράμετροι $\gamma_1, \gamma_2, K_1, K_2, \lambda, k_{r1\theta}, k_{r2\theta}, k'_{r1\theta}, k'_{r2\theta}$ μεταβάλλονταν χωρίς κανένα περιορισμό έτσι ώστε να βρεθεί το επιθυμητό σύνολο τιμών των παραμέτρων που αναπαράγει, κατ' αρχήν, όσο γίνεται καλλίτερα την πειραματική διασπορά των συχνοτήτων των τρόπων δόνησης κάθε κρυστάλλου. Λόγω του σημαντικού πλήθους παραμέτρων, ο χώρος των εννιά διαστάσεων ερευνηθήκε κατ' επανάληψη για την εύρεση περισσότερων από ένα σύνολο τιμών των παραμέτρων για κάθε κρύσταλλο. Τα σύνολα τιμών των παραμέτρων πρέπει να είναι τέτοια ώστε: α) Να δίνουν όσο το δυνατόν μικρότερη απόκλιση μετα-



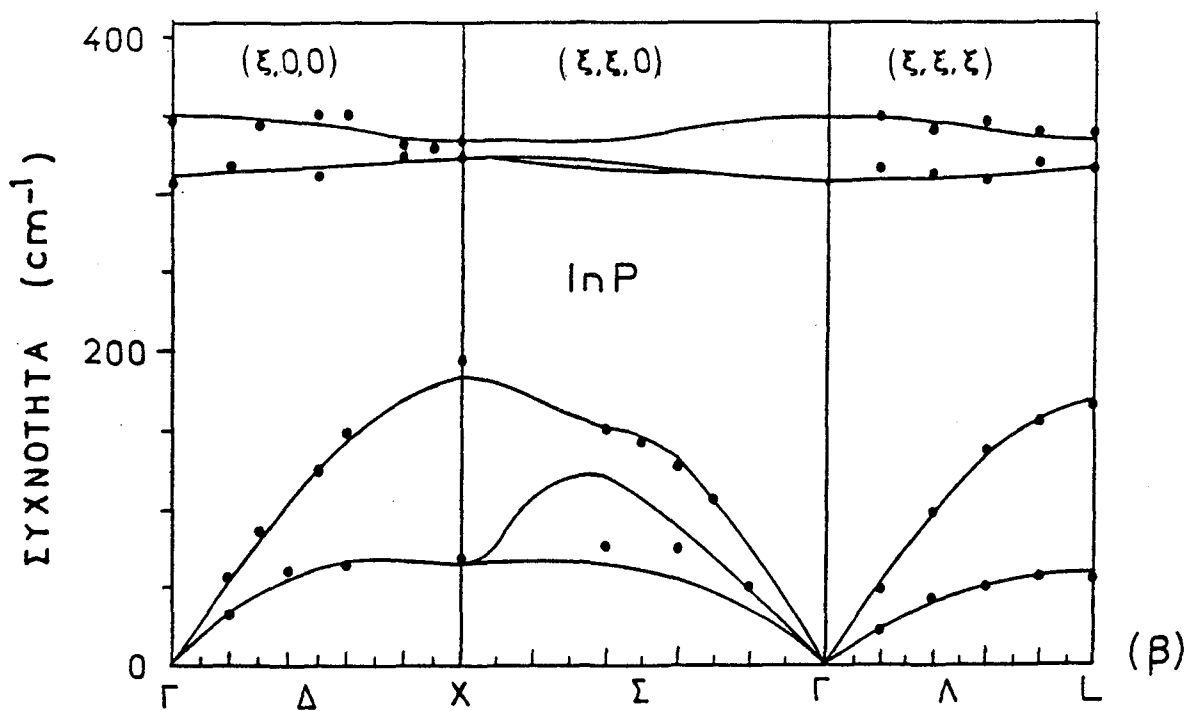
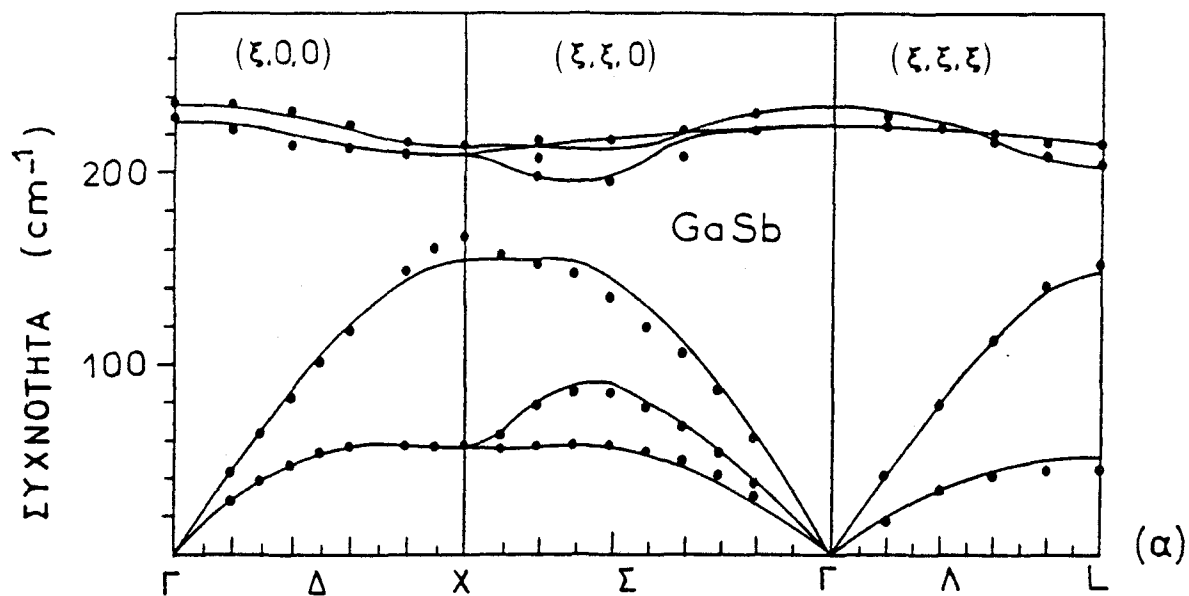
ΣΧΗΜΑ 4. Καμπύλες Διασποράς συχνοτήτων (α) για το GaP (β) το GaAs (συνεχείς γραμμές) και το AlAs (διακεκομμένες γραμμές) όπως υπολογίσθηκαν με το πρότυπο Δυνάμεων Σθένους-Επικάλυψης Ηλεκτρονικών Φλοιδών. Οι γεμάτοι κύκλοι και τετράγωνα είναι τα πειραματικά δεδομένα που μετρήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου: Για το GaP οι κύκλοι από τους Yarnell et al [2.3], τα τετράγωνα από τους Borcherdz et al [2.4] και για το GaAs από τους Dolling et al [2.5].

ξυ πειραματικών και υπολογιζόμενων συχνοτήτων. β) Τα σύνολα τιμών των παραμέτρων για τις ενώσεις GaP, GaAs, GaSb να μοιάζουν μεταξύ τους, και αντίστοιχα τα σύνολα τιμών των παραμέτρων των ενώσεων InP, InAs, InSb. γ) Η παράμετρος λ πρέπει να μικραίνει από το GaP προς το GaSb. Κατά τον ίδιο τρόπο πρέπει να μικραίνει από το InP προς το InSb. δ) Οι τιμές των παραμέτρων να μην είναι αντίθετες με τα φυσικά δεδομένα. Για παράδειγμα, δεν είναι αποδεκτά τα ελάχιστα στα οποία η σταθερά σύζευξης 'πυρήνα'-φλοιού του ανιόντος K_2 είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη σταθερά σύζευξης του κατιόντος, διότι αυτό θα είχε σαν αποτέλεσμα τα ανιόντα να είναι λιγότερο πολώσιμα από τα κατιόντα.

Με βάση τις προηγούμενες απαιτήσεις, οι άριστες τιμές προσαρμογής που επιλέχθηκαν και για τους έξι κρυστάλλους δίνονται στους πίνακες I και II. Στους ίδιους πίνακες δίνονται οι τιμές των ελαστικών σταθερών C_{11}, C_{12}, C_{44} που υπολογίσθηκαν για τα αντίστοιχα σύνολα παραμέτρων. Οι τιμές των ελαστικών σταθερών βρίσκονται σε ικανοποιητική συμφωνία με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές οι οποίες δίνονται σε παρένθεση. Οι καμπύλες διασποράς κατά τις διευθύνσεις $\Delta(\xi, 0, 0), L(\xi, \xi, \xi), \Sigma(\xi, \xi, 0)$ με τα αντίστοιχα πειραματικά σημεία φαίνονται στα σχήματα 4, 5, 6. Στο σχήμα 4β οι διακεκομμένες γραμμές αντιπροσωπεύουν τις καμπύλες διασποράς του AlAs όπως υπολογίσθηκαν με τις παραμέτρους του GaAs που δίνονται στον Πίνακα I.

Για κάθε σύνολο παραμέτρων υπολογίσαμε την μέση απόκλιση χ [Πίνακες I, II]. Τις αντίστοιχες αποκλίσεις σε παρένθεση στους ίδιους πίνακες τις υπολογίσαμε με τις άριστες τιμές προσαρμογής που βρέθηκαν με το αρχικό πρότυπο Δυνάμεων Σθένους-Επικάλυψης Ηλεκτρονικών Φλοιών [1.10, 1.32] με δέκα παραμέτρους, στα ίδια πειραματικά σημεία. Είναι σαφές ότι η διόρθωση των παραμέτρων του Πεδίου Δυνάμεων Σθένους [1.24] έχει ως αποτέλεσμα μια κάπως καλλίτερη αναπαραγωγή των πειραματικών τιμών των συχνοτήτων σε σχέση με το αρχικό πρότυπο όσον αφορά τις μέσες αποκλίσεις από τα πειραματικά δεδομένα. Η βελτίωση είναι σημαντική στο InP που η μέση απόκλιση για το σύνολο των παραμέτρων του αρχικού πρότυπου βρέθηκε ίση με 7.8 cm^{-1} ενώ σύμφωνα με το βελτιωμένο πρότυπο η μέση απόκλιση είναι 4 cm^{-1} .

Οι μέσες αποκλίσεις που βρίσκονται με το πρότυπο των Ηλεκτρονικών Φλοιών με δεκατέσσερεις παραμέτρους, είναι πάντοτε μικρότερες από το βελτιωμένο [ή το αρχικό] πρότυπο των Δυνάμεων Σθένους-Επικάλυψης των Ηλεκτρονικών Φλοιών. Η μέση απόκλιση που βρήκαμε για το GaAs, είναι περίπου τρεις φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη απόκλιση που δίνει το πρότυπο των Ηλεκτρονικών Φλοιών για την ίδια ένωση. Η διαφορά στις αποκλίσεις είναι μεγάλη διότι στην διαδικασία προσαρμογής με το πρότυπο των Ηλεκτρονικών Φλοιών, οι



ΣΧΗΜΑ 5. Καμπύλες Διασποράς συχνότητων για το GaSb (α) και το InP (β). Οι συνεχείς γραμμές υπολογίσθηκαν με το πρότυπο Δυνάμεων Σθένους-Επικάλυψης Ηλεκτρονικών Φλοιών, οι γεμάτοι κύκλοι είναι τα πειραματικά δεδομένα που μετρήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου: Για το GaSb από τους Farr et al [2.6], και για το InP από τους Borchers et al [2.7].

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι. Αριστες τιμές προσαρμογής για τους κρυστάλλους GaP, GaAs, GaSb. Οι παράμετροι Z, Y_1, Y_2 , είναι σε μονάδες e, ενώ οι υπόλοιπες σε 10^5 dyn/cm. Επίσης δίνονται: η μέση απόκλιση χ , η σταθερά του πλέγματος a (σε Angstrom) και οι ελαστικές σταθερές C_{11}, C_{12}, C_{44} (σε 10^{11} dyn/cm²) όπως υπολογίσθηκαν με το αντίστοιχο σύνολο παραμέτρων (σε παρένθεση δίνονται οι πειραματικές τιμές)

	GaP	GaAs	GaSb
Z	2.000	2.000	2.000
Y_1	6.167	6.234	4.277
Y_2	-1.818	-2.427	-3.502
K_1	17.643	16.903	15.111
K_2	5.442	5.152	4.448
λ	2.723	2.328	1.717
k_{r10}	0.422	0.427	0.171
k_{r20}	-0.119	-0.198	-0.052
k'_{r10}	-0.347	-0.364	-0.195
k'_{r20}	0.06	0.135	-0.003
a	5.45	5.65	6.09
χ	4.42(5.3 ^a)	4.62(4.7 ^a)	3.3(4.1 ^a)
C_{11}	15.7(14.3 ^b)	12.5(11.9 ^c)	8.3(8.8 ^d)
C_{12}	8.6(6.3 ^b)	7.4(5.4 ^c)	4.9(4.0 ^d)
C_{44}	5.8(7.3 ^b)	4.3(5.9 ^c)	3.6(4.3 ^d)

^a Μέσες αποκλίσεις για τους κρυστάλλους GaP, GaAs, GaSb που υπολογίσαμε με τις άριστες τιμές προσαρμογής οι οποίες βρέθηκαν με το αρχικό πρότυπο Δυνάμεων Σθένους-Επικάλυψης Ηλεκτρονικών Φλοιών [1.10].

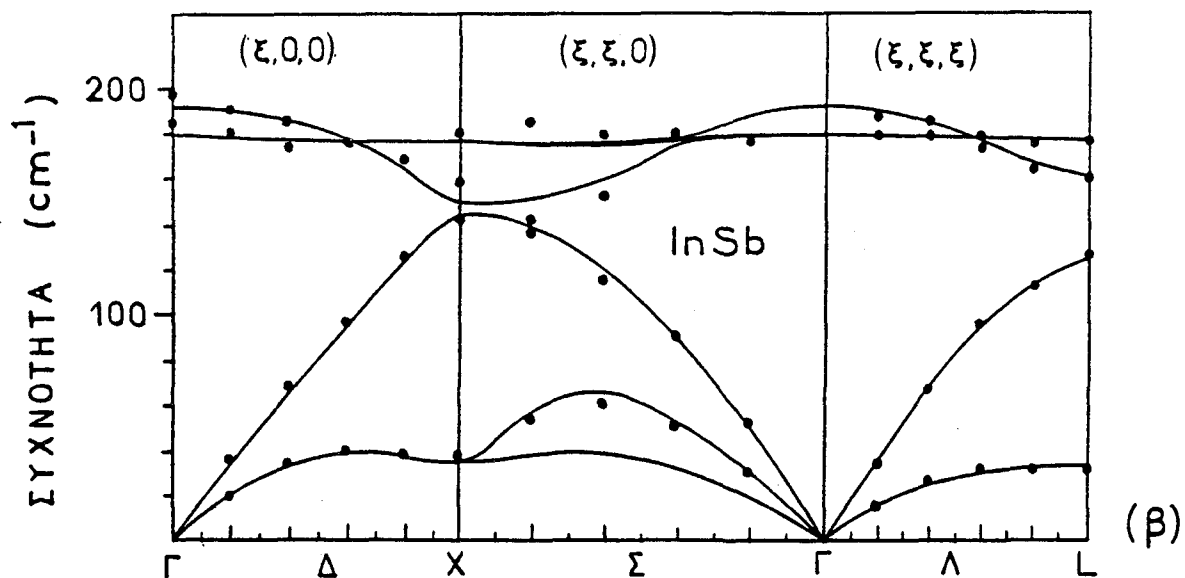
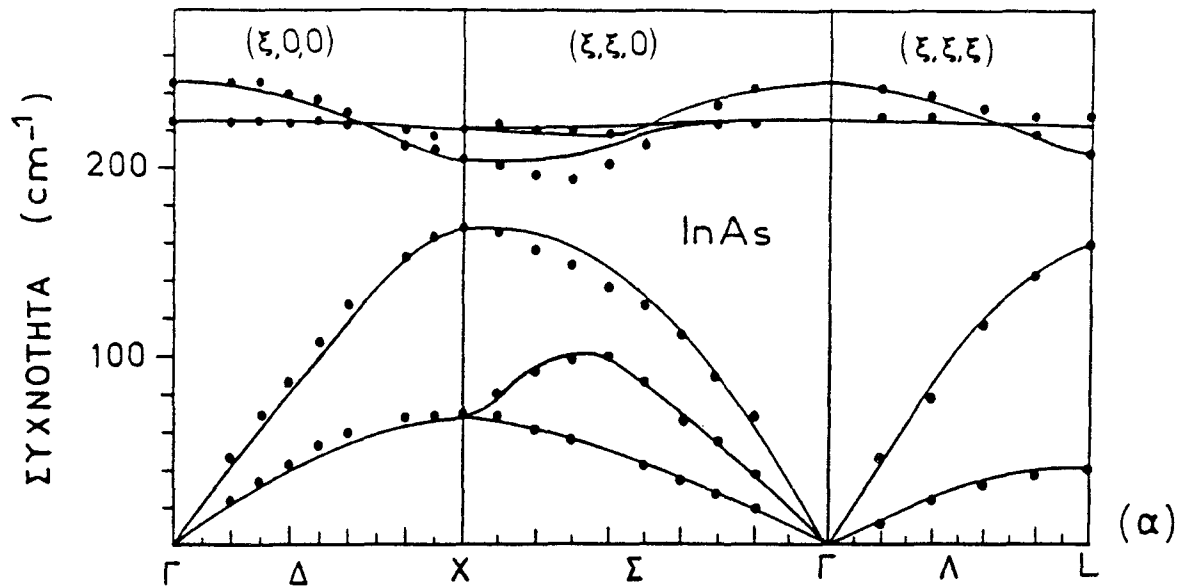
^b Αναφορά [2.10].

^c Αναφορά [2.11].

^d Αναφορά [2.12].

οι Dolling και Waugh [2.5], χρησιμοποίησαν μόνο τις διευθύνσεις υψηλής συμμετρίας $(\xi, 0, 0), (\xi, \xi, \xi)$ χωρίς να συμπεριλάβουν την διεύθυνση $(\xi, \xi, 0)$ στην οποία κατά κανόνα εμφανίζονται οι μεγαλύτερες αποκλίσεις μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών συχνοτήτων. Για το GaSb και InSb, οι αποκλίσεις με το βελτιωμένο πρότυπο Δυνάμεων Σθένους-Επικάλυψης των Ηλεκτρονικών Φλοιών είναι 3.3 cm^{-1} και 3.2 cm^{-1} αντίστοιχα, ενώ με το πρότυπο των Ηλεκτρονικών Φλοιών είναι 1.9 cm^{-1} [2.6] και 1.4 cm^{-1} [1.17] αντίστοιχα, δηλαδή οι μισές από εκείνες που δίνει το βελτιωμένο πρότυπο. Αυτή η διαφορά οφείλεται στις τέσσερεις επιπλέον παραμέτρους του πρότυπου των Ηλεκτρονικών Φλοιών.

Η όσο το δυνατόν καλλίτερη αναπαραγωγή των συχνοτήτων συνιστά μόνο την μία πλευρά του προβλήματος της εύρεσης των άριστων τιμών προσαρμογής, διότι



ΣΧΗΜΑ 6. Καμπύλες Διασποράς συχνοτήτων για το InAs(α) και το InSb(β). Οι συνεχείς γραμμές υπολογίσθηκαν με το πρότυπο Δυνάμεων Σθένους-Επικάλυψης Ηλεκτρονικών Φλοιών, οι γεμάτοι κύκλοι είναι τα πειραματικά δεδομένα που μετρήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου: Για το InAs από την N.S. Orlova [2.8], και για το InSb από τους D.L. Price et al [1.17].

ΠΙΝΑΚΑΣ II. Αριστες τιμές προσαρμογής για τους κρυστάλλους InP, InAs, InSb. Οι παράμετροι Z, Y_1, Y_2 είναι σε μονάδες e, ενώ οι υπόλοιπες σε 10^5 dyn/cm. Επίσης δίνονται η μέση απόκλιση χ , η σταθερά του πλέγματος a (σε Angstrom) και οι ελαστικές σταθερές C_{11}, C_{12}, C_{44} (σε 10^{11} dyn/cm²) όπως υπολογίσθηκαν με το αντίστοιχο σύνολο παραμέτρων (σε παρένθεση δίνονται οι πειραματικές τιμές)

	InP	InAs	InSb
Z	2.000	2.000	2.000
Y_1	5.513	4.930	3.435
Y_2	-1.819	-2.512	-3.742
K_1	20.602	13.790	8.879
K_2	3.998	4.829	5.004
λ	2.052	1.719	1.395
$k_{r1\theta}$	0.281	0.116	0.129
$k_{r2\theta}$	-0.117	-0.078	-0.043
$k'_{r1\theta}$	-0.361	-0.178	-0.152
$k'_{r2\theta}$	0.056	0.008	-0.014
a	5.87	6.05	6.48
χ	4.0(7.8 ^a)	4.1	3.2(4.0 ^a)
C_{11}	10.5(10.2 ^b)	7.5(8.4 ^c)	6.0(6.7 ^d)
C_{12}	6.4(5.7 ^b)	6.2(4.0 ^c)	4.2(3.7 ^d)
C_{44}	4.4(4.6 ^b)	2.2(4.0 ^c)	2.5(3.3 ^d)

^a Μέσες αποκλίσεις για τους κρυστάλλους InP και InSb που υπολογίσαμε με τις άριστες τιμές προσαρμογής οι οποίες βρέθηκαν με το αρχικό πρότυπο Δυνάμεων Σθένους-Επικάλυψης Ηλεκτρονικών Φλοιών [1.37].

^b Αναφορά [2.13].

^c Αναφορά [2.14].

^d Αναφορά [2.15].

γι' αυτές τις τιμές, κάθε Δυναμικό πρότυπο πρέπει ταυτόχρονα να δίνει και αξιόπιστα ιδιοδιανύσματα. Όπως έχει αποδειχθεί από τους K.Kunc και H.Bilz [1.10, 1.21, 1.25], μόνο το πρότυπο των Δυνάμεων Σθένους-Επικάλυψης Ηλεκτρονικών Φλοιών δίνει αξιόπιστα ιδιοδιανύσματα για τους κρυστάλλους με δομή σφαλερίτη, αφού έχει την δυνατότητα να περιγράψει αρκετά καλά τα φάσματα σκέδασης Raman δεύτερης τάξης από φωνόνια αυτών των κρυστάλλων. Αντίθετα, σχεδόν κανένα από τα σύνολα παραμέτρων-άριστων τιμών προσαρμογής του πρότυπου των Ηλεκτρονικών Φλοιών δεν μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά τα φάσματα αυτά [1.21].

ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ ΙΙ

- 2.1) K.Kunc, Ann.Phys. 8,319 (1973-1974).
- 2.2) H.Montgomery, Proc.Roy.Soc.Lond. A309,521 (1969).
- 2.3) J.L.Yarnell, J.L.Warren, R.G.Wenzel, P.J.Dean, in *Neutron Inelastic Scattering*, 1, IAEA, Vienna (1968).
- 2.4) P.H.Borcherds, K.Kunc, G.F.Alfrey, R.L.Hall, J.Phys.C:Solid State 12, 4699 (1979).
- 2.5) G.Dolling, J.L.T.Waugh, in *Lattice Dynamics*, Ed. R.F.Wallis, Pergamon Press, Oxford (1965).
- 2.6) M.K.Farr, J.G.Traylor, S.K.Sinha, Phys. Rev. B11,1587 (1975).
- 2.7) P.H.Borcherds, G.F.Alfrey, D.H.Saunderson, A.D.Woods, J. Phys. C: Sol. State 8,2022 (1975).
- 2.8) N.S.Orlova, Phys. Stat. Sol. b119,541 (1983).
- 2.9) P.H.Borcherds, K.Kunc, J. Phys. C:Solid State 11,4145 (1978).
- 2.10) R.Weil, W.O.Groves, J. Appl. Phys. 39,4049 (1968).
- 2.11) C.W.Garland, K.C.Park, J. Appl. Phys. 33,759 (1962).
- 2.12) T.B.Bateman, H.J.McSkimin, J.M.Wheelan, J. Appl. Phys. 30,544 (1959).
- 2.13) F.S.Hickernell, W.R.Cayton, J. Appl. Phys. 37,462 (1966).
- 2.14) D.Gerlich, J. Appl. Phys. 34,2915 (1963).
- 2.15) H.J.McSkimin, IRE Trans. Ultrasonic Eng. PGUE 5,25 (1957).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ

ΠΡΟΤΥΠΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΛΕΤΗΣ ΥΠΕΡΔΟΜΩΝ ΚΑΙ ΜΙΚΤΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ

A) Υπερδομές

Η πρώτη σημαντική προσπάθεια μελέτης των δονήσεων του πλέγματος των Υπερδομών (ΥΔ), έγινε από τους Barker et al το 1977 [3.1] οι οποίοι χρησιμοποίησαν το πρότυπο της Γραμμικής Αλυσίδας με αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας μεταξύ ατόμων πρώτης γειτονίας. Σύμφωνα με αυτό το πρότυπο τα πλεγματικά επίπεδα κάθετα στην διεύθυνση ανάπτυξης της ΥΔ απεικονίζονται σε αντίστοιχα άτομα πάνω σε μία ευθεία. Με αυτό το πρότυπο μελετήθηκαν οι τρόποι δόνησης των ΥΔ $(\text{GaAs})_n/(\text{AlAs})_n$ [$n=1,2,4$] που διαδίδονται παράλληλα με την διεύθυνση ανάπτυξης [001]. Επιπλέον με βάση τα ιδιοδιανύσματα του ίδιου προτύπου και σε συνδυασμό με το πρότυπο της Πολωσιμότητας των Δεσμών, έδωσαν μία πρώτη εκτίμηση της ισχύος Raman των διαμήκων τρόπων δόνησης αυτών των ΥΔ. Οι ίδιοι ερευνητές, Barker et al [3.1], είναι οι πρώτοι που παρατήρησαν ενεργό τρόπο στην σκέδαση Raman στην ακουστική περιοχή συχνοτήτων κοντά στα 200 cm^{-1} .

Επειδή το πρότυπο της Γραμμικής Αλυσίδας δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό των τρόπων δόνησης που διαδίδονται παράλληλα με τις ενδοεπιφάνειες της ΥΔ, οι Merlin et al το 1980 [3.2], χρησιμοποίησαν το πρότυπο του Διηλεκτρικού Συνεχούς Μέσου [3.3] για να εξηγήσουν την ανισοτροπία των εγκάρσιων οπτικών τρόπων δόνησης που παρατήρησαν στα φάσματα σκέδασης Raman των ΥΔ GaAs/AlAs.

Το ίδιο έτος, οι Colvard et al [3.4], χρησιμοποίησαν το πρότυπο του Συνεχούς Ελαστικού Μέσου για να υπολογίσουν τις συχνότητες των ενεργών τρόπων δόνησης στην ακουστική περιοχή συχνοτήτων τους οποίους παρατήρησαν στα φάσματα σκέδασης Raman των ίδιων ΥΔ κοντά σε συνθήκες συντονισμού [3.5]. Και στα δύο αυτά πρότυπα η ΥΔ εξομοιώνεται με ένα συνεχές μέσο αποτελούμενο από εναλλασόμενες στρώσεις δύο μέσων με διαφορετικές ελαστικές [η διη

ηλεκτρικές] ιδιότητες, χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η δομή του κρυστάλλου [3.2,3.5,3.6].

Τα παραπάνω πρότυπα, χρησιμοποιήθηκαν ευρύτατα λόγω της απλότητάς τους και εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται στην μελέτη των ΥΔ [3.6-3.18] και μπορούν να δώσουν μια κατ'αρχήν ικανοποιητική ποιοτική περιγραφή των συχνοτήτων, ιδιαίτερα το πρότυπο της Γραμμικής Αλυσίδας. Οι Zhu και Chao [3.14] οι οποίοι μελέτησαν τα φάσματα σκέδασης Raman από τους τρόπους δόνησης των Υπερδομών κραμάτων $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ χρησιμοποιώντας το πρότυπο της Γραμμικής Αλυσίδας κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι αυτό το πρότυπο δεν δίνει αξιόπιστα ιδιοδιανύσματα έτσι ώστε να αναπαραχθούν ικανοποιητικά τα φάσματα σκέδασης [3.14]. Το πρότυπο της Γραμμικής Αλυσίδας σε συνδυασμό με το πρότυπο του Διηλεκτρικού Συνεχούς Μέσου ή και την μέθοδο της Περιβάλλουσας Συνάρτησης [3.15-3.18], μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μελέτη των τρόπων δόνησης που διαδίδονται παράλληλα ή κάθετα με την διεύθυνση ανάπτυξης και στην μελέτη της ανισοτροπίας των τρόπων δόνησης στο κέντρο της πρώτης ζώνης Brillouin.

Η πρώτη σημαντική προσπάθεια προσαρμογής των τριδιάστατων προτύπων στην μελέτη της Δυναμικής του Πλέγματος των Υπερδομών έγινε από τους Yip και Chang το 1984 [3.19], οι οποίοι μελέτησαν τους τρόπους δόνησης των Υπερδομών GaAs/AlAs με το πρότυπο του Φορτίου των Δεσμών [Bond Charge Model] [3.20,3.21]. Δύο χρόνια αργότερα οι Richter και Strauch [3.22] χρησιμοποίησαν το Πρότυπο των Δυνάμεων Σθένους-Επικάλυψης Ηλεκτρονικών Φλοιών [1.10] για να μελετήσουν τις ίδιες ΥΔ. Οι Chu et al [3.23] πρότειναν μια προσεγγιστική μέθοδο υπολογισμού των δυνάμεων Coulomb στις ΥΔ. Λίγο πριν από την εργασία των Richter και Strauch, προτάθηκε μια καινούργια μέθοδος υπολογισμού του Δυναμικού Πίνακα της ΥΔ [3.24,3.25], σύμφωνα με την οποία οι αλληλεπιδράσεις των ιόντων στην ΥΔ μπορούν να υπολογισθούν από τις αλληλεπιδράσεις των αντίστοιχων καθαρών κρυστάλλων που συνιστούν την Υπερδομή με τη χρήση ενός μετασχηματισμού ομοιότητας. Η μέθοδος αυτή παρέχει την δυνατότητα να μελετηθούν Υπερδομές οποιασδήποτε περιοδικότητας και προσανατολισμού για οποιαδήποτε διεύθυνση διάδοσης των τρόπων δόνησης και χρησιμοποιήθηκε αρχικά στην μελέτη της διασποράς των τρόπων δόνησης κατά την διεύθυνση ανάπτυξης των ΥΔ 1×1 και 4×4 GaAs/AlAs [3.24,3.25], σε συνδυασμό με το πρότυπο των μη Παραμορφώσιμων Ιόντων [Rigid Ion Model] [1.1, 1.2]. Στην παρούσα εργασία θα χρησιμοποιήσουμε αυτή την μέθοδο σε συνδυασμό με το βελτιωμένο Πρότυπο Δυνάμεων Σθένους-Επικάλυψης των Ηλεκτρονικών Φλοιών και γι' αυτό θα την περιγράψουμε σε επόμενη παράγραφο, όπως αυτή προσαρμόζεται στην περίπτωση του Προτύπου των Ηλεκτρονικών Φλοιών.

B) Μικτοί Κρυσταλλοί

Οι μέθοδοι που έχουν κυρίως χρησιμοποιηθεί για την μελέτη των μικτών κρυστάλλων είναι:

1) Η προσέγγιση του Ιδεατού [η Μέσου] Κρυστάλλου [Virtual Crystal Approximation-VCA] [1.19,3.26-3.29,3.32]. Σύμφωνα με αυτή την προσέγγιση, στο διαταραγμένο υπόπλεγμα των ιόντων Β του μικτού κρυστάλλου $AB_{1-x}\Gamma_x$, δεν υπάρχουν πλέον άτομα Β και Γ αλλά οι πλεγματικές θέσεις είναι κατειλημμένες από τα ιδεατά άτομα με μάζα $(1-x)M_B+xM_\Gamma$. Το πρότυπο του Ιδεατού Κρυστάλλου μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον υπολογισμό των συχνοτήτων των μικτών κρυστάλλων με συμπεριφορά μόνο ενός τρόπου.

2) Η προσέγγιση του Σύμφωνου Δυναμικού [Coherent Potential Approximation-CPA] [1.19,3.26-3.28]. Σύμφωνα με αυτή την προσέγγιση, ο μικτός κρυστάλλος θεωρείται συνήθως σαν κρυστάλλος της ένωσης σε περίσσεια, το δυναμικό του οποίου έχει διαταραχθεί από την παρουσία νέων ατόμων με μικρή συγκέντρωση. Κατασκευάζεται μία συνάρτηση Green συσχέτισης των μετατοπίσεων των ατόμων από την θέση ισορροπίας, που θεωρείται ότι περιγράφει ένα μέσο (δραστικό) πεδίο στον κρυστάλλο, το οποίο επιδρά στα άτομα της ένωσης σε περίσσεια όταν αυτά έχουν μετατοπισθεί από την θέση ισορροπίας, των οποίων το περιβάλλον έχει διαταραχθεί από την παρουσία των νέων ατόμων. Με την προσέγγιση του Σύμφωνου Δυναμικού μπορούν να υπολογισθούν η πυκνότητα καταστάσεων των μικτών κρυστάλλων, η διηλεκτρική συνάρτηση, τα φάσματα ανακλαστικότητας και να προσεγγισθούν τα φάσματα σκέδασης Raman πρώτης τάξεως. Βασικό μειονέκτημα αυτής της προσέγγισης είναι ότι αντιμετωπίζεται το πρόβλημα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων χωρίς να λαμβάνονται υπόψη οι δυνάμεις μεγάλης εμβέλειας ούτε οι αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας δεύτερης γειτονίας μεταξύ των νέων ατόμων που εισέρχονται στο πλέγμα του αρχικού κρυστάλλου, με αποτέλεσμα την φτωχή συμφωνία μεταξύ των υπολογιζομένων και πειραματικών φασμάτων [ανακλαστικότητας η Raman]. Η ίδια συμφωνία είναι πολύ καλή στις πολύ μικρές η πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις μόνο όταν λαμβάνονται υπόψη οι δυνάμεις μεγάλης εμβέλειας. Ανάλογες δυνατότητες με την προσέγγιση του Σύμφωνου Δυναμικού έχει και η προσέγγιση του Μέσου Πίνακα T [Averaged T matrix Approximation-ATA] [1.19,3.26,3.27,3.31]. Η βασική διαφορά μεταξύ τους έγκειται στην έλλειψη αυτοσυνέπειας σε τμήμα υπολογισμών στην δεύτερη περίπτωση.

3) Το τροποποιημένο πρότυπο των τυχαία κατανεμημένων ατόμων με ίσες μετατοπίσεις [Modified Random Element Isodisplacement- MREI] [1.19,3.26-

3.29,3.33,3.34]. Σύμφωνα με το πρότυπο αυτό ο κρύσταλλος αναπαρίσταται με μία γραμμική αλλουσίδα όπου τα κατιόντα του ίδιου είδους κινούνται εν φάσει με το ίδιο πλάτος αλλά με διαφορά φάσεως π σε σχέση με τα ανιόντα,όσον αφορά τις δονήσεις για κυματοδιάνυσμα μηδέν. Δηλαδή τα άτομα κινούνται όπως ακριβώς κινούνται τα άτομα στους οπτικούς τρόπους δόνησης των δυαδικών ενώσεων AB και ΑΓ στο κέντρο της ζώνης Brillouin. Λόγω της απλότητας του αυτό το πρότυπο έχει χρησιμοποιηθεί ευρύτατα στον υπολογισμό των συχνοτήτων του εγκάρσιου και διαμήκη τρόπου δόνησης που ανήκουν στις περιοχές συχνοτήτων των κρυστάλλων AB και ΑΓ,ητοι σε μικτούς κρυστάλλους με συμπεριφορά δύο τρόπων.

4) Το πρότυπο της Μοναδιαίας Ψευδοκυψελίδος [Pseudo-unit cell model] [3.35],στο οποίο αποκαθίσταται η συμμετρία μετατόπισης του κρυστάλλου με την υπόθεση ότι ο μικτός κρύσταλλος μπορεί να περιγραφεί από μία κυψελίδα που περιέχει τα άτομα Α του μη διαταραγμένου υποπλέγματος,ενώ σε κάθε πλεγματική θέση του διαταραγμένου υποπλέγματος συνυπάρχουν τα άτομα Β και Γ αντίστοιχα τα οποία αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και με τα άτομα Α με δυνάμεις ανάλογες με την συγκέντρωση. Αυτή η προσέγγιση συνιστά μία μαθηματική υπεραπλούστευση του προβλήματος της Δυναμικής του Πλέγματος των Μικτών Κρυστάλλων παρότι μπορεί να υπολογίσει ικανοποιητικά τις συχνότητες των βασικών τρόπων δόνησης των μικτών κρυστάλλων.

5) Ένας άλλος τρόπος αποκατάστασης της συμμετρίας μετατόπισης του διαταραγμένου υποπλέγματος είναι η προσέγγιση του μικτού κρυστάλλου με την μέθοδο της Μεγάλης Κυψελίδος. Σύμφωνα με αυτή την μέθοδο υποτίθεται ότι ο μικτός κρύσταλλος μπορεί να περιγραφεί με μία κυψελίδα με αριθμό ατόμων πολλαπλάσιο του αριθμού των ατόμων της στοιχειώδους κυψελίδος των ενώσεων που συνιστούν τον μικτό κρύσταλλο. Σ'αυτή την κυψελίδα αντικαθίσταται τυχαία επιθυμητό πλήθος ενός ή δύο ειδών ιόντων από ιόντα άλλου είδους. Επιπλέον υποτίθεται ότι η ομοιοθετική επανάληψη αυτής της κυψελίδας στον χώρο αναπαράγει τον μικτό κρύσταλλο. Κατ'αυτό τον τρόπο ο μικτός κρύσταλλος μπορεί να μελετηθεί σαν οποιοδήποτε κρυσταλλικό στερεό με μεγάλη στοιχειώδη κυψελίδα. Αυτή η προσέγγιση χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά στην μελέτη των δονήσεων του άμορφου Si και Ge [3.36,3.37]. Και τα δύο υλικά μελετήθηκαν με κυψελίδες των 46 έως 92 ατόμων και τόσο οι συχνότητες όσο και τα φάσματα σκέδασης Raman από τα φωνόνια που υπολογίσθηκαν με αυτή την προσέγγιση, βρέθηκαν σε καλή συμφωνία σε σχέση με τα αντίστοιχα πειραματικά φασματα. Η ίδια προσέγγιση χρησιμοποιήθηκε στον υπολογισμό της πυκνότητας καταστασών του μικτού κρυστάλλου $K_{29}Rb_{71}$ που προσεγγίσθηκε με κυβική κυψελίδα 52 ατόμων [3.38] και πρόσφατα εφαρμόσθηκε με επιτυχία στον υπολογισμό των φα

σμάτων σκέδασης Raman από τους τρόπους δόνησης των πολυκρυσταλλικών υλικών $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Οι μικτοί κρύσταλλοι, σ' αυτή την περίπτωση προσεγγίσθηκαν με κυβική κυψελίδα 216 ατόμων [3.39].

Σ' αυτή την εργασία θα χρησιμοποιήσουμε την τελευταία μέθοδο σε συνδυασμό με την μέθοδο του μετασχηματισμού ομοιότητας [3.24,3.25] για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων στις ΥΔ και τους μικτούς κρυστάλλους.

Γ) Περιγραφή της μεθόδου υπολογισμού των αλληλεπιδράσεων σε Υπερδομές και Μικτούς Κρυστάλλους.

Εστω ότι οι κρύσταλλοι AB και CD ανήκουν στην ίδια κρυσταλλική δομή, έχουν σχεδόν ίσες σταθερές πλέγματος, και συνιστούν τον κρύσταλλο $A_p C_q B_r D_q$. Όταν ο κρύσταλλος $A_p C_q B_r D_q$ είναι Υπερδομή της αρχικής δομής, ορίζεται η στοιχειώδης κυψελίδα-υπερκυψελίδα, πολλαπλάσιου όγκου σε σχέση με την αρχική κυψελίδα. Όταν ο κρύσταλλος $A_p C_q B_r D_q$ είναι μικτός δεν μπορεί, κατ' αρχήν, να ορισθεί στοιχειώδης κυψελίδα λόγω της τυχαίας κατανομής των ατόμων στο πλέγμα του κρυστάλλου και πρέπει να μελετήσουμε τον κρύσταλλο στις πραγματικές του διαστάσεις. Επειδή όμως η περιγραφή του μικτού κρυστάλλου με την μέθοδο της Μεγάλης Κυψελίδας, όπως ήδη αναφέραμε, έχει δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα, θα υποθέσουμε ότι ο μικτός κρύσταλλος μπορεί να περιγραφεί από μία στοιχειώδη κυψελίδα με όγκο πολλαπλάσιο της αρχικής στην οποία τα άτομα των διαταραγμένων υποπλεγμάτων είναι τυχαία κατανομημένα.

Εστω a_1, a_2, a_3 τα διανύσματα που ορίζουν την στοιχειώδη κυψελίδα των κρυστάλλων AB και CD και a'_1, a'_2, a'_3 τα διανύσματα που ορίζουν την στοιχειώδη κυψελίδα του κρυστάλλου $A_p C_q B_r D_q$, η οποία έχει όγκο N_0 φορές μεγαλύτερο από τον όγκο της στοιχειώδους κυψελίδας των κρυστάλλων AB και CD. Τα διανύσματα στοιχειώδους μετατόπισης των δύο κρυσταλλικών πλεγμάτων συνδέονται μεταξύ τους [3.24] με την σχέση

$$\begin{bmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ a'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} N_{11} & N_{12} & N_{13} \\ N_{21} & N_{22} & N_{23} \\ N_{31} & N_{32} & N_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

και

$$N_0 = \det | \underline{N} | \quad (3.2)$$

Το πλήθος των ατόμων στην υπερκυψελίδα είναι N_0 μεγαλύτερο του πλήθους r των ατόμων της αρχικής στοιχειώδους κυψελίδας.

Οι θέσεις των ιόντων στην υπερκυψελίδα δίνονται από την σχέση

$$\mathbf{x}(L, \kappa, n) = L_1 \mathbf{a}'_1 + L_2 \mathbf{a}'_2 + L_3 \mathbf{a}'_3 + \mathbf{x}(\kappa, n) \quad (3.3)$$

όπου $\mathbf{x}(\kappa, n)$ τα νέα διανύσματα θέσης των ατόμων, τα οποία στην υπερκυψελίδα είναι [3.24]

$$\mathbf{x}(\kappa, n) = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 + \mathbf{x}(\kappa) \quad (3.4)$$

όπου $n=(n_1, n_2, n_3)$. Οι δείκτες n_1, n_2, n_3 είναι ακέραιοι αριθμοί [3.24] και βρίσκονται από την σχέση

$$0 \leq \sum \eta_i N'_{ij} < 1 \quad (3.5)$$

όπου N'_{ij} είναι τα στοιχεία του πίνακα \underline{N}' που είναι αντίστροφος του πίνακα \underline{N} .

Η περιγραφή της Υπερδομής ή του μικτού κρυστάλλου με υπερκυψελίδα, πολυλαπλάσιου όγκου της αρχικής, συνεπάγεται τον ορισμό μιας νέας πρώτης ζώνης Brillouin της οποίας ο όγκος είναι N_0 φορές μικρότερος του όγκου της αρχικής πρώτης ζώνης Brillouin. Τα διανύσματα στοιχειώδους μετατόπισης $\mathbf{b}'_1, \mathbf{b}'_2, \mathbf{b}'_3$ του νέου αντίστροφου πλέγματος συνδέονται με τα διανύσματα $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ του αρχικού αντίστροφου πλέγματος με την σχέση

$$\mathbf{b}' = \underline{N}^+ \mathbf{b} \quad (3.6)$$

Κάθε διάνυσμα \mathbf{k} της αρχικής πρώτης ζώνης Brillouin, μπορεί να γραφεί

$$\mathbf{k} = m\mathbf{b}' + \mathbf{k}' = m_1 \mathbf{b}'_1 + m_2 \mathbf{b}'_2 + m_3 \mathbf{b}'_3 + \mathbf{k}' \quad (3.7)$$

όπου $m=(m_1, m_2, m_3)$, m_1, m_2, m_3 ακέραιοι και \mathbf{k}' είναι διάνυσμα της νέας πρώτης ζώνης Brillouin. Οι δείκτες m_1, m_2, m_3 βρίσκονται από την σχέση

$$0 \leq \sum m_i N'_{ji} < 1 \quad (3.8)$$

Το πλήθος των δεικτών $n=(n_1, n_2, n_3)$, όπως και των δεικτών $m=(m_1, m_2, m_3)$ είναι ίσο με N_0 .

Μπορεί να υποθεθεί ότι ο κρύσταλλος $A_p C_q B_p D_q$ προκύπτει από την αντικατάσταση ενός ποσοστού κατιόντων A και ανιόντων B από κατιόντα C και ανιόντα D αντίστοιχα. Γι' αυτό το λόγο περιγράψουμε τον κρύσταλλο AB με κυψε-

λίδα την υπερκυψελίδα του κρυστάλλου $A_p C_q B_p D_q$ και υπολογίζουμε τις αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας του κρυστάλλου AB στην υπερκυψελίδα. Συμβολίζουμε τον πίνακα αυτών των αλληλεπιδράσεων με $\underline{R}^{sa}(\mathbf{k}')$, τα στοιχεία του οποίου, σε αντιστοιχία με την σχέση (1.32) γράφονται:

$$R_{\alpha\beta}^{sa}(\kappa, \kappa', | \mathbf{k}') = \sum_{L'} \phi_{\alpha\beta}^a(0\kappa_n, L'\kappa'_n) e^{2\pi i \mathbf{k}' \cdot [\mathbf{x}'(0\kappa_n) - \mathbf{x}'(L'\kappa'_n)]} \quad (3.9)$$

Τα στοιχεία του πίνακα $\underline{R}^{oa}(\mathbf{k}) = \underline{R}(\mathbf{k})$ των αλληλεπιδράσεων μικρής εμβέλειας μεταξύ των ατόμων του κρυστάλλου AB όταν αυτός περιγράφεται με την διατομική στοιχειώδη κυψελίδα, βρίσκονται από την Σχέση (1.16). Αποδεικνύεται [3.24] ότι οι πίνακες $\underline{R}^{sa}(\mathbf{k})$, $\underline{R}^{oa}(\mathbf{k})$ συνδέονται με την σχέση

$$R_{\alpha\beta}^{oa}(\kappa, \kappa' | m\mathbf{b}' + \mathbf{k}') = \sum_n g^*(\kappa, n, m) \sum_{n'} R_{\alpha\beta}^{sa}(\kappa_n, \kappa'_n | \mathbf{k}') g(\kappa', n', m) \quad (3.10)$$

όπου

$$g(\kappa, n, m) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{2\pi i m \mathbf{b}' \cdot \mathbf{x}(\kappa, n)} \quad (3.11)$$

και ο αστερίσκος στην Σχέση 3.10 συμβολίζει τον μιγαδικό συζυγή.

Εισάγοντας τον πίνακα \underline{G} με στοιχεία

$$G_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa', n, m) = g(\kappa, n, m) \delta_{\alpha\beta} \delta_{\kappa\kappa'} \quad (3.12)$$

και τον υπερδιαγώνιο πίνακα \underline{R}^a με στοιχεία

$$R_{\alpha\beta}^a(\kappa, \kappa', m, m' | \mathbf{k}') = R_{\alpha\beta}^{oa}(\kappa, \kappa' | m\mathbf{b}' + \mathbf{k}') \delta_{mm'} \quad (3.13)$$

η σχέση (3.10) μπορεί να αντιστραφεί και υπο μορφή πινάκων γράφεται

$$\underline{R}^{sa}(\mathbf{k}') = \underline{G} \underline{R}^a(\mathbf{k}') \underline{G}^{-1} \quad (3.14)$$

Σύμφωνα με τον μετασχηματισμό ομοιότητας της σχέσης (3.14), τα στοιχεία του πίνακα $\underline{R}^{sa}(\mathbf{k}')$ βρίσκονται από τα στοιχεία του πίνακα $\underline{R}^a(\mathbf{k}')$ του κρυστάλλου AB τα οποία υπολογίζονται στα σημεία $m_1 \mathbf{b}'_1 + m_2 \mathbf{b}'_2 + m_3 \mathbf{b}'_3 + \mathbf{k}'$ της αρχικής ζώνης Brillouin για όλες τις τιμές του δείκτη $m = (m_1, m_2, m_3)$.

Περιγράφοντας τον κρυστάλλο CD με την υπερκυψελίδα του κρυστάλλου $A_p C_q B_p D_q$, βρίσκουμε τον πίνακα $\underline{R}^{sb}(\mathbf{k}')$ των αλληλεπιδράσεων μικρής εμβέλειας από τα στοιχεία του πίνακα των αλληλεπιδράσεων μικρής εμβέλειας $\underline{R}^b(\mathbf{k}')$ του κρυστάλλου CD τον οποίο υπολογίζουμε στα σημεία $m_1 \mathbf{b}'_1 + m_2 \mathbf{b}'_2 + m_3 \mathbf{b}'_3 + \mathbf{k}'$

της αρχικής ζώνης Brillouin από τον μετασχηματισμό ομοιότητας

$$\underline{R}^{sb}(\mathbf{k}') = \underline{G} \underline{R}^b(\mathbf{k}') \underline{G}^{-1} \quad (3.15)$$

Για την κατασκευή του πίνακα \underline{R}^s των αλληλεπιδράσεων μικρής εμβέλειας του κρυστάλλου $A_\rho C_\sigma B_\rho D_\sigma$ ακολουθούμε την εξής διαδικασία: α) Για τις αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας μεταξύ των ατόμων A-A, A-B, B-B χρησιμοποιούμε τις αντίστοιχες τιμές των στοιχείων του πίνακα $\underline{R}^{sa}(\mathbf{k}')$ [Σχέση 3.14]. β) Τις αντίστοιχες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων C-C, C-D, D-D χρησιμοποιούμε τις τιμές των αντίστοιχων στοιχείων του πίνακα $\underline{R}^{sb}(\mathbf{k}')$ [Σχέση 3.15] γ) Τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων A-C, A-D, B-C, B-D μπορούμε να τις προσεγγίσουμε με τις μέσες τιμές των αντίστοιχων αλληλεπιδράσεων μεταξύ A-A και C-C, A-B και C-D, A-B και C-D, B-B και D-D, αντίστοιχα, ήτοι:

$$R_{\alpha\beta}^s(A-C)_{\rho\sigma} = \frac{1}{2} [R_{\alpha\beta}^{sa}(A-A)_{\rho\sigma} + R_{\alpha\beta}^{sb}(C-C)_{\rho\sigma}] \quad (3.16)$$

$$R_{\alpha\beta}^s(A-D)_{\rho\sigma} = \frac{1}{2} [R_{\alpha\beta}^{sa}(A-B)_{\rho\sigma} + R_{\alpha\beta}^{sb}(C-D)_{\rho\sigma}] \quad (3.17)$$

$$R_{\alpha\beta}^s(B-C)_{\rho\sigma} = \frac{1}{2} [R_{\alpha\beta}^{sa}(A-B)_{\rho\sigma} + R_{\alpha\beta}^{sb}(C-D)_{\rho\sigma}] \quad (3.18)$$

$$R_{\alpha\beta}^s(B-D)_{\rho\sigma} = \frac{1}{2} [R_{\alpha\beta}^{sa}(B-B)_{\rho\sigma} + R_{\alpha\beta}^{sb}(D-D)_{\rho\sigma}] \quad (3.19)$$

όπου ρ, σ τα αντίστοιχα υποπλέγματα στα οποία ανήκουν τα άτομα που αλληλεπιδρούν. Τελικά, ο πίνακας των δυνάμεων μικρής εμβέλειας $\underline{R}^s(\mathbf{k}')$ του κρυστάλλου $A_\rho C_\sigma B_\rho D_\sigma$ είναι

$$\begin{aligned} R_{\alpha\beta}^s(\kappa_n, \kappa'_n | \mathbf{k}') &= \sum_{i,j'=A,B} \delta_{\kappa_j} \delta_{\kappa'_j} R_{\alpha\beta}^{sa}(\kappa_n, \kappa'_n | \mathbf{k}') \\ &+ \sum_{i,j'=C,D} \delta_{\kappa_j} \delta_{\kappa'_j} R_{\alpha\beta}^{sb}(\kappa_n, \kappa'_n | \mathbf{k}') \\ &+ \sum_{\substack{j=A,B \\ j'=C,D}} \delta_{\kappa_j} \delta_{\kappa'_j} \left[\frac{1}{2} \left[R_{\alpha\beta}^{sa}(\kappa_n, \kappa'_n | \mathbf{k}') + R_{\alpha\beta}^{sb}(\kappa_n, \kappa'_n | \mathbf{k}') \right] \right] \end{aligned}$$

$$+ \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\eta\eta'} \Delta_{\alpha\beta}(\kappa_n, \kappa_n) \quad (3.20)$$

όπου

$$\Delta_{\alpha\beta}(\kappa_n, \kappa_n) = \sum_{\kappa_n} \sum_{\kappa_n'} [R_{\alpha\beta}^{sb}(\kappa_n, \kappa_n' | \mathbf{0}) - R_{\alpha\beta}^{sa}(\kappa_n, \kappa_n' | \mathbf{0})] \quad (3.21)$$

Οι όροι $\Delta_{\alpha\beta}(\kappa_n, \kappa_n)$ προστίθενται στα στοιχεία $R_{\alpha\beta}^s(\kappa_n, \kappa_n | \mathbf{k})$ για να ικανοποιείται η Σχέση (1.10).

Οι συντελεστές των δυνάμεων μεγάλης εμβέλειας εξαρτώνται μόνο από την δομή του κρυστάλλου και άρα είναι ίδιοι για τους κρυστάλλους AB και CD. Οι συντελεστές $\underline{C}^s(\mathbf{k}')$ των δυνάμεων μεγάλης εμβέλειας μεταξύ των ατόμων του κρυστάλλου $A_p C_q B_r D_q$ βρίσκονται με τον μετασχηματισμό ομοιότητας

$$\underline{C}^s(\mathbf{k}') = \underline{G} \underline{C}^0(\mathbf{k}') \underline{G}^{-1} \quad (3.22)$$

όπου $\underline{C}^0(\mathbf{k}')$ οι συντελεστές των δυνάμεων μεγάλης εμβέλειας των κρυστάλλων AB, CD τους οποίους υπολογίζουμε στα ίδια σημεία της αρχικής ζώνης Brillouin όπως και τους αντίστοιχους πίνακες αλληλεπιδράσεων μικρής εμβέλειας.

Για τον κρύσταλλο $A_p C_q B_r D_q$ τα στοιχεία των πινάκων των μαζών \underline{M}^s , των φορτίων των πυρήνων \underline{Z}^s , των φορτίων των φλοιών \underline{Y}^s , και των σταθερών σύζευξης μεταξύ 'πυρήνα'-φλοιού του ίδιου ατόμου \underline{K}^s , ορίζονται από τις σχέσεις:

$$M_{\alpha\beta}^s(\kappa_n, \kappa_n') = M_{\kappa} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\beta} \quad (3.23)$$

$$Z_{\alpha\beta}^s(\kappa_n, \kappa_n') = Z_{\kappa} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\beta} \quad (3.24)$$

$$Y_{\alpha\beta}^s(\kappa_n, \kappa_n') = Y_{\kappa} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\beta} \quad (3.25)$$

$$K_{\alpha\beta}^s(\kappa_n, \kappa_n') = K_{\kappa} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\beta} \quad (3.26)$$

Από τις προηγούμενες σχέσεις βρίσκουμε τους πίνακες των δυνάμεων μεγάλης εμβέλειας $\underline{Z}^s \underline{C}^s \underline{Z}^s, \underline{Z}^s \underline{C}^s \underline{Y}^s, \underline{Y}^s \underline{C}^s \underline{Y}^s, \underline{Y}^s \underline{C}^s \underline{Z}^s$ και κατασκευάζουμε τον Δυναμικό Πίνακα του κρυστάλλου $A_p C_q B_r D_q$ σύμφωνα με τις σχέσεις (1.60) και (1.61), η διαγωνιοποίηση του οποίου δίνει τις συχνότητες και τα ιδιοδιανύσματα αυτού του κρυστάλλου.

Με την παραπάνω μέθοδο μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε διαφορετικά σύνολα παραμέτρων για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων των ενώσεων AB και CD

που συνιστούν την Υπερδομή ή τον μικτό κρύσταλλο αφού ο αντίστοιχος Δυναμικός Πίνακας κατασκευάζεται από τους δυναμικούς πίνακες των δύο ενώσεων. Όμως, η χρήση διαφορετικών συνόλων τιμών για τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης μπορεί να οδηγήσει σε αρνητικές συχνότητες. Η εμφάνιση αρνητικών συχνοτήτων μπορεί να σημαίνει ότι οι αλληλεπιδράσεις της Υπερδομής ή του μικτού κρυστάλλου δεν είναι ακριβώς ίδιες με αυτές των συνιστωσών ενώσεων. Στην περίπτωση αυτή απαιτείται νέα προσαρμογή παραμέτρων στα πειραματικά δεδομένα του νέου κρυστάλλου.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ ΙΙΙ

- 3.1) A.S.Barker, Jr., J.L.Merz, A.C.Gossard, Phys.Rev. B17, 3181 (1978).
- 3.2) R.Merlin, C.Colvard, M.V.Klein, H.Morkoc, A.Y.Cho, A.C.Gossard, Appl.Phys. Lett. 36, 43 (1980).
- 3.3) M.Rytov, Sov. Phys. - Acoust. 2, 68 (1956).
- 3.4) M.Rytov, Sov. Phys. - JETP 2, 466 (1956).
- 3.5) C.Colvard, R.Merlin, M.V.Klein, Phys. Rev. Lett. 45, 298 (1980).
- 3.6) C.Colvard, T.A.Gant, M.V.Klein, R.Merlin, R.Fischer, H.Morkoc, A.Gossard, Phys. Rev. B31, 2080 (1985).
- 3.7) J.Sapriel, J.C.Michel, J.C.Toledano, R.Vacher, J.Kervarec, A.Regreny, Phys. Rev. 28, 2007 (1983).
- 3.8) A.K.Sood, J.Menendez, M.Cardona, K.Ploog, Phys. Rev. Lett. 54, 2115 (1985).
- 3.9) B.Jusserand, D.Paquet, A.Regreny, Phys. Rev. B30, 6245 (1984).
- 3.10) M.Nakayama, K.Kubota, H.Kato, S.Chika, N.Sano, Solid State Commun. 53, 493 (1985).
- 3.11) T.Tsuchiyia, H.Akera, T.Ando, Phys. Rev. B39, 6025 (1989).
- 3.12) T.Toriyama, N.Kobayashi, Y.Horikoshi, Japn. J. Appl. Phys. 25, 1895 (1986).
- 3.13) A.Ishibashi, in '*Proc.of NATO ARW Spectroscopy of Semiconductor Microstructures*', Italy 1989, eds. G.Fasol, A.Fasolino, P.Lugli, Plenum Press, London (1989).
- 3.14) B.Zhu, K.A.Chao, Phys. Rev. B36, 4906 (1987).
- 3.15) F.Bechstendt, H.Gerecke, Phys. stat. sol. b154, 565 (1989).
- 3.16) F.Bechstendt, H.Gerecke, J. Phys: Condens. Matter 2, 4363 (1990).
- 3.17) H.Akera, T.Ando, Phys. Rev. B39, 6025 (1989).
- 3.18) H.Akera, T.Ando, Phys. Rev. B40, 2914 (1989).
- 3.19) K.Yip, Y.C.Chang, Phys. Rev. B30, 7037 (1984).
- 3.20) W.Weber, Phys. Rev. B15, 4789(1977), Phys. Rev. Lett. 33, 371 (1974).
- 3.21) K.C.Rustagi, W.Weber, Solid State Commun. 18, 673 (1976).
- 3.22) E.Ricter, D.Strauch, Solid State Commun. 64, 867 (1987).
- 3.23) S.F.Ren, H.Chou, Y.C.Chang, Phys. Rev. Lett. 59, 1841 (1987), Phys. Rev. B37, 8899 (1988).
- 3.24) G.Kanellis, Phys.Rev. B35, 746 (1987).
- 3.25) G.Kanellis, Solid State Commun. 58, 93 (1986).

- 3.26) D.W.Taylor, in '*Optical Properties of Mixed Crystals*', Eds. R.J. Elliott, I.P. Ipatova, North Holland, Amsterdam (1985).
- 3.27) R. Elliott, J.Krumhansl, P.Leath, *Rev. Mod. Phys.* 46, 465 (1975).
- 3.28) A.S.Barker, A.J.Sievers, *Rev. Mod. Phys.* 47, Suppl. 2 (1975).
- 3.29) I.F.Chang, S.S.Mitra, *Adv.Phys.* 20, 359 (1971).
- 3.30) D.W.Taylor, *Phys. Rev.* 156, 1017 (1967).
- 3.31) R.J.Elliott, D.W.Taylor, *Proc.Roy.Soc.Lond.* A296, 161 (1967).
- 3.32) L.Nordheim, *Ann. Phys. (Leipz)* 9, 607 (1931) .
- 3.33) Y.S.Chen, W.Shockley, G.L.Pearson, *Phys. Rev.* 151, 648 (1966).
- 3.34) I.F.Chang, S.S.Mitra, *Phys. Rev.* 172, 924 (1968).
- 3.35) S.C.Varshney, J.F.Vetelino, S.S.Mitra, I.F.Chang, *Phys. Rev.* B12, 5912, (1975).
- 3.36) R.Alben, J.E.Smith, Jr, M.H.Brodsky, D.Weaire, *Phys. Rev. Lett.* 30, 1141 (1973).
- 3.37) R.Alben, D.Weaire, J.E.Smith, Jr, M.H.Brodsky, *Phys. Rev.* B11, 2271 (1975).
- 3.38) M.A.St.Peters, J.R.D.Copley, D.W.Taylor, *J. Non-Cryst. Solids* 75, 271 (1985).
- 3.39) M.I.Alonso, K.Winer, *Phys. Rev.* B39, 10056 (1989).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV

ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΟΥ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ ΤΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΑΙGaAs

A) ΥΠΕΡΔΟΜΕΣ GaAs/AIAs

4.1 Συμμετρία των Υπερδομών GaAs/AIAs

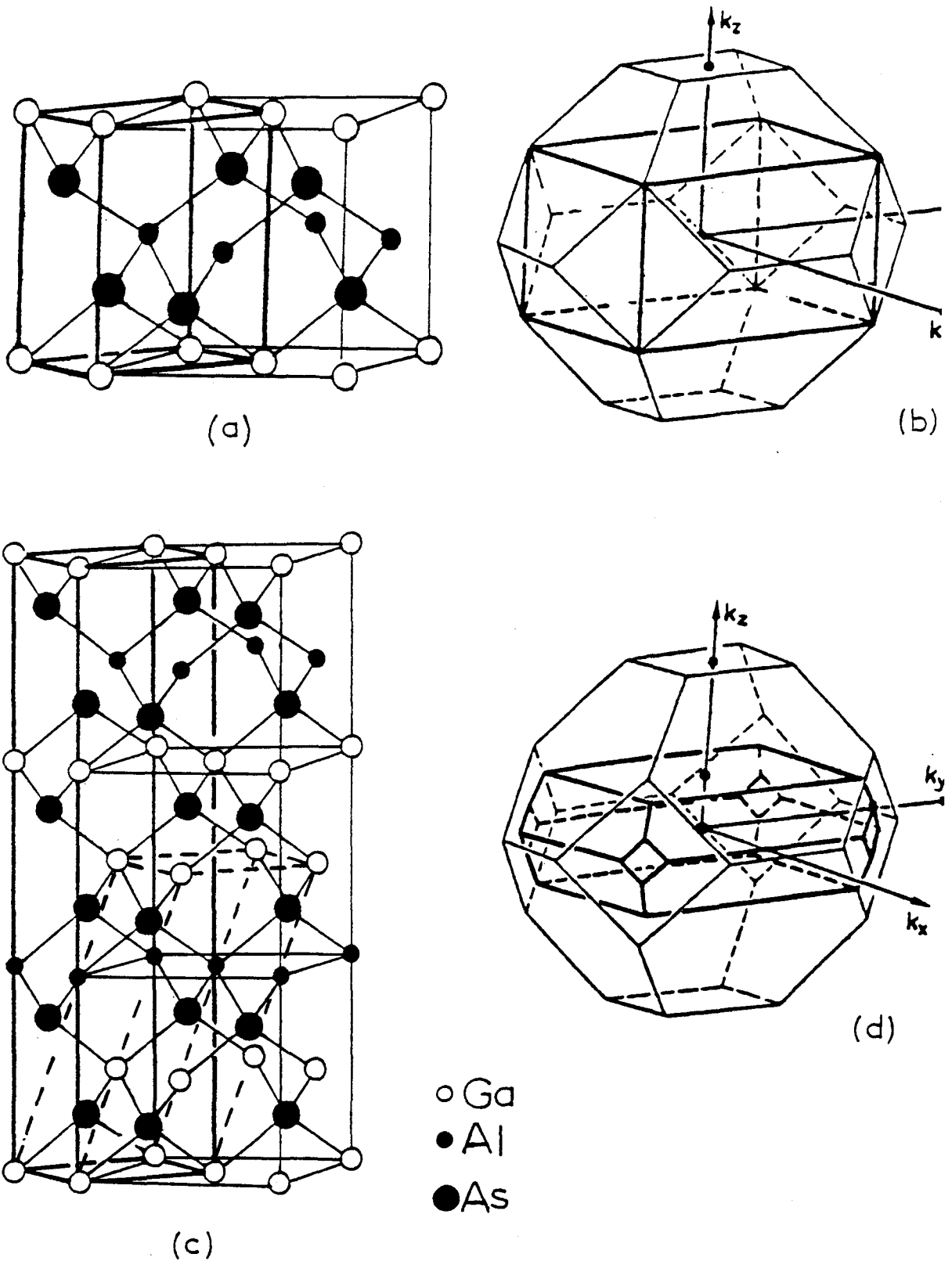
Οι ΥΔ $(\text{GaAs})_n/(\text{AlAs})_m$ ανεπτυγμένες κατά την $[001]$ διεύθυνση, ανήκουν στο τετραγωνικό σύστημα. Στο Σχήμα 7(a) [δεξιά] φαίνεται η μοναδιαία κυψελίδα της δομής του σφαλερίτη όπου τα ιόντα Ga στο ατομικό επίπεδο με ύψος $z=a/2$ έχουν αντικατασταθεί με ιόντα Al. Στο ίδιο Σχήμα φαίνεται η στοιχειώδης κύψελίδα της ΥΔ 1×1 της οποίας τα διανύσματα στοιχειώδους μετατόπισης ορίζονται από τις σχέσεις

$$\mathbf{a}'_1 = \frac{a}{2}(-\mathbf{i}+\mathbf{j}), \quad \mathbf{a}'_2 = \frac{a}{2}\mathbf{k}, \quad \mathbf{a}'_3 = \frac{a}{2}(\mathbf{i}+\mathbf{j}) \quad (4.1)$$

Το πλέγμα της ΥΔ 1×1 είναι απλό τετραγωνικό (τύπου P) και η αντίστοιχη ομάδα συμμετρίας χώρου είναι η D_{2d}^5 ($P4m2$). Στην ίδια ομάδα συμμετρίας χώρου ανήκουν όλες οι ΥΔ που είναι ανεπτυγμένες κατά τις διευθύνσεις $[100]$, $[010]$, $[001]$ και έχουν άρτιο πλήθος στρώσεων $n+m$. Στο Σχήμα 7(b) φαίνεται η πρώτη ζώνη Brillouin της ΥΔ 1×1 [εσωτερικό ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο] σε σχέση με την πρώτη ζώνη Brillouin της δομής του σφαλερίτη.

Στο Σχήμα 7(c) αριστερά, φαίνεται η μοναδιαία κυψελίδα της ΥΔ $(\text{GaAs})_2/(\text{AlAs})_1$ $[001]$ όπως προκύπτει από την αντικατάσταση ιόντων Ga από ιόντα Al στα ατομικά επίπεδα με ύψος $z=a$ και $5a/2$. Η στοιχειώδης κυψελίδα της ΥΔ 2×1 [διακεκομμένες γραμμές, Σχήμα 7(c)], ορίζεται από τα διανύσματα στοιχειώδους μετατόπισης

$$\mathbf{a}'_1 = \frac{a}{2}(-\mathbf{i}+\mathbf{j}), \quad \mathbf{a}'_2 = \frac{a}{2}(\mathbf{j}+3\mathbf{k}), \quad \mathbf{a}'_3 = \frac{a}{2}(\mathbf{i}+\mathbf{j}) \quad (4.2)$$



ΣΧΗΜΑ 7. (α) Μοναδιαία και στοιχειώδης κυψελίδα του GaAs (δεξιά) όπου τα ιόντα Ga με ύψος $z=1/2$ έχουν αντικατασταθεί με ιόντα Al. Στα αριστερά του σχήματος φαίνεται η στοιχειώδης κυψελίδα της ΥΔ GaAs/AlAs 1x1. (έντονες γραμμές), και στο (b) φαίνεται η αντίστοιχη πρώτη ζώνη Brillouin της ίδιας ΥΔ σε σχέση με την αντίστοιχη ζώνη της δομής του σφαιερίτη. (c) Μοναδιαία και στοιχειώδης κυψελίδα (έντονες και διακεκομμένες γραμμές αντίστοιχα) της ΥΔ GaAs/AlAs 2x1. (d) Η αντίστοιχη πρώτη ζώνη Brillouin. Οι άξονες k_x, k_y, k_z ορίζουν το σύστημα συντεταγμένων της ΥΔ στον αντίστροφο χώρο και είναι στραμμένες κατά 45° σε σχέση με το σύστημα συντεταγμένων της ζώνης Brillouin για την δομή του σφαιερίτη.

Το πλέγμα σ'αυτή την περίπτωση είναι ενδοκεντρωμένο τετραγωνικό τύπου I και η ομάδα συμμετρίας χώρου είναι η D_{2d}^9 (I4m2). Στην ίδια ομάδα ανήκουν όλες οι ΥΔ ανεπτυγμένες κατά τις διευθύνσεις [100],[010],[001] που έχουν περιττό πλήθος στρώσεων $n+m$. Στο Σχήμα 7(d) φαίνεται η πρώτη ζώνη Brillouin [εσωτερικό πολυέδρο] των ΥΔ με περιττό πλήθος στρώσεων.

4.2 Κατασκευή του Δυναμικού Πίνακα των ΥΔ GaAs/AlAs [001]

Σε αντιστοιχία με την σχέση (3.1), τα διανύσματα στοιχειώδους μετατόπισης της κυψελίδας της ΥΔ $(\text{GaAs})_n/(\text{AlAs})_m$ [001] συνδέονται με τα αντίστοιχα διανύσματα της στοιχειώδους κυψελίδας του GaAs με την σχέση:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{a}'_1 \\ \mathbf{a}'_2 \\ \mathbf{a}'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ [N_0-\delta]/2 & [N_0-\delta]/2 & -[N_0-\delta]/2 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{a}_3 \end{bmatrix} \quad (4.3)$$

οπου $N_0 = n+m$. Αν ο N_0 είναι περιττός τότε $\delta=1$, διαφορετικά $\delta=0$.

Για να κατασκευάσουμε τον δυναμικό πίνακα της ΥΔ βρίσκουμε κατ'αρχήν τους δείκτες n_1, n_2, n_3 από την σχέση (3.5) και m_1, m_2, m_3 από την σχέση (3.8). Για την ΥΔ 1×1 [001], αυτοί οι δείκτες δίνονται στην πρώτη και τρίτη στήλη του πίνακα III. Από την σχέση (3.4) βρίσκουμε τις θέσεις των μη ισοδύναμων υποπλεγμάτων των κατιόντων στην κυψελίδα της ίδιας ΥΔ [δεύτερη στήλη στον πίνακα III] και από την σχέση (3.7), θέτοντας $\mathbf{k}'=0$, βρίσκουμε τα σημεία της αρχικής ζώνης Brillouin που διπλώνονται στο κέντρο της αντίστοιχης ζώνης της ΥΔ 1×1 [τέταρτη στήλη του πίνακα III]. Οι συντεταγμένες των υποπλεγμάτων στον πίνακα 3 αναφέρονται στις συντεταγμένες της μοναδιαίας κυψελίδας της αρχικής δομής [Σχήμα 7(a)]. Οι θέσεις των υποπλεγμάτων των ανιόντων είναι μετατοπισμένες κατά $\mathbf{a}[1/4, 1/4, 1/4]$ ως προς τις θέσεις των υποπλεγμάτων των κατιόντων.

Επειδή δεν υπάρχουν πειραματικές τιμές για τους τρόπους δόνησης του AlAs, εκτός από τα σημεία Γ και X [4.1], δεν μπορούμε να βρούμε το αντίστοιχο σύνολο άριστων τιμών των παραμέτρων γι'αυτό τον κρύσταλλο. Επειδή όμως οι ελαστικές σταθερές του AlAs είναι σχεδόν ίσες με τις αντίστοιχες του GaAs, υποθέτουμε ότι το ίδιο σύνολο παραμέτρων που περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις του GaAs μπορεί να περιγράψει και τις αλληλεπιδράσεις του AlAs, παρ'ότι με αυτό τον τρόπο οι πειραματικές συχνότητες του AlAs στα σημεία Γ και X υπολογίζονται κατά προσέγγιση. Με τις παραμέτρους του GaAs (πίνακας

I) υπολογίζουμε τον Δυναμικό πίνακα $\underline{D}^{0a}(\mathbf{mb}' + \mathbf{k}')$, που δίνεται από την Σχέση (1.60), στα σημεία $\mathbf{mb}' + \mathbf{k}' = (0,0,0) + (k'_1, k'_2, k'_3), (0,0,1) + (k'_1, k'_2, k'_3)$ και αφού κατασκευάσουμε τον πίνακα \underline{G} [Σχέση 3.12a] βρίσκουμε τον Δυναμικό πίνακα $\underline{D}^{sa}(\mathbf{k}')$ με τον μετασχηματισμό ομοιότητας, σχέση (3.14). Τα διαγώνια στοιχεία του πίνακα των μαζών για την ΥΔ $(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$ [001], σύμφωνα με την σχέση (3.23) είναι

$$M_{ii}^s = M_1, M_1, M_1, M_2, M_2, M_2, M_3, M_3, M_3, M_2, M_2, M_2 \quad (4.4)$$

$i=1,2,\dots,12$ και M_1, M_2, M_3 οι μάζες των ιόντων Ga, As, Al. Πολλαπλασιάζοντας τον πίνακα $\underline{D}^{sa}(\mathbf{k}')$ με τον πίνακα των μαζών σύμφωνα με την σχέση (1.60) βρίσκουμε τον τελικό Δυναμικό Πίνακα $\underline{D}^s(\mathbf{k}')$ της Υπερδομής $(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$ [001].

ΠΙΝΑΚΑΣ III. Δείκτες $n_1, n_2, n_3, m_1, m_2, m_3$, θέσεις κατιόντων και τα σημεία που 'διπλώνονται' στο κέντρο της πρώτης ζώνης Brillouin της ΥΔ 1×1 [001].

a.a	n_1	n_2	n_3	θέσεις Κατιόντων			m_1	m_2	m_3	b_x	b_y	b_z
1	0	0	0	.0	.0	.0	0	0	0	.0	.0	.00
2	1	0	0	.0	.5	.5	0	1	0	.0	.0	1.00

Για να βρούμε τον Δυναμικό Πίνακα της 2×2 ΥΔ [001] ακολουθούμε την ίδια ακριβώς διαδικασία όπως και για την ΥΔ 1×1 [001]. Στον πίνακα IV δίνονται οι δείκτες n_1, n_2, n_3 , οι δείκτες m_1, m_2, m_3 , οι θέσεις των υποπλεγμάτων των κατιόντων και τα σημεία που διπλώνονται στο κέντρο της ζώνης, σύμφωνα με τις σχέσεις (3.5), (3.8), (3.4), (3.7) αντίστοιχα. Τα διαγώνια στοιχεία του πίνακα των μαζών της ΥΔ $(\text{GaAs})_2/(\text{AlAs})_2$ [001], με τον οποίο πολλαπλασιάζουμε τον αντίστοιχο Δυναμικό Πίνακα $\underline{D}_{sa}(\mathbf{k}')$, σύμφωνα με την σχέση (1.60) είναι

$$M_{ii}^s = M_1, M_1, M_1, M_2, M_2, M_2, M_1, M_1, M_1, M_2, M_2, M_2, M_3, M_3, M_3, M_2, M_2, M_2, M_3, M_3, M_3, M_2, M_2, M_2 \quad (4.5)$$

όπου $i=1,2,3,\dots,24$.

ΠΙΝΑΚΑΣ IV. Δείκτες $n_1, n_2, n_3, m_1, m_2, m_3$, θέσεις κατιόντων και τα σημεία που 'διπλώνονται' στο κέντρο της πρώτης ζώνης Brillouin της ΥΔ 2×2 [001]

a.a	n_1	n_2	n_3	θέσεις Κατιόντων			m_1	m_2	m_3	b_x	b_y	b_z
1	0	0	0	.0	.0	.0	0	0	0	.0	.0	.0
2	1	0	0	.0	.5	.5	0	1	0	.0	.0	.50
3	1	1	-1	.0	.0	1.0	0	2	0	.0	.0	1.00
4	2	1	-1	.0	.5	1.5	0	3	0	.0	.0	1.50

4.3 Διασπορά Συχνοτήτων στις Υπερδομές $(\text{GaAs})_n/(\text{AlAs})_n$, $n=1,2$

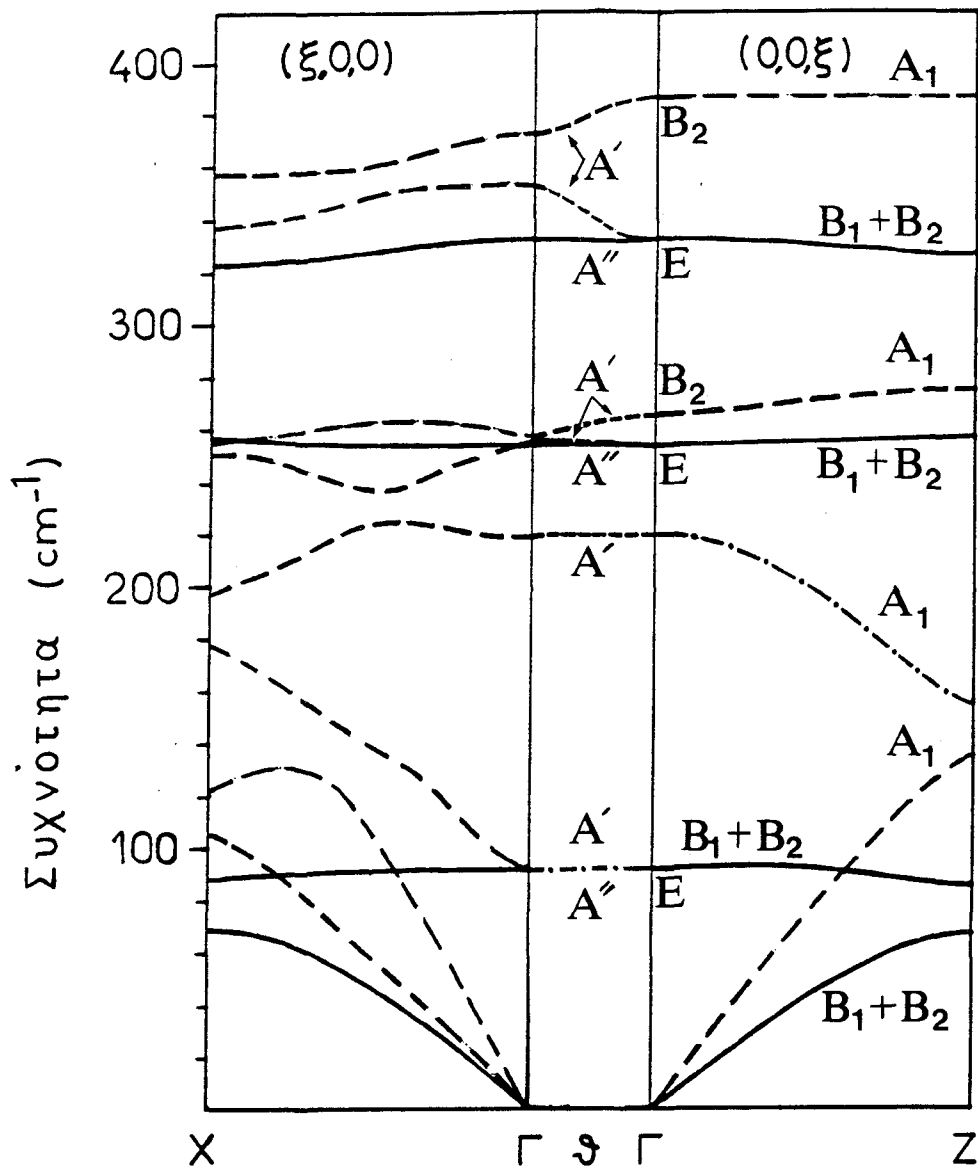
Στο σχήμα 8[δεξιά] φαίνεται η διασπορά των φωνονίων της ΥΔ $(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$ [001] για κυματοδιάνυσμα παράλληλο με τον άξονα Oz. Στο σημείο Γ, η ομάδα σημείου του κυματοδιανύσματος $G_0(\mathbf{k})$ είναι η D_{2d} και σύμφωνα με την σχέση (1.72), οι τρόποι δόνησης κατανέμονται στις μη αναγόμενες παραστάσεις ως εξής

$$A_1+3B_2+4E \quad (4.6)$$

Ο τρόπος που ανήκει στην A_1 παράσταση είναι ο διαμήκης τρόπος στα 219.3 cm^{-1} που προέρχεται από το 'δίπλωμα' του LA(X) και οι μετατοπίσεις των ιόντων παραμένουν αναλλοίωτες από τα στοιχεία συμμετρίας. Σ' αυτό τον τρόπο κινούνται μόνο τα ιόντα As με ίδιο πλάτος και διαφορά φάσης π μεταξύ δύο διαδοχικών ανιόντων. Οι τρόποι που ανήκουν στην B_2 παράσταση είναι επίσης διαμήκεις, ενώ αυτοί που ανήκουν στην E παράσταση είναι εγκάρσιοι διπλά εκφυλισμένοι. Για κυματοδιάνυσμα διάφορο του μηδενικού και παράλληλο με την διεύθυνση $(0,0,\xi)$ τα στοιχεία συμμετρίας που αφήνουν αναλλοίωτο το κυματοδιάνυσμα $(0,0,k_z)$ είναι ο άξονας δεύτερης τάξης παράλληλα με τον άξονα Oz, τα δύο επίπεδα κατοπτρισμού που βρίσκονται πάνω στα επίπεδα xOz, yOz, και φυσικά η ταυτοτική διεργασία E. Αυτά τα στοιχεία συνιστούν την ομάδα συμμετρίας C_{2v} του ορθορομβικού συστήματος. Με βάση την σχέση (1.72) βρίσκουμε ότι οι τρόποι δόνησης κατανέμονται στις μη αναγόμενες παραστάσεις ως εξής:

$$4A_1+4B_1+4B_2 \quad (4.7)$$

όπου οι A_1 είναι διαμήκεις τρόποι, ενώ οι B_1 και B_2 είναι εγκάρσιοι τρόποι. Οι τελευταίοι εμφανίζονται, ανά δύο, διπλά εκφυλισμένοι διότι σύμφωνα με την σχέση (1.73) οι B_1 και B_2 μη αναγόμενες παραστάσεις είναι τρίτου τύπου. Τα στοιχεία συμμετρίας κατά την διεύθυνση $(0,0,\xi)$ για τα οποία ισχύει $R\mathbf{k}=-\mathbf{k}$ είναι τα ίδια με τα στοιχεία συμμετρίας για την ίδια διεύθυνση στην δομή του σφαλερίτη. Στο Σχήμα 8[δεξιά], οι B_2 διαμήκεις τρόποι που έξω από το κέντρο γίνονται A_1 διαμήκεις συμβολίζονται με διακεκομμένες γραμμές, ο A_1 τρόπος, του οποίου δεν αλλάζει η παράσταση έξω από το κέντρο, συμβολίζεται με διακεκομμένες εστιγμένες γραμμές, ενώ οι εγκάρσιοι συμβολίζονται με συνεχείς γραμμές.



ΣΧΗΜΑ 8. Διασπορά συχνοτήτων στην ΥΔ (GaAs)₁/(AlAs)₁ [001].

Στο Σχήμα 8[μέσον], δίνεται η μεταβολή των συχνοτήτων των τρόπων δόνησης συναρτήσει της διεύθυνσης του κυματοδιανύσματος το οποίο βρίσκεται πάνω στο επίπεδο xOz και έχει μέτρο σχεδόν ίσο με μηδέν. Το κυματοδιάνυσμα παίρνει όλες τις ενδιάμεσες διευθύνσεις μεταξύ (0,0,ξ) και (ξ,0,0). Σε όλες αυτές τις διευθύνσεις, η ομάδα σημείου του κυματοδιανύσματος είναι η ομάδα C_s του μονοκλινούς συστήματος, αφού μόνο το επίπεδο κατοπτρισμού που βρίσκεται πάνω στο επίπεδο xOz αφήνει αναλλοίωτο το κυματοδιάνυσμα. Σύμφωνα με την σχέση (1.72), οι τρόποι δόνησης κατανομούνται στις μη αναγόμενες παραστάσεις ως εξής:

$$8A' + 4A'' \quad (4.8)$$

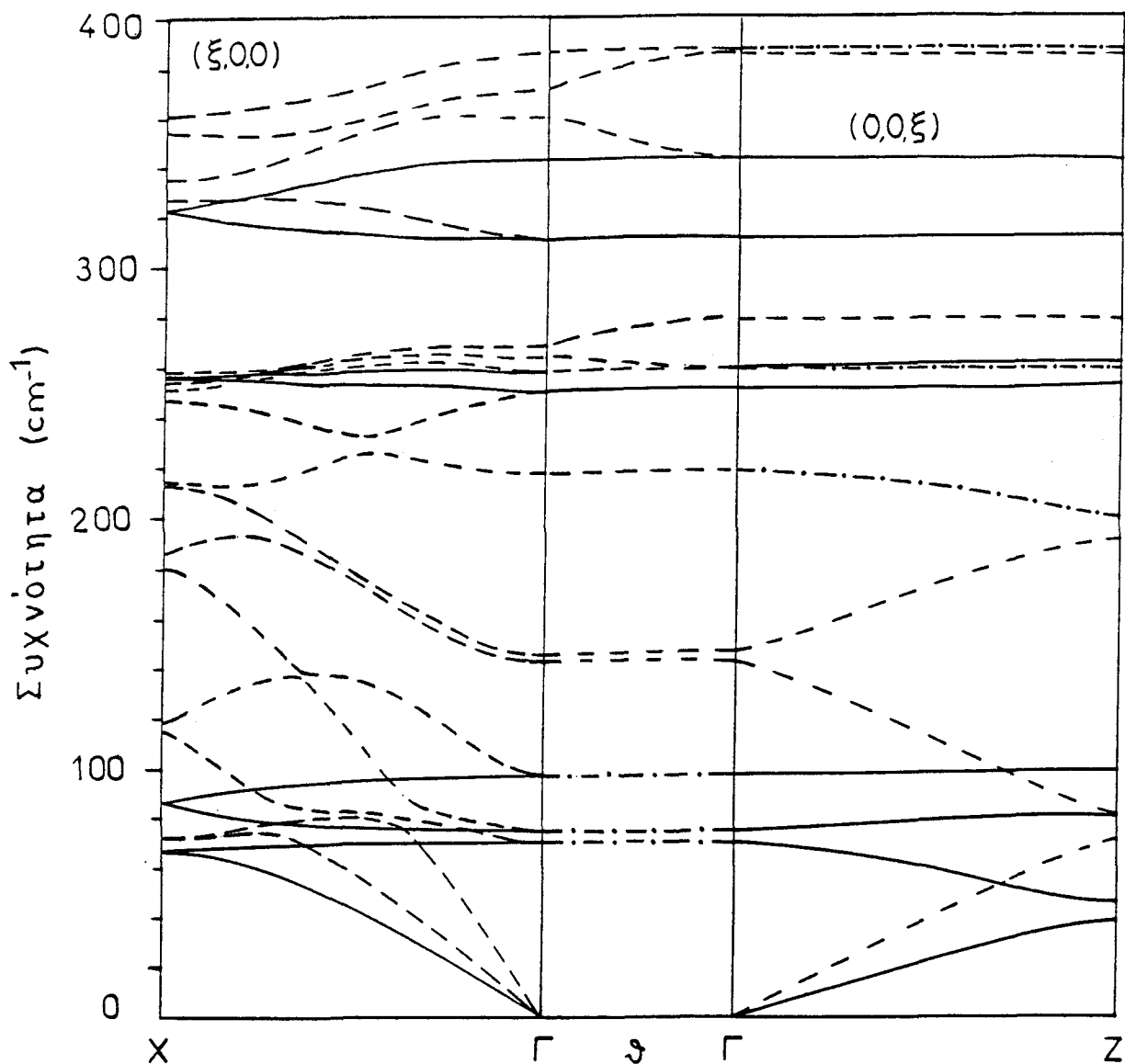
Αρα όταν το σημείο Γ προσεγγίζεται από οποιαδήποτε διεύθυνση πάνω στο επίπεδο xOz , οι A_1 και οι B_2 τρόποι του σημείου Γ μετατρέπονται σε A' τρόπους δόνησης [διακεκομμένες γραμμές, Σχήμα 8[μέσον]]. Επιπλέον, αίρεται ο εκφυλισμός των εγκάρσιων τρόπων δόνησης συμμετρίας E διότι οι διευθύνσεις x και y παύουν να είναι ισοδύναμες, και αυτοί οι τρόποι διασπώνται σε A' και A'' τρόπους. Οι A' τρόποι είναι μικτοί τρόποι, δηλαδή δεν είναι αμιγώς εγκάρσιοι ή διαμήκεις και τα άτομα μετατοπίζονται πάνω στο επίπεδο xOz , ενώ στους A'' τρόπους [συνεχείς γραμμές, Σχήμα 8[μέσον]] τα άτομα μετατοπίζονται παράλληλα με τον άξονα Oy , δηλαδή αυτοί οι τρόποι είναι εγκάρσιοι.

Επειδή οι εγκάρσιοι τρόποι δεν δημιουργούν Μακροσκοπικό Πεδίο, έχουν την ίδια συχνότητα σε όλες τις ενδιάμεσες διευθύνσεις [συνεχείς γραμμές, Σχήμα 8 [μέσον]]. Αντίθετα, μεταβάλλονται οι συχνότητες των μικτών τρόπων [διακεκομμένες γραμμές, Σχήμα 8[μέσον]] που δημιουργούν διαφορετικό Μακροσκοπικό Πεδίο σε σχέση με το σημείο Γ , όταν αυτό προσεγγίζεται από την διεύθυνση $(0,0,\xi)$. Οι τρόποι που επηρεάζονται περισσότερο από τις μεταβολές του Μακροσκοπικού Πεδίου είναι οι δύο υψηλότεροι σε συχνότητα μικτοί τρόποι κάθε στρώσης. Οι μεταβολές των συχνοτήτων αυτών των τρόπων είναι εμφανείς όταν η γωνία θ ξεπεράσει τις 20° περίπου.

Η συχνότητα του τρόπου στα 219.3 cm^{-1} , ο οποίος ανήκει στην A_1 μη αναγόμενη παράσταση στο σημείο Γ , δεν μεταβάλλεται σε όλες τις ενδιάμεσες διευθύνσεις διότι σ' αυτό τον τρόπο κινούνται μόνο τα ανιόντα As με σταθερό πλάτος και διαφορά φάσεως π μεταξύ τους και άρα το Μακροσκοπικό Πεδίο που δημιουργεί αυτός ο τρόπος είναι μηδέν. Οι εστιγμένες-διακεκομμένες γραμμές στις χαμηλότερες συχνότητες [Σχήμα 8[μέσον]], συμβολίζουν μικτούς και εγκάρσιους τρόπους που οι συχνότητές τους σχεδόν συμπίπτουν.

Η μεταβολή των συχνοτήτων των τρόπων δόνησης με την αλλαγή διεύθυνσης του κυματοδιανύσματος σχεδόν μηδενικού μέτρου δείχνει την ανισοτροπία της $\gamma\Delta$.

Η διασπορά των συχνοτήτων των τρόπων δόνησης που διαδίδονται παράλληλα με την διεύθυνση Δ φαίνεται στο Σχήμα 8[αριστερά]. Για κυματοδιάνυσμα παράλληλο με την διεύθυνση $\Delta=(\xi,0,0)$, η ομάδα σημείου του κυματοδιανύσματος είναι η C_s του μονοκλινούς συστήματος και άρα οι τρόποι ανήκουν στις μη αναγόμενες παραστάσεις A' και A'' . Στο σχήμα 8[αριστερά] οι A' τρόποι παρίστανται με διακεκομμένες γραμμές ενώ οι A'' με συνεχείς. Οι αμοιβαίες αλλαγές κλίσης μεταξύ των κλάδων των A' τρόπων όταν δύο απ' αυτούς πλησιάσουν μεταξύ τους εμφανίζονται γιατί κλάδοι στους οποίους οι τρόποι ανήκουν στην ίδια παράσταση δεν μπορούν να τμηθούν [branch anti-crossing]. Τέτοιες αλλαγές κλίσης παρατηρούμε κοντά στο μέσο της διεύθυνσης Δ .



ΣΧΗΜΑ 9. Διασπορά συχνοτήτων στην ΥΔ $(\text{GaAs})_2/(\text{AlAs})_2$ [001].

Ανάλογος υπολογισμός έγινε και για την εύρεση της διασποράς των συχνοτήτων στην ΥΔ $(\text{GaAs})_2/(\text{AlAs})_2$ [001] για τις τρεις διαφορετικές διευθύνσεις διάδοσης [Σχήμα 9]. Οι ομάδες σημείου του κυματοδιανύσματος της ΥΔ 1×1 [001] είναι ίδιες στα αντίστοιχα σημεία και διευθύνσεις και για την ΥΔ 2×2 [001], καθώς και σε όλες τις ΥΔ ηχημ του GaAs/AlAs [001]. Στο σημείο Γ οι τρόποι δόνησης κατανέμονται στις μη αναγόμενες παραστάσεις ως εξής:

$$3A_1 + 5B_2 + 8E \quad (4.9)$$

Στον τρόπο δόνησης στα 219.3 cm^{-1} κινούνται μόνο τα ανιόντα As με ίδιο πλάτος και διαφορά φάσης π μεταξύ τους, όπως και στην ΥΔ 1×1 . Ομως, αυτός ο

τρόπος δεν ανήκει πλέον στην A_1 αλλά στην B_2 μη αναγόμενη παράσταση, διότι οι μετατοπίσεις των ατόμων δεν μένουν αναλλοίωτες από τα στοιχεία συμμετρίας της $Y\Delta$. Στο Σχήμα 9 δεξιά, οι A_1 διαμήκεις τρόποι που δεν αλλάζουν συμμετρία έξω από το κέντρο κατά μήκος της διεύθυνσης $(0,0,\xi)$, συμβολίζονται με διακεκομμένες εστιγμένες γραμμές [ο συμβολισμός των τρόπων δόνησης στο Σχήμα 9 είναι ίδιος με αυτόν του Σχήματος 8]. Βλέπουμε ότι από τους τρεις συνολικά A_1 τρόπους στο κέντρο της ζώνης, ο ένας βρίσκεται στην ακουστική περιοχή, ένας στην περιοχή συχνοτήτων του GaAs και ένας στην περιοχή συχνοτήτων του AlAs. Οι τρόποι αυτοί διατηρούν αμετάβλητη την συχνότητά τους για όλες τις ενδιάμεσες διευθύνσεις Γ - θ - Γ του κυματοδιανύσματος πάνω στο επίπεδο xOz , όπως και ο τρόπος στα 219.3 cm^{-1} , διότι λόγω της μορφής της κίνησης των ατόμων οι τρόποι αυτοί δεν δημιουργούν Μακροσκοπικό Πεδίο, όπως και στο σημείο Γ , ανεξάρτητα από αν αυτό προσεγγίζεται από τις διευθύνσεις $(\xi,0,0)$, $(0,\xi,0)$, $(0,0,\xi)$. Οι μεταβολές του Μακροσκοπικού Πεδίου στις διευθύνσεις Γ - θ - Γ έχουν ως αποτέλεσμα την μεταβολή των συχνοτήτων των δύο υψηλότερων σε συχνότητα τρόπων δόνησης των στρώσεων του GaAs και ακόμη εντονότερη μεταβολή στους δυο αντίστοιχους τρόπους του AlAs [Σχήμα 9, μέσον].

Η διασπορά των συχνοτήτων των τρόπων δόνησης κατά μήκος της διεύθυνσης $\Delta=(0,0,\xi)$ της $Y\Delta$ $(\text{GaAs})_2/(\text{AlAs})_2$ [001] εμφανίζει τα ίδια ποιοτικά χαρακτηριστικά με την αντίστοιχη $Y\Delta$ 1×1 . Λόγω του διπλασιασμού των τρόπων δόνησης εμφανίζονται διπλάσιοι κλάδοι τρόπων δόνησης που ανήκουν στην A' παράσταση, των οποίων η αμοιβαία προσέγγιση συνοδεύεται από αμοιβαία αλλαγή κλίσης διότι οι κλάδοι των οποίων οι τρόποι δόνησης ανήκουν στην ίδια παράσταση δεν μπορούν να τμηθούν [branch anticrossing].

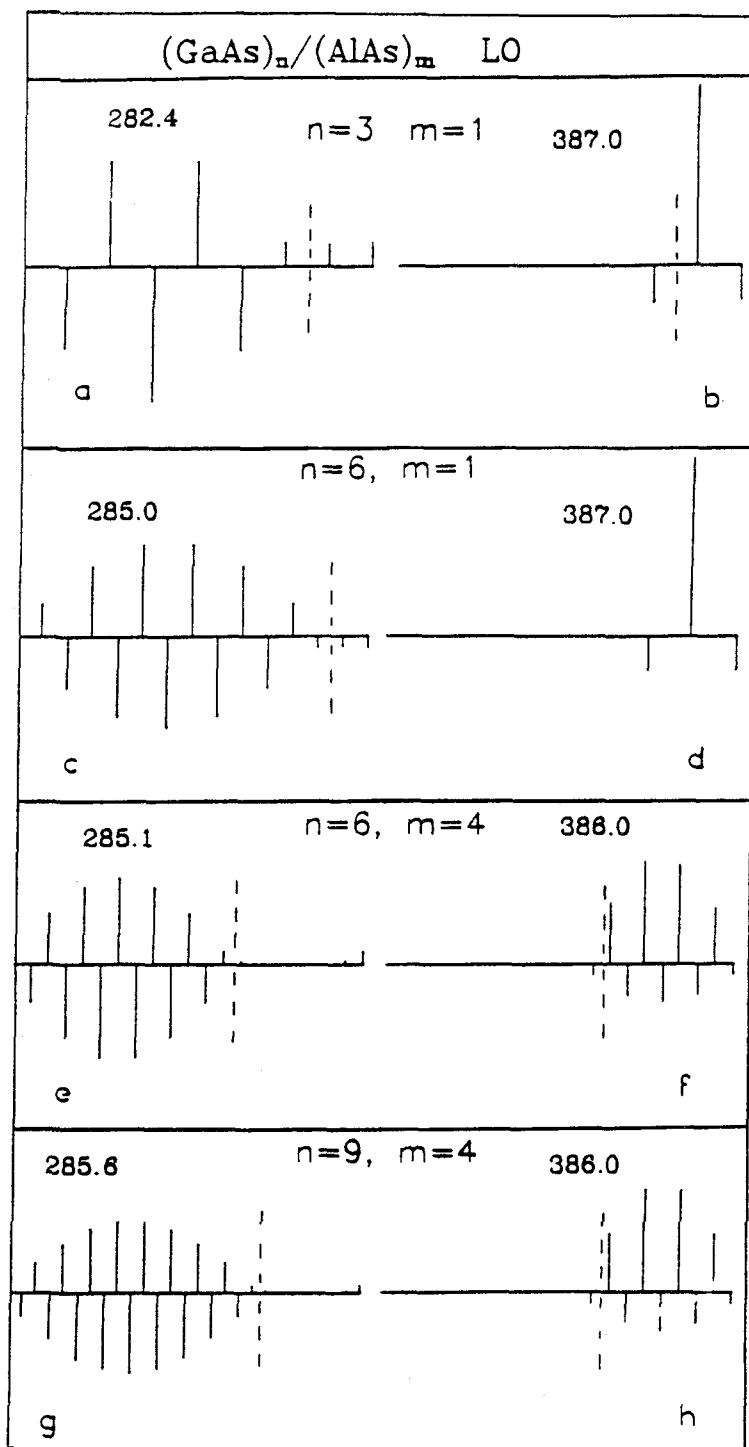
Για τις $Y\Delta$ $(\text{GaAs})_n/(\text{AlAs})_m$ [001] η κατανομή των τρόπων δόνησης στις μη αναγόμενες παραστάσεις των αντίστοιχων ομάδων του κυματοδιανύσματος είναι:

$$1. \text{ Σημεία } \Gamma \text{ και } Z=(0,0,1) : G_0(\mathbf{k})=D_{2d} \\ (n+m-1)A_1+[(n+m)+1]B_2+2(n+m)E \quad (4.10a)$$

$$2. \text{ Διεύθυνση } (0,0,\xi) : G_0(\mathbf{k})=C_{2v} \\ 2(n+m)A_1+2(n+m)B_1+2(n+m)B_2 \quad (4.10\beta)$$

$$3. \text{ Διευθύνσεις } (\xi,0,0), (0,\xi,0), (\xi\cos\theta,0,\xi\sin\theta) : G_0(\mathbf{k})=C_s \\ 4(n+m)A'+2(n+m)A'' \quad (4.10\gamma)$$

$$4. \text{ Διεύθυνση } (\xi,\xi,0) : G_0(\mathbf{k})=C_2 \\ 4(n+m)A+2(n+m)B \quad (4.10\delta)$$



ΣΧΗΜΑ 10. Πρότυπα μετατόπισης των παρόμοιων με LO(Γ) τρόπων δόνησης σε ορισμένες ΥΔ (GaAs)_n/(AlAs)_m [001] στο κέντρο της ζώνης όταν αυτό προσεγγίζεται από την διεύθυνση (0,0,Ξ) .

4.4 Εντοπισμός Φωνονίων-Μεταβολή των συχνοτήτων με το πλήθος των στρώσεων.

Επειδή οι συχνότητες του GaAs και AlAs είναι καλώς διαχωρισμένες, τα άτομα της μιάς στρώσης δεν κινούνται σχεδόν καθόλου στις συχνότητες της

άλλης στρώσης. Αυτή η συμπεριφορά των τρόπων δόνησης λέγεται περιορισμός [confinement] και έχει μελετηθεί σε ΥΔ 5x5 [001][3.22] και 7x7 [001][3.11]. Ειδικότερα, ένας τρόπος δόνησης ονομάζεται περιορισμένος σε μία από τις στρώσεις της ΥΔ, όταν η ταλάντωση των ατόμων αποσβέννεται γρήγορα πέραν των ορίων της στρώσης, διαφορετικά ο τρόπος ονομάζεται εκτεταμένος. Ενδιάμεση κατάσταση μεταξύ περιορισμένων και εκτεταμένων τρόπων συνιστούν οι ψευδοπεριορισμένοι ή ημιπεριορισμένοι τρόποι οι οποίοι είναι κυρίως περιορισμένοι στην μία στρώση και διαδίδονται με μικρό αλλά μη αποσβεννύμενο πλάτος δόνησης και στην άλλη στρώση.

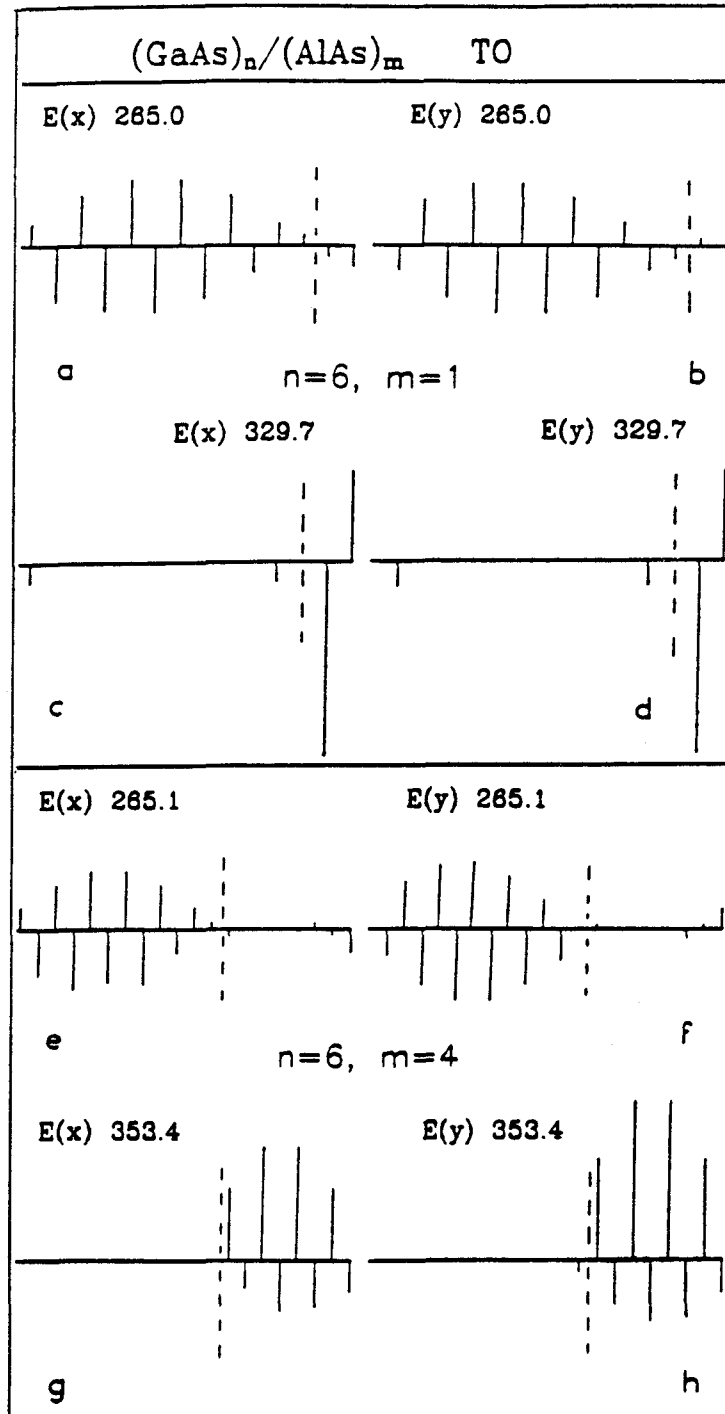
Εδώ θα μελετήσουμε τον περιορισμό των τρόπων δόνησης του κέντρου της ζώνης Brillouin που διαδίδονται παράλληλα με την διεύθυνση [001] των ΥΔ και είναι παρόμοιοι με LO(Γ) και TO(Γ) των καθαρών κρυστάλλων GaAs και AlAs σε ΥΔ με ομάδα συμμετρίας χώρου D_{2d}^5 (P4m2) ή D_{2d}^9 (I4m2). Παρόμοιοι με LO(Γ) ή TO(Γ) των καθαρών κρυστάλλων λέγονται οι τρόποι της ΥΔ στους οποίους τα κατιόντα κινούνται εν φάσει και σε αντίθεση φάσης με τα ανιόντα, των οποίων τα πλάτη δόνησης έχουν μέγιστη τιμή στο κέντρο μιας από τις στρώσεις της ΥΔ και σταδιακά μειώνονται όσο η απόσταση από το κέντρο της στρώσης μεγαλώνει. Σε κάθε ΥΔ υπάρχει μόνον ένας τέτοιος τρόπος από κάθε στρώση GaAs και AlAs.

Στα Σχήματα 10(a),10(c),10(e),10(g) δίνονται τα πρότυπα μετατόπισης των παρόμοιων με LO(Γ) τρόπων του καθαρού GaAs της στρώσης GaAs της ΥΔ, οι οποίοι είναι οι υψηλότεροι σε συχνότητα διαμήκεις τρόποι της στρώσης συμμετρίας B_2 στο κέντρο της ζώνης Brillouin των ΥΔ 3x1, 6x4, 6x1, 9x4 [με διεύθυνση ανάπτυξης την [001]]. Το πλέγμα των δύο πρώτων ΥΔ είναι απλό τύπου P ενώ των δύο τελευταίων είναι ενδοκεντρωμένο τύπου I. Παρατηρούμε ότι:

Στην ΥΔ 3x1 [Σχήμα 10(a)] αυτός ο τρόπος δεν θεωρείται περιορισμένος στην στρώση του GaAs γιατί εμφανίζει σημαντική μετατόπιση και το άτομο του Al. Στα Σχήματα 10(c),10(e), φαίνεται ότι ο αντίστοιχος τρόπος έχει περιορισθεί στην στρώση του GaAs. Με την σταδιακή αύξηση του πάχους της στρώσης του GaAs (n=3,6,9) αυξάνεται σταδιακά και η συχνότητα αυτού του τρόπου (282.4 cm^{-1} , 285.0 cm^{-1} , 285.6 cm^{-1}), και η τιμή της τείνει προς την συχνότητα του LO(Γ) (286.0 cm^{-1}) του καθαρού κρυστάλλου GaAs.

Τα πρότυπα μετατόπισης του παρόμοιου με LO(Γ) τρόπου του GaAs για n=6 [Σχήματα 10(c),10(e)] είναι ίδια μεταξύ τους μολονότι το πάχος της στρώσης του AlAs είναι διαφορετικό στις δύο ΥΔ [m =1 και m=4 αντίστοιχα].

Παρόμοια χαρακτηριστικά περιορισμού εμφανίζουν και οι παρόμοιοι με LO(Γ) τρόποι του AlAs. Με την αύξηση του πάχους της στρώσης του AlAs από



ΣΧΗΜΑ 11. Πρότυπα μετατόπισης των παρόμοιων με TO(Γ) τρόπων δόνησης, περιορισμένων στις στρώσεις GaAs και AlAs, προς τις δυο διευθύνσεις x και y στις ΥΔ $(\text{GaAs})_n/(\text{AlAs})_m$ [001], για $n=6, m=1$ και $n=6, m=4$ στο κέντρο της ζώνης όταν αυτό προσεγγίζεται από την διεύθυνση (0,0,Ξ).

μία σε τέσσερεις διατομικές στρώσεις, η συχνότητα των αντίστοιχων τρόπων αντί να αυξηθεί, μειώνεται κατά μία μονάδα. Αυτό οφείλεται στην προσέγγιση ότι οι παράμετροι του GaAs μπορούν να περιγράψουν και τις αλληλεπιδράσεις του AlAs. Η προσέγγιση αυτή έχει σαν συνέπεια ο κλάδος των οπτικών διαμή-

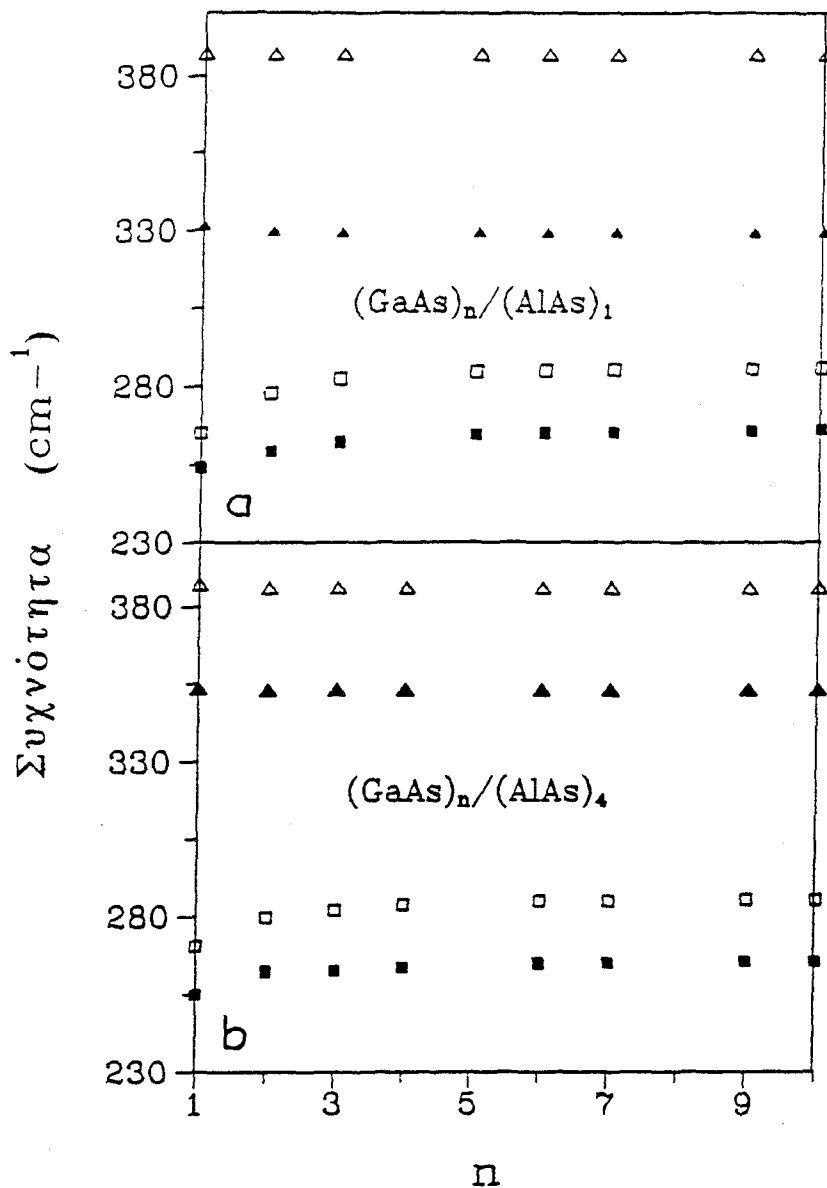
κων τρόπων του ΑΙAs αφ'ενός μεν να εμφανίζει ελάχιστη διασπορά με την μεταβολή του κυματοδιανύσματος κατά την διεύθυνση $(\xi, 0, 0)$ [Σχήμα 4(β), διακεκομμένες γραμμές], και αφ'ετέρου η συχνότητα $LO(X)$ του ΑΙAs να είναι τρεις μονάδες μεγαλύτερη από την συχνότητα του $LO(\Gamma)$ του ίδιου υλικού [389.0 cm^{-1} και 385.9 cm^{-1} αντίστοιχα]. Έτσι στις ΥΔ με μία διατομική στρώση ΑΙAs [$m=1$], η συχνότητα του παρόμοιου με $LO(\Gamma)$ του ΑΙAs τρόπου βρίσκεται μεταξύ των συχνοτήτων των $LO(\Gamma)$ και $LO(X)$. Με την αύξηση του πάχους της στρώσης του ΑΙAs, η συχνότητα του αντίστοιχου τρόπου μειώνεται για να πάρει την τιμή του $LO(\Gamma)$ και παραμένει σταθερή στα 385.9 cm^{-1} για περισσότερες από δύο διατομικές στρώσεις. Τα φάσματα σκέδασης Raman δείχνουν ότι η συχνότητα αυτού του τρόπου αυξάνεται με την αύξηση του πάχους της στρώσης του ΑΙAs και τείνει προς τα 400 cm^{-1} περίπου [3.13].

Οι διπλά εκφυλισμένοι εγκάρσιοι τρόποι δόνησης έχουν συνιστώσες μετατόπισης παράλληλα με τις διευθύνσεις x και y . Στα Σχήματα 11(α)-11(η) φαίνονται οι συνιστώσες, και προς τις δύο διευθύνσεις, των παρόμοιων με $TO(\Gamma)$ εγκάρσιων τρόπων του GaAs και ΑΙAs στις ΥΔ 6×1 και 6×4 , συμμετρίας E για $k=0$. Συμπεραίνουμε ότι:

Ο περιορισμός των τρόπων είναι ίδιος και στις δύο διευθύνσεις x και y στους τρόπους που είναι περιορισμένοι στις στρώσεις του GaAs και ΑΙAs [Σχήματα 11(α)-11(η)].

Στις ΥΔ 6×1 και 6×4 η συχνότητα του παρόμοιου με $TO(\Gamma)$ τρόπου της στρώσης του GaAs είναι 265.0 cm^{-1} και 265.1 cm^{-1} αντίστοιχα δηλαδή έχει περίπου την τιμή του $TO(\Gamma)$ του καθαρού GaAs [266.3 cm^{-1}]. Για τον αντίστοιχο τρόπο της στρώσης του ΑΙAs, όταν η ΥΔ έχει μία διατομική στρώση [$m=1$] από το υλικό αυτό, η συχνότητά του είναι 329.7 cm^{-1} , ενώ όταν έχει τέσσερεις [$m=4$], η συχνότητά του είναι 353.4 cm^{-1} . Η συχνότητα του $TO(\Gamma)$ του καθαρού ΑΙAs είναι 359.3 cm^{-1} . Η αύξηση του συνολικού πάχους των στρώσεων της ΥΔ όταν το πάχος της στρώσης ενός από τα δύο υλικά παραμένει σταθερό, ουσιαστικά δεν μεταβάλλει τις συχνότητες και τον εντοπισμό των παρόμοιων με $TO(\Gamma)$ τρόπων της στρώσης αυτής.

Στα Σχήματα 12(α), 12(β) βλέπουμε πως μεταβάλλονται οι συχνότητες των τρόπων δόνησης που είναι παρόμοιοι με $LO(\Gamma)$ και $TO(\Gamma)$ του GaAs και ΑΙAs στις ΥΔ $(\text{GaAs})_n/(\text{ΑΙAs})_1$ και $(\text{GaAs})_n/(\text{ΑΙAs})_4$ αντίστοιχα στο κέντρο της πρώτης ζώνης Brillouin όταν αυτό προσεγγίζεται από την διεύθυνση $(0, 0, \xi)$. Για $m=1$ ο διαμήκης και εγκάρσιος τρόπος του ΑΙAs [ανοιχτά και μαύρα τρίγωνα, Σχήμα 12(α)] παραμένουν σταθεροί σε συχνότητα περίπου 386 cm^{-1} και 329 cm^{-1} αντίστοιχα, δηλαδή δεν επηρεάζονται από το πάχος της στρώσης του GaAs, ενώ οι συχνότητες των αντίστοιχων τρόπων της στρώσης του GaAs παρου-



ΣΧΗΜΑ 12. Μεταβολή της συχνότητας των παρόμοιων με LO(Γ) και TO(Γ) τρόπων δόνησης, περιορισμένων στις στρώσεις GaAs, AlAs στις ΥΔ $(\text{GaAs})_n/(\text{AlAs})_m$ [001], (a) για $m=1$, (b) για $m=4$.

σιάζουν σημαντική αύξηση μέχρι τις τέσσερις στρώσεις ($n=4$) [ανοιχτά και μαύρα τετράγωνα, Σχήμα 12(a)]. Η επιπλέον αύξηση του πάχους της στρώσης του GaAs ελάχιστα μεταβάλλει τις τιμές των συχνοτήτων που σχεδόν έχουν την ίδια τιμή με τους αντίστοιχους LO(Γ) (286.0 cm^{-1}) και TO(Γ) (266.3 cm^{-1}) του καθαρού κρυστάλλου GaAs. Τις ίδιες μεταβολές συχνότητας για την στρώση αυτή παρατηρούμε και στην περίπτωση που το πλήθος των στρώσεων του AlAs διατηρείται σταθερό στις τέσσερις στρώσεις ($m=4$) [ανοιχτά και μαύρα τετράγωνα, Σχήμα 12(β)] ενώ οι συχνότητες των παρόμοιων με LO(Γ) και TO(Γ)

τρόπων δόνησης της στρώσης του AlAs παραμένουν σταθεροί στα 386 cm^{-1} και 355 cm^{-1} αντίστοιχα.

4.5 Σκέδαση Raman από τους τρόπους δόνησης των Υπερδομών GaAs/AlAs

α) Υπερδομές $(\text{GaAs})_n/(\text{AlAs})_n$ [001] $n=1,2$.

Για να υπολογίσουμε τις εντάσεις των τρόπων δόνησης στην σκέδαση Raman, πρέπει να υπολογίσουμε τις μεταβολές της πολωσιμότητας στους αντίστοιχους τρόπους δόνησης, οι οποίες εξαρτώνται από τις μετατοπίσεις και σύμφωνα με το πρότυπο της Πολωσιμότητας των Δεσμών, από τις παραμέτρους πολωσιμότητας των δεσμών. Οι παράμετροι τις τιμές των οποίων πρέπει να γνωρίζουμε για κάθε δεσμό είναι οι $a_{p,\rho}, a_{v,\rho}, a'_{p,\rho}, a'_{v,\rho}$, όπου $\rho=1,2$ για τους δεσμούς Ga-As και Al-As αντίστοιχα. Ο λόγος $a_{p,\rho}/a_{v,\rho}$ έχει τιμή 1.1 για όλες σχεδόν τις III-V ενώσεις [1.32]. Επιπλέον οι παράμετροι $a_{p,\rho}, a_{v,\rho}$ συνδέονται [1.32] με την σχέση,

$$a_{p,\rho} + 2a_{v,\rho} = \frac{3V_{c,\rho}}{16\pi} (\epsilon_{00,\rho} - 1) \quad (4.11)$$

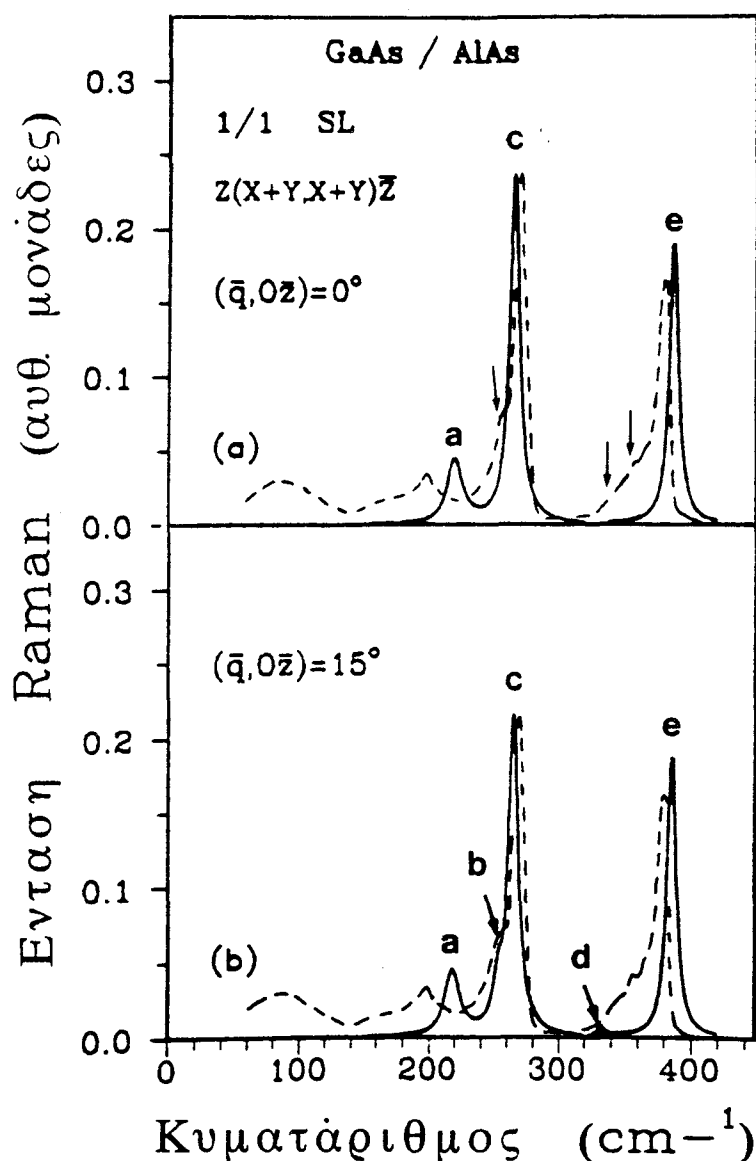
Στην σχέση (4.11) $V_{c,\rho}$ είναι ο όγκος της στοιχειώδους κυψελίδας του αντίστοιχου καθαρού κρυστάλλου και $\epsilon_{00,\rho}$ οι ηλεκτρονικές διηλεκτρικές σταθερές, οι τιμές των οποίων είναι 10.9 για το GaAs και 8.5 για το AlAs. Γνωρίζοντας την τιμή του λόγου $a_{p,\rho}/a_{v,\rho}$, από την σχέση (4.11) βρίσκουμε τις τιμές των παραμέτρων $a_{p,\rho}, a_{v,\rho}$ για τους δεσμούς Ga-As και Al-As.

Οι τιμές των παραγώγων των παραμέτρων $a'_{p,\rho}, a'_{v,\rho}$ και για τα δύο είδη δεσμών πρέπει να βρεθούν, αφού γι' αυτές δεν υπάρχουν τιμές στην βιβλιογραφία. Οι τιμές αυτές, σε συνδυασμό με τις παραμέτρους $a_{p,\rho}, a_{v,\rho}$ των δύο διαφορετικών δεσμών πρέπει να είναι τέτοιες ώστε:

α) Να αναπαράγουν όσο το δυνατόν καλλίτερα, τις σχετικές εντάσεις των παρόμοιων με LO(Γ) τρόπων δόνησης των δύο στρώσεων GaAs και AlAs των ΥΔ $(\text{GaAs})_n/(\text{AlAs})_m$ σύμφωνα με τα πειραματικά φάσματα σκέδασης Raman πρώτης τάξης μακριά από συνθήκες συντονισμού.

β) Να αναπαράγουν, όσο το δυνατόν καλλίτερα, τις σχετικές εντάσεις των ισχυρότερων τρόπων δόνησης των παρόμοιων με LO(Γ) του GaAs και AlAs των Μικτών Κρυστάλλων $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, σύμφωνα με τα αντίστοιχα πειραματικά φάσματα σκέδασης Raman πρώτης τάξης μακριά από συνθήκες συντονισμού.

γ) Η ένταση του παρόμοιου με LO(Γ) τρόπου κάθε στρώσης [GaAs η AlAs]



ΣΧΗΜΑ 13. Ενταση των κορυφών Raman που οφείλονται σε σκέδαση από τους τρόπους δόνησης της ΥΔ GaAs/AlAs [001]. Οι συνεχείς γραμμές είναι η ένταση που υπολογίσθηκε με το πρότυπο Πολωσιμότητας των Δεσμών στην γεωμετρία οπισθοσκέδασης $z(x+y, x+y)\bar{z}$ (a) για διάδοση φωνονίων παράλληλα με τον άξονα της ΥΔ. (b) για διάδοση υπό γωνία 15° με τον ίδιο άξονα. Η ένταση αναφέρεται σε όγκο κυψελίδας ίσο με τον όγκο της αντίστοιχης μοναδιαίας κυψελίδας της δομής του σφαλερίτη. Οι διακεκομμένες γραμμές είναι το πειραματικό φάσμα σκέδασης σε μη ιδανική γεωμετρία οπισθοσκέδασεως $z(x+y, x+y)z$ [3.12].

να είναι σχεδόν ίση με την ένταση του αντίστοιχου παρόμοιου με $T_0(\Gamma)$ τρόπου της αντίστοιχης στρώσης.

δ) Να αναπαράγονται ικανοποιητικά οι εντάσεις των τρόπων δόνησης με συχνότητες στην ακουστική περιοχή των καθαρών κρυστάλλων GaAs και AlAs, έτσι ώστε οι υπολογιζόμενοι λόγοι των εντάσεων αυτών των τρόπων ως προς

ΠΙΝΑΚΑΣ V. Τιμές των παραμέτρων πολωσιμότητας των δεσμών Ga-As και AlAs. Στην τελευταία στήλη δίνονται οι μονάδες των αντίστοιχων παραμέτρων.

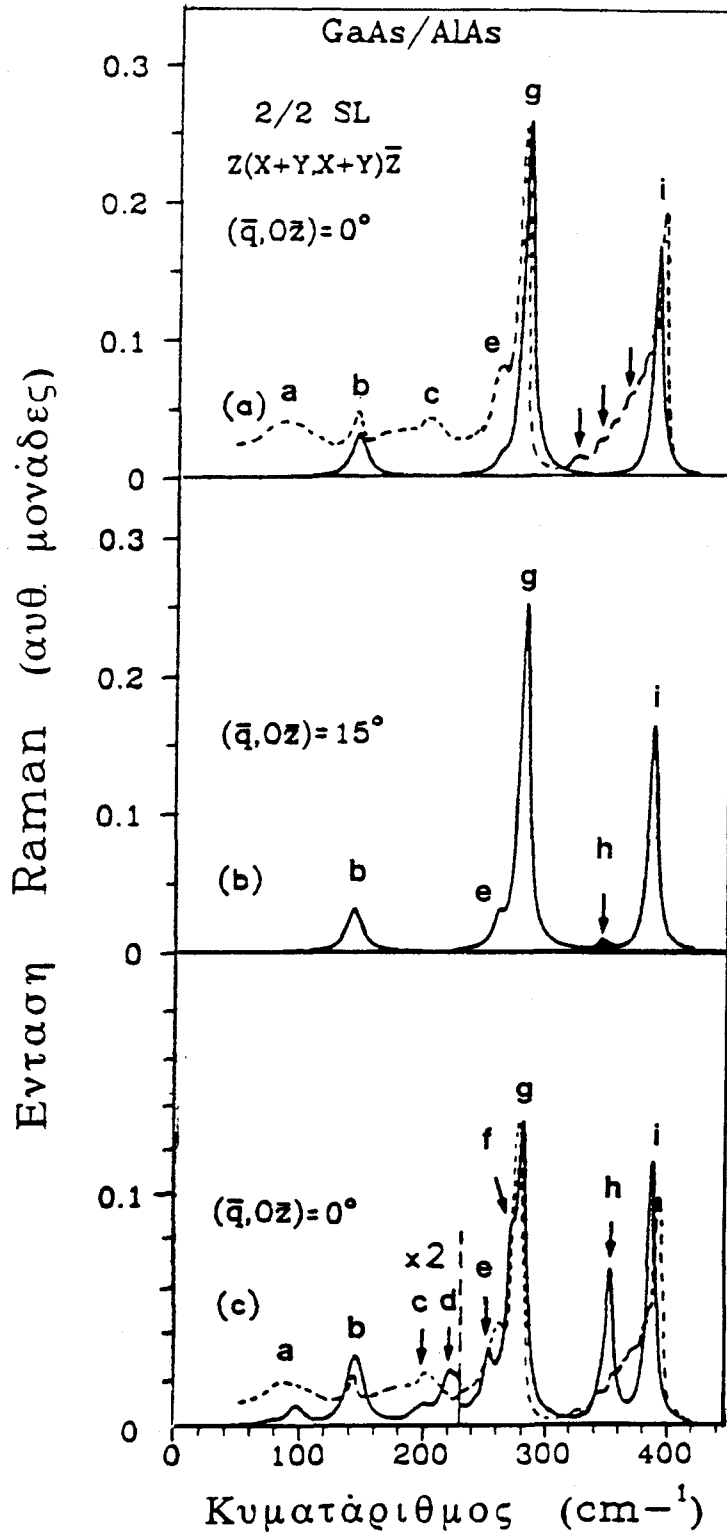
	Ga-As ($\rho=1$)	AlAs ($\rho=2$)
$a_{p,\rho}$	9.5	7.2 (\AA^3)
$a_{v,\rho}$	8.6	6.5 (\AA^3)
$a'_{p,\rho}$	-2.7	-3.0 (\AA^2)
$a'_{v,\rho}$	4.0	0.9 (\AA^2)

τις εντάσεις των παρόμοιων με LO(Γ) τρόπων, να συμφωνούν κατά το δυνατόν, με τους αντίστοιχους πειραματικούς λόγους.

Οι τιμές των παραμέτρων που ικανοποιούν και τις τέσσερις προϋποθέσεις δίνονται στον πίνακα V.

Στα Σχήματα 13(a), 14(a) οι συνεχείς γραμμές είναι οι εντάσεις των κορυφών που οφείλονται στην σκέδαση από τους διαμήκεις τρόπους των ΥΔ 1x1 και 2x2 [001] του κέντρου της πρώτης ζώνης Brillouin που διαδίδονται παράλληλα με τον άξονα Oz της ΥΔ. Τις εντάσεις υπολογίσαμε με το Πρότυπο της Πολωσιμότητας των Δεσμών με τις τιμές των παραμέτρων του Πίνακα V. Οι διακεκομμένες γραμμές [Σχήματα 13, 14], είναι οι πειραματικές εντάσεις των αντίστοιχων τρόπων [3.12]. Οι εντάσεις, πειραματικές και θεωρητικές αντιστοιχούν στην γεωμετρία οπισθοσκέδασης $z(x+y, x+y)\bar{z}$ στην οποία ανιχνεύονται οι A_1 και B_2 διαμήκεις τρόποι του κέντρου της πρώτης ζώνης Brillouin, οι οποίοι είναι ενεργοί στην σκέδαση Raman. Επειδή οι μονάδες είναι αυθαίρετες, ως ένταση αναφοράς για την σύγκριση μεταξύ των θεωρητικών και πειραματικών φασμάτων θεωρήσαμε την ένταση του παρόμοιου με LO(Γ) [B_2 διαμήκη] τρόπου του GaAs. Για να είναι δυνατή η σύγκριση των εντάσεων των τρόπων δόνησης μεταξύ ΥΔ διαφορετικού πάχους καθώς και μεταξύ ΥΔ και μικτών κρυστάλλων, θα χρησιμοποιήσουμε τις ίδιες μονάδες σε όλους τους υπολογισμούς των φασμάτων. Για τους τρόπους δόνησης των ΥΔ 1x1 και 2x2, χρησιμοποιήσαμε εύρος $\Gamma=7\text{cm}^{-1}$ για τους τρόπους με συχνότητες στην ακουστική περιοχή των συνιστωσών ενώσεων, ενώ για τους οπτικούς τρόπους GaAs και AlAs χρησιμοποιήσαμε $\Gamma=4.5\text{cm}^{-1}$ και 4cm^{-1} αντίστοιχα.

Στην ΥΔ 1x1 [001], οι δύο ισχυροί τρόποι [κορυφές c και e, Σχήμα 13(a)] είναι B_2 (διαμήκεις) τρόποι με συχνότητες 265.3cm^{-1} και 387.2cm^{-1} και προέρχονται από τις στρώσεις του GaAs και του AlAs αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες πειραματικές τιμές των συχνοτήτων αυτών των τρόπων είναι 273cm^{-1}



ΣΧΗΜΑ 14. Ένταση των κορυφών Raman που οφείλονται σε σκέδαση από τους τρόπους δόνησης της $\text{Y}\Delta$ $(\text{GaAs})_2/(\text{AlAs})_2$. Οι συνεχείς γραμμές υπολογίστηκαν με το πρότυπο Πολωσιμότητας των Δεσμών στην γεωμετρία οπισθοσκεδάσεως $z(x+y, x+y)\bar{z}$ (a) για διάδοση φωνονίων παράλληλα με τον άξονα της $\text{Y}\Delta$. (b) για διάδοση υπό γωνία 15° με τον ίδιο άξονα (c) σκέδαση από τους τρόπους δόνησης της μονοκλινούς 2×2 $\text{Y}\Delta$ για γεωμετρία και διεύθυνση διάδοσης όπως στο (a). Η ένταση αναφέρεται σε όγκο σκέδασης ίσο με τον όγκο της αντιστοιχης μοναδιαίας κυψελίδας της δομής του σφαλεριτη. Οι διακεκομμένες γραμμές είναι το πειραματικό φάσμα σκέδασης σε μη ιδανική γεωμετρία οπισθοσκεδάσεως $z(x+y, x+y)z$ [3.12].

και 384 cm^{-1} [3.12]. Η συχνότητα του A_1 τρόπου [κορυφή a, Σχήμα 13(a)] συμπίπτει με την συχνότητα του τρόπου δόνησης του LA(X) [219.3 cm^{-1}] του GaAs και AlAs. Αυτός ο τρόπος είναι ενεργός μόνο σε ΥΔ όπου το πλήθος των διατομικών στρώσεων τουλάχιστον από το ένα υλικό είναι περιττό. Η πλησιέστερη πειραματική κορυφή της ΥΔ 1×1 αντιστοιχεί σε συχνότητα 198 cm^{-1} και αποδίδεται σε σκέδαση από τον A_1 τρόπο που προέρχεται από τον LA(X) τρόπο δόνησης των καθαρών ενώσεων [3.12]. Δηλαδή, μεταξύ των δύο κορυφών, πειραματικής και θεωρητικής, φαίνεται να υπάρχει σημαντική διαφορά συχνότητας, περίπου 20 cm^{-1} , σε αντίθεση με τους οπτικούς τρόπους που διαφέρουν το πολύ 7 cm^{-1} .

Στην ΥΔ 2×2 [001], οι δύο ισχυροί τρόποι [κορυφές g και i, Σχήμα 14 (a)] είναι B_2 (διαμήκεις) τρόποι με συχνότητες 280.2 cm^{-1} και 386.3 cm^{-1} και προέρχονται από το GaAs και το AlAs αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες πειραματικές τιμές των συχνοτήτων των τρόπων αυτών είναι 276 cm^{-1} και 392 cm^{-1} [3.12]. Στο ίδιο Σχήμα 14(a), η κορυφή e προέρχεται από ένα ασθενικό A_1 τρόπο δόνησης στα 260.0 cm^{-1} . Ο A_1 τρόπος δόνησης με συχνότητα 143.4 cm^{-1} [κορυφή b, Σχήμα 14(a)], προέρχεται από το σημείο (0,0,0.5). Στο πειραματικό φάσμα της ΥΔ 2×2 η κορυφή a εμφανίζεται κοντά στα 80 cm^{-1} [Σχήμα 14(a)], ενώ αντίθετα στο θεωρητικό φάσμα δεν εμφανίζεται καμία δραστηριότητα, διότι όλοι οι τρόποι της ΥΔ 2×2 κάτω από τα 100 cm^{-1} στο κέντρο της πρώτης ζώνης Brillouin είναι εγκάρσιοι τρόποι [Σχήμα 9]. Ο τρόπος με συχνότητα 219.3 cm^{-1} που προέρχεται από το δίπλωμα του LA(X) δεν είναι ενεργός στην 2×2 ΥΔ. Όμως στο πειραματικό φάσμα [Σχήμα 14(a)] η κορυφή c εμφανίζεται στην ίδια περίπου συχνότητα 198 cm^{-1} με την πειραματική κορυφή a της ΥΔ 1×1 [Σχήμα 13(a)]. Για την εμφάνιση της δεν δίνεται καμία εξήγηση από τους ερευνητές που κατασκεύασαν την ΥΔ και κατέγραψαν το αντίστοιχο φάσμα Raman με την γραμμή 5145 \AA [$\omega_L = 2.41 \text{ eV}$] του Ar-ion Laser σε θερμοκρασία δωματίου [3.12]. Το ενεργειακό χάσμα E_0 της ΥΔ 2×2 στην ίδια θερμοκρασία είναι περίπου 2.1 eV [3.13, 4.2, 4.3] και άρα πρέπει ν' αποκλείσουμε την ενεργοποίηση κάποιου τρόπου στα 198 cm^{-1} λόγω συντονισμού. Αυτός ο τρόπος είναι πιθανόν να ενεργοποιείται λόγω απόκλισης της γεωμετρίας που χρησιμοποιήθηκε από την ιδανική γεωμετρία οπισθοσκέδασης.

Στην ιδανική γεωμετρία οπισθοσκέδασης, η προσπίπτουσα και η σκεδαζόμενη δέσμη είναι παράλληλες με τον άξονα Oz, ενώ στην μη ιδανική γεωμετρία οπισθοσκέδασης, η προσπίπτουσα η και σκεδαζόμενη δεν είναι παράλληλες με τον άξονα Oz. Πιστεύεται ότι κατά κανόνα σ' αυτή την γεωμετρία ενεργοποιούνται εν μέρει και οι εγκάρσιοι τρόποι του υλικού [3.1, 3.12, 4.4]. Στα Σχήματα 13(a) και 14(a), οι κορυφές των πειραματικών φασμάτων που σημειώνονται με

βέλη, αποδίδονται στην μερική ενεργοποίηση των εγκάρσιων τρόπων λόγω της απόκλισης της γεωμετρίας οπισθοσκέδασης από την ιδανική γεωμετρία οπισθοσκέδασης [3.12]. Για τις ΥΔ GaAs/AlAs που ο δείκτης διάθλασης είναι περίπου 3, ακόμη και για μεγάλη απόκλιση από την κάθετη πρόσπτωση, οι τρόποι δόνησης που ανιχνεύονται διαδίδονται σχεδόν παράλληλα με τον άξονα Oz.

Στα Σχήματα 13(b), 14(b) φαίνονται οι ενεργοί διατομές σκέδασης που υπολογίσθηκαν με διεύθυνση διάδοσης των τρόπων δόνησης αποκλίνουσα 15° ως προς τον άξονα Oz με κυματοδιάνυσμα σχεδόν μηδενικού μέτρου. Βλέπουμε ότι οι ενεργοί διατομές σκέδασης [Σχήματα 13(b), 14(b)] ελάχιστα μεταβάλλονται σε σχέση με τις αντίστοιχες διατομές σκέδασης των ΥΔ 1x1 και 2x2 για κάθετη πρόσπτωση [Σχήματα 13(a), 14(b)]. Στην ΥΔ 1x1, οι κορυφές b και d [Σχήμα 13(b)] οφείλονται στην σκέδαση από τους τρόπους στα 254.1 και 333.1 cm^{-1} , στους οποίους τα άτομα μετατοπίζονται πάνω στο επίπεδο xOz με συνιστώσες μετατόπισης κατά τις διευθύνσεις x και z. Και οι δύο τρόποι προέρχονται από τους αντίστοιχους παρόμοιους με TO(Γ) εγκάρσιους τρόπους των δύο στρώσεων GaAs και AlAs που ο εκφυλισμός τους αίρεται όταν η διεύθυνση προσέγγισης του κέντρου της ζώνης δεν είναι παράλληλη με την διεύθυνση (0, 0, ξ) [Σχήμα 8, μέσον]. Η ένταση της κορυφής d [Σχήμα 13(b)] είναι πολύ ασθενική και έχει πολλαπλασιασθεί επί 30. Στην ακουστική περιοχή, η ένταση και το σχήμα της κορυφής a της ΥΔ 1x1 παραμένει αμετάβλητο [Σχήμα 13(b)] με την αλλαγή διεύθυνσης διάδοσης των τρόπων δόνησης. Επιπλέον δεν αλλάζει η συχνότητα στην οποία εμφανίζεται η κορυφή a, διότι όπως είδαμε η συχνότητα του τρόπου στα 219.3 cm^{-1} δεν μεταβάλλεται με την αλλαγή διεύθυνσης του κυματοδιανύσματος σχεδόν μηδενικού μέτρου [Σχήμα 8, μέσον].

Στο φάσμα Raman της ΥΔ 2x2, οι τρόποι στα 344.7 cm^{-1} , [κορυφή h, Σχήμα 14(b)] και 260.1 cm^{-1} [κορυφή e, Σχήμα 14(b)], προέρχονται από την άρση του εκφυλισμού των αντίστοιχων παρόμοιων με TO(Γ) εγκάρσιων τρόπων των δύο στρώσεων και είναι μικτοί τρόποι. Στον σχηματισμό της κορυφής e [Σχήμα 14(b)] συνεισφέρει και ο A_1 τρόπος στα 260.0 cm^{-1} , ο οποίος εμφανίζεται και στην σκέδαση για κάθετη πρόσπτωση [κορυφή e, Σχήμα 14(a)]. Η ένταση της κορυφής h [Σχήμα 14(b)] είναι πολύ ασθενική και έχει πολλαπλασιασθεί επί 30. Οι εντάσεις των κορυφών στην ακουστική περιοχή συχνοτήτων των ΥΔ 1x1 και 2x2 [Σχήματα 13(b), 14(b)], για διεύθυνση διάδοσης των τρόπων δόνησης αποκλίνουσα κατά 15° , ελάχιστα μεταβάλλονται σε σχέση με τις εντάσεις για κάθετη πρόσπτωση [Σχήματα 13(a), 14(a)].

Στην ακουστική περιοχή δεν εμφανίζεται κορυφή στα 219.3 cm^{-1} για διεύθυνση διάδοσης των τρόπων δόνησης αποκλίνουσα 15° από τον άξονα Oz [Σχήμα 14(b)]. Η ένταση της κορυφής b [Σχήμα 14(b)] εμφανίζεται με πολύ μικρή

ασυμμετρία προς τα δεξιά που οφείλεται στην συνεισφορά από τον ασθενικό σε ένταση τρόπο στα 145.7 cm^{-1} . Η κορυφή στα 198 cm^{-1} της ΥΔ 2×2 αποκλείεται να προέρχεται από την μεταβολή συχνότητας του A_1 τρόπου στα 219.3 cm^{-1} λόγω απόκλισης από την ιδανική γεωμετρία οπισθοσκέδασης, διότι η συχνότητα αυτού του τρόπου δεν μεταβάλλεται σε όλες τις ενδιάμεσες διευθύνσεις του κυματοδιανύσματος [σχεδόν μηδενικού μέτρου] πάνω στο επίπεδο xOz [Σχήμα 9, μέσον]. Επιπλέον, η συχνότητα του τρόπου στα 219.3 cm^{-1} δεν μεταβάλλεται για οποιαδήποτε διεύθυνση κυματοδιανύσματος σχεδόν μηδενικού μέτρου. Άρα, η απόκλιση από την κάθετη πρόσπτωση δεν ενεργοποιεί τον τρόπο δόνησης στα 219.3 cm^{-1} στην ΥΔ 2×2 και δεν μεταβάλλει την συχνότητά του.

β) Υπερδομή $(\text{GaAs})_2/(\text{AlAs})_2$ [001] με αταξία στις ενδοεπιφάνειες.

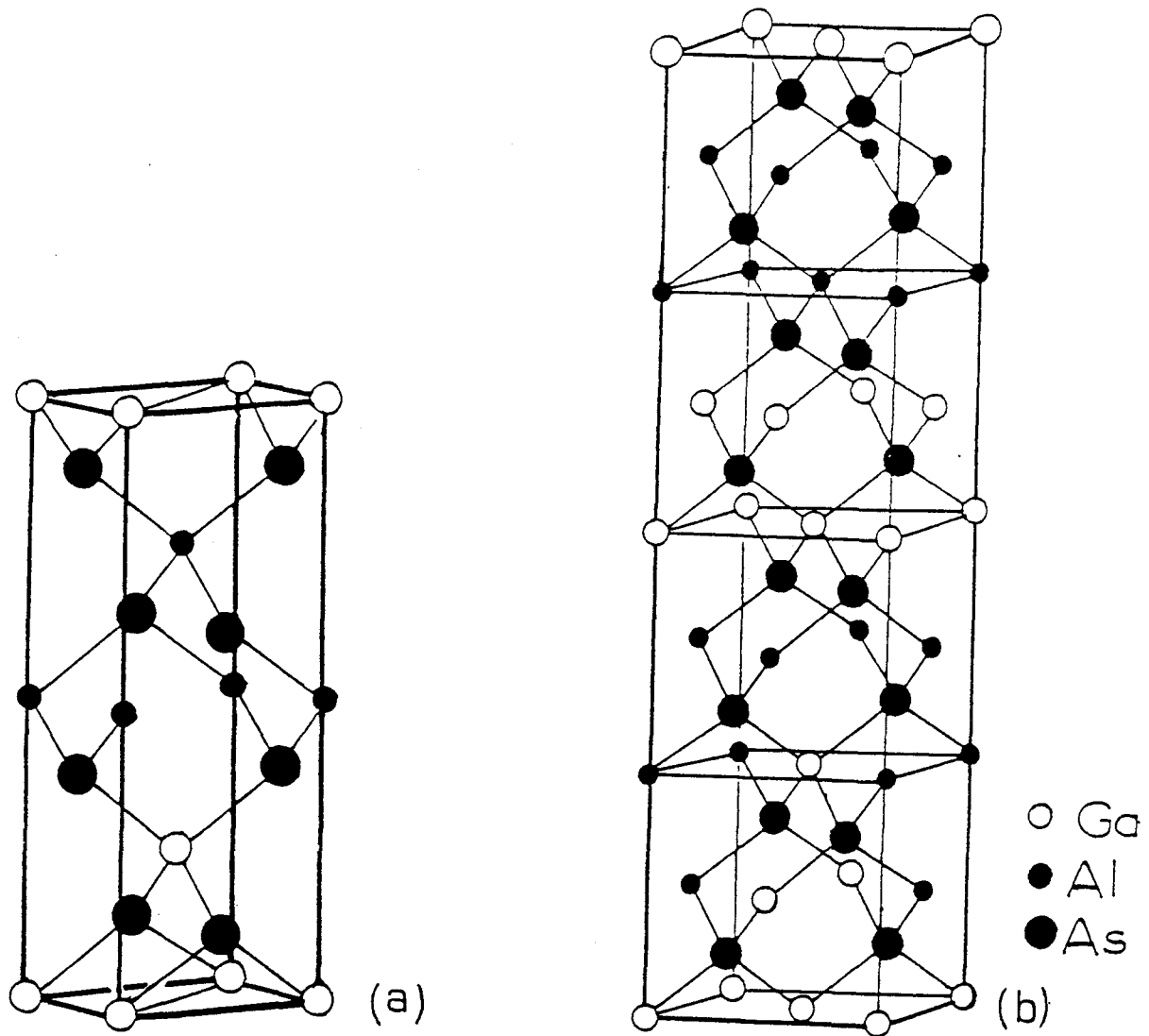
Αν συγκρίνουμε το σχήμα των γραμμών Raman των πειραματικών φασμάτων και των δύο ΥΔ $1 \times 1, 2 \times 2$ με το αντίστοιχο σχήμα των γραμμών Raman του Μικτού Κρυστάλου $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ για $x=0.50$ [Σχήμα 29(c)] θα δούμε ότι παρουσιάζουν πολλές ομοιότητες. Από τον τρόπο παρασκευής των ΥΔ πιστεύεται ότι υπάρχει κάποια αταξία σ' αυτές, δηλαδή είναι πολύ πιθανόν ότι κάποια κατιόντα Al βρίσκονται σε θέσεις που κανονικά αναμένεται να βρίσκονται κατιόντα Ga η και αντίστροφα, ιδιαίτερα κοντά στις ενδοεπιφάνειες των ΥΔ. Έτσι, αντί της στοιχειώδους κυψελίδας που περιγράφει την ιδανική 2×2 ΥΔ [Σχήμα 15(a)], υποθέτουμε ότι η ίδια ΥΔ περιγράφεται με την κυψελίδα του Σχήματος 15(b) και ότι ένα κατιόν Ga και ένα κατιόν Al, τα πλησιέστερα στην πρώτη ενδοεπιφάνεια, έχουν αμοιβαία αλλάξει θέσεις. Η νέα ΥΔ δεν έχει πλέον τετραγωνική συμμετρία αλλά ανήκει στο μονοκλινές σύστημα και έχει ομάδα συμμετρίας χώρου την C_2^1 . Σύμφωνα με τις σχέσεις (3.7) και (3.8), τα σημεία της ζώνης Brillouin που διπλώνονται στο κέντρο της πρώτης ζώνης Brillouin της ΥΔ με μειωμένη συμμετρία είναι:

- Από την διεύθυνση $(0, 0, \xi)$ τα σημεία με $\xi=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0, 1.25(=0.75), 1.50(=0.50), 1.75(=0.25)$.
- Τα σημεία $(1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1)$.
- Από τις διευθύνσεις $Z(1, \xi, 0)$ και $Z(0, 1, \xi)$ τα σημεία με $\xi=0.25, 0.5, 0.75(=0.25)$.

Δηλαδή συνολικά 16 σημεία τα οποία δίνουν τους 96 βαθμούς ελευθερίας της Υπερδομής. Οι τρόποι δόνησης στο κέντρο της πρώτης ζώνης Brillouin κατανέμονται στις μη αναγόμενες παραστάσεις ως εξής

$$64A + 32B$$

$$(4.12)$$



ΣΧΗΜΑ 15. (α)Θεμελιώδης κυψελίδα της ΥΔ $(\text{GaAs})_2/(\text{AlAs})_2$ [001] που ανήκει στην ομάδα συμμετρίας χώρου D_{2d}^5 . (β)Κυψελίδα της ΥΔ $(\text{GaAs})_2/(\text{AlAs})_2$ [001] που ανήκει στην ομάδα συμμετρίας χώρου C_2^1 .

και είναι όλοι είναι ενεργοί στην σκέδαση Raman. Οι A τρόποι είναι μικτοί τρόποι και τα άτομα μετατοπίζονται παράλληλα με τους άξονες Ox, Oz , ενώ οι B τρόποι είναι αμιγώς εγκάρσιοι και τα άτομα μετατοπίζονται παράλληλα με τον άξονα Oy . Οι πρώτες παράγωγοι της πολωσιμότητας των A και B τρόπων [4.5-4.6] έχουν την μορφή

$$a'(A) = \begin{bmatrix} a & b & 0 \\ b & c & 0 \\ 0 & 0 & d \end{bmatrix} \quad a'(B) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & f \\ e & f & 0 \end{bmatrix} \quad (4.13)$$

Αρα στην γεωμετρία $z(x+y, x+y)z$ μπορούν να ανιχνευθούν μόνον οι A τρόποι

ΠΙΝΑΚΑΣ VI. Συχνότητες των τρόπων δόνησης των κρυστάλλων GaAs,AlAs στα σημεία (0,0,ξ), όπου ξ=0.25,0.50,0.75,1.0. Οι συχνότητες των διαμήκων τρόπων δίνονται στην πρώτη και δεύτερη στήλη και οι αντίστοιχες μέσες τιμές των ακουστικών τρόπων στην τρίτη στήλη. Οι συχνότητες των εγκάρσιων τρόπων δίνονται στην τέταρτη και πέμπτη στήλη ενώ οι μέσες τιμές των αντίστοιχων ακουστικών τρόπων δίνονται στην έκτη στήλη.

Διαμήκεις τρόποι			Εγκάρσιοι τρόποι		
GaAs	AlAs	$\omega=(\omega_1+\omega_2)/2$	GaAs	AlAs	$\omega=(\omega_1+\omega_2)/2$
70.6	83.2	76.9	39.5	47.8	63.4
135.3	154.4	145.1	67.0	84.4	75.7
188.6	202.0	195.6	77.5	103.0	90.3
219.3	219.3	219.3	78.7	107.2	93.0
242.1	385.9		250.1	295.0	
259.3	386.1		251.4	303.9	
274.7	386.8		256.2	326.5	
283.3	388.2		263.0	349.6	
286.0	389.0		266.3	359.3	

ΠΙΝΑΚΑΣ VII. Συχνότητες των τρόπων δόνησης των κρυστάλλων GaAs,AlAs στα σημεία (1,ξ,0). Για ξ=0.25, οι συχνότητες δίνονται στην πρώτη και δεύτερη στήλη και οι αντίστοιχες μέσες τιμές των ακουστικών τρόπων στην τρίτη στήλη. Για ξ=0.5, οι συχνότητες δίνονται στην τέταρτη και πέμπτη στήλη ενώ οι μέσες τιμές των αντίστοιχων ακουστικών τρόπων δίνονται στην έκτη στήλη.

Σημείο (1,0.25,0.0)			Σημείο (1,0.5,0.0) (W)		
GaAs	AlAs	$\omega=(\omega_1+\omega_2)/2$	GaAs	AlAs	$\omega=(\omega_1+\omega_2)/2$
84.2	112.0	98.1	86.6	112.1	99.4
110.2	143.1	126.7	140.6	168.8	154.7
220.6	223.9	222.3	201.1	229.1	215.1
221.4	294.8		229.1	294.3	
245.9	305.1		237.1	323.1	
262.8	377.3		267.9	358.7	

δόνησης.

Στο Σχήμα 14(c) βλέπουμε τις εντάσεις Raman των A τρόπων δόνησης στην ιδανική γεωμετρία οπισθοσκέδασης $z(x+y, x+y)\bar{z}$ όπου τα φωνόνια διαδίδονται ακριβώς παράλληλα με τον άξονα Oz. Η συμφωνία μεταξύ του υπολογισθέντος και του πειραματικού φάσματος είναι πολύ καλή και πολύ περισσότερο ικανοποιητική σε σχέση με το υπολογιζόμενο φάσμα της ιδανικής ΥΔ 2x2 με ομάδα συμμετρίας την D_{2d}^5 . Οι επιπλέον τρόποι δόνησης που εμφανίζονται σε σχέση με την ιδανική ΥΔ 2x2, προέρχονται από σημεία της διεύθυνσης Z και τα σημεία (0,0,0.25), (0,0,0.75). Για να βρούμε απο ποιούς τρόπους προέρχονται

οι επιπλέον κορυφές στο φάσμα Raman της μη ιδανικής ΥΔ [Σχήμα 14(c)], υπολογίσαμε τις συχνότητες των καθαρών κρυστάλλων GaAs και AlAs στα σημεία που διπλώνονται στο κέντρο της ζώνης για να δώσουν τους τρόπους δόνησης της ΥΔ. Στις δύο πρώτες στήλες του πίνακα VI δίνονται οι συχνότητες των διαμήκων τρόπων των δύο κρυστάλλων στα σημεία της διεύθυνσης (0,0,ξ), ενώ στην τέταρτη και πέμπτη στήλη δίνονται οι συχνότητες των εγκάρσιων τρόπων δόνησης των δύο κρυστάλλων στα ίδια σημεία. Στην τρίτη και έκτη στήλη του ίδιου πίνακα δίνεται η μέση συχνότητα των δύο αντίστοιχων ακουστικών συχνοτήτων στο ίδιο σημείο της ζώνης Brillouin. Στις δύο πρώτες στήλες του πίνακα VII δίνονται οι συχνότητες των δύο καθαρών κρυστάλλων GaAs και AlAs αντίστοιχα στο σημείο [1.0,0.25,0.0] και οι αντίστοιχες μέσες τιμές των ακουστικών συχνοτήτων στην τρίτη στήλη. Στην τέταρτη και πέμπτη στήλη δίνονται οι συχνότητες των δύο κρυστάλλων στο σημείο W(1.0,0.5,0.0) και στην έκτη στήλη δίνονται οι αντίστοιχες μέσες τιμές για τις ακουστικές συχνότητες.

Οι δύο ισχυροί Α τρόποι δόνησης της μονοκλινούς ΥΔ [κορυφές g και i, Σχήμα 14(c)] είναι σαφώς διαμήκεις και έχουν συχνότητες 279.9 cm^{-1} και 387.0 cm^{-1} αντίστοιχα, δηλαδή οι συχνότητες τους ουσιαστικά συμπίπτουν με τις συχνότητες των δύο αντίστοιχων ισχυρών Β₂ τρόπων της τετραγωνικής 2x2 ΥΔ [κορυφές g, i, Σχήμα 14(a)]. Οι τρόποι δόνησης στα 253.1 cm^{-1} και 271.2 cm^{-1} [κορυφές e και f, Σχήμα 14(c)] είναι κατ'έξοχήν διαμήκεις και προέρχονται από τα σημεία της διεύθυνσης (0,0,ξ). Οι διαμήκεις τρόποι δόνησης του AlAs κατά μήκος αυτής της διεύθυνσης έχουν συχνότητες μεγαλύτερες από 385 cm^{-1} (πίνακας VI, δεύτερη στήλη) και άρα ο τρόπος δόνησης στα 351.9 cm^{-1} [κορυφή h, Σχήμα 14(c)] προέρχεται από την διεύθυνση Z(1,ξ,0).

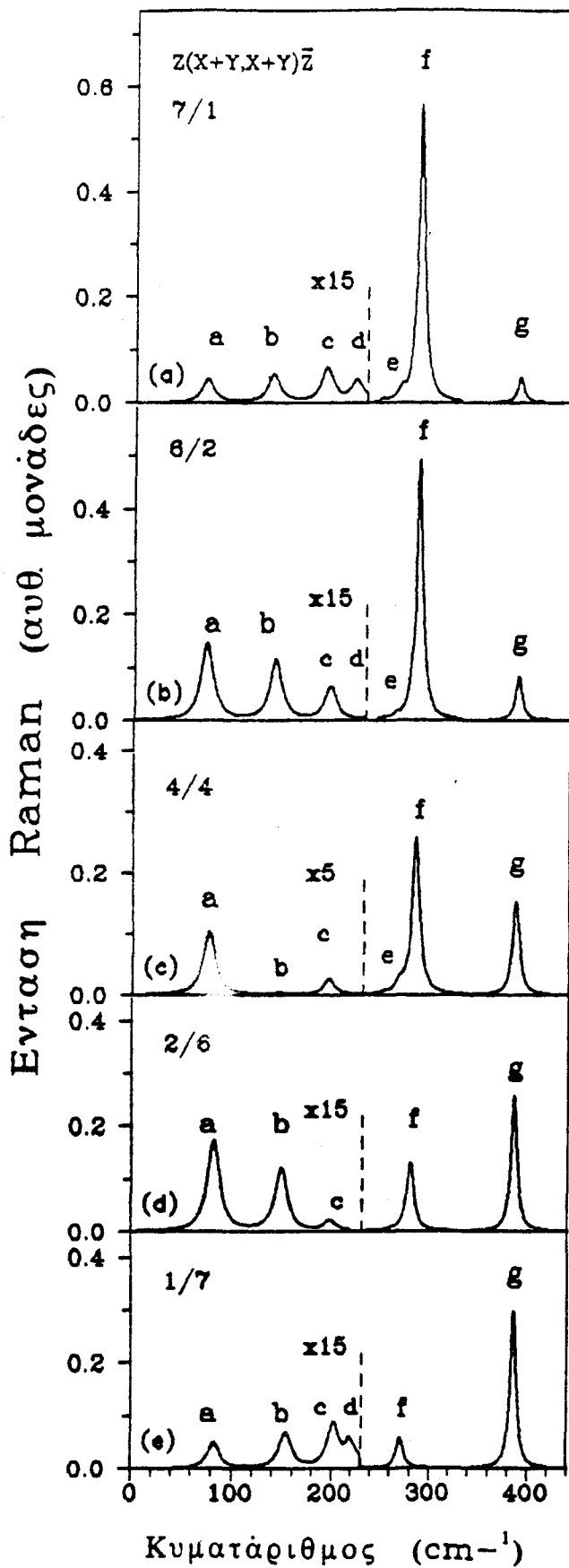
Στην ακουστική περιοχή συχνοτήτων, ο τρόπος δόνησης στα 219.3 cm^{-1} [κορυφή d, Σχήμα 14(c)], προέρχεται από τον τρόπο δόνησης LA(X) και μολονότι στο φάσμα της ιδανικής ΥΔ 2x2 δεν εμφανίζεται, εδώ είναι ενεργός λόγω της αταξίας της ΥΔ. Οι σαφώς διαμήκεις τρόποι στα 200.4 και 143.1 cm^{-1} [κορυφές c και b αντίστοιχα στο Σχήμα 14(c)] προέρχονται επίσης από την διεύθυνση (0,0,ξ). Οι πλησιέστερες μέσες συχνότητες στις συχνότητες των δύο προηγούμενων τρόπων είναι 195.6 cm^{-1} και 145.1 cm^{-1} [πίνακας VI, τρίτη στήλη] και αντιστοιχούν στα σημεία (0,0,0.75) και (0,0,0.5). Άρα, οι δύο τρόποι με συχνότητες 200.4 και 143.1 cm^{-1} προέρχονται αντίστοιχα από τα δύο προηγούμενα σημεία. Ο τρόπος δόνησης στα 97.2 cm^{-1} , [κορυφή a, Σχήμα 14(c)], έχει σαφώς μικτό χαρακτήρα και άρα προέρχεται από την διεύθυνση Z(1,ξ,0). Κοντά στην συχνότητα του τρόπου αυτού βρίσκονται και οι μέσες συχνότητες των τρόπων που προέρχονται από τα σημεία (1,0.25,0.0) [πίνακας VII, τρίτη

στήλη] (1,0.5,0.0) [πίνακας VII, έκτη στήλη] και η μέση συχνότητα των TA(X) τρόπων [πίνακας VI, τρίτη στήλη]. Κατ' αρχήν, αποκλείεται ο τρόπος δόνησης στα 97.2 cm^{-1} να προέρχεται από το σημείο X γιατί οι συνιστώσες μετατόπισης των ιόντων κατά τον άξονα Oz σ' αυτό τον τρόπο είναι μεγαλύτερες απ' ότι είναι παράλληλα με τους άξονες Ox και Oy. Η ασθενική κορυφή στα αριστερά της κορυφής a εμφανίζεται στην συχνότητα 78.4 cm^{-1} [Σχήμα 14(c)] η οποία βρίσκεται πολύ κοντά στην μέση τιμή των LA(0,0,0.25) τρόπων δόνησης [πίνακας VI].

Επειδή η ακουστική περιοχή του GaAs επικαλύπτεται με την ακουστική περιοχή του AlAs, διατάσσουμε σε αύξουσα διαδοχή τις συχνότητες των ακουστικών τρόπων του GaAs και AlAs, ητοι: TA(0,0,0.25), TA(0,0,0.5), LA(0,0,0.25), TA(0,0,0.75), TA(X), $A_3(1,0.25,0)$, $A_3(1,0.5,0)$, $A_2(1,0.25,0)$, LA(0,0,0.5), LA(0,0,0.75), LA(X). Οι δείκτες 2,3 συμβολίζουν τους δύο μικρότερους σε συχνότητα ακουστικούς τρόπους στα σημεία (1,0.25,0), (1,0.5,0). Λαμβάνοντας υπόψιν στην παραπάνω διαδοχή και το πλήθος των τρόπων που προέρχονται από τα ισοδύναμα σημεία έξω από την πρώτη ζώνη, διατάσσουμε σε αύξουσα διαδοχή τους τρόπους της YΔ στην ακουστική περιοχή και υποθέτουμε ότι ο n-οστός τρόπος δόνησης προέρχεται από τον n-οστό τροπό της διαδοχής του καθαρού κρυστάλλου στο αντίστοιχο σημείο. Με αυτή την λογική βρίσκουμε ότι οι τρόποι στα 200 cm^{-1} , 143.1 cm^{-1} , 97.2 cm^{-1} προέρχονται από τους τρόπους δόνησης LA(0,0,0.75), LA(0,0,0.5), $A_3(1,0.25,0)$ αντίστοιχα. Επιπλέον βρίσκουμε ότι ο τρόπος στα 78.4 cm^{-1} προέρχεται από τους LA(0,0,0.25) τρόπους δόνησης.

Αρα η κορυφή c κοντά στα 200 cm^{-1} [Σχήματα 14(a), 14(c)] δεν οφείλεται στην σκέδαση από τον τρόπο δόνησης του οποίου η συχνότητα συμπίπτει με την συχνότητα του LA(X) τρόπου δόνησης, αλλά στην σκέδαση από τον τρόπο δόνησης που η συχνότητά του βρίσκεται κοντά στην συχνότητα του LA(0,0,0.75) των καθαρών κρυστάλλων GaAs και AlAs. Στην ένταση της ίδιας κορυφής στα πειραματικά φάσματα είναι πολύ πιθανό ότι συνεισφέρουν τρόποι από διευθύνσεις με χαμηλότερη συμμετρία από την διεύθυνση Δ(0,0,ξ). Η αταξία της YΔ έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση επιπλέον κορυφών όπως η κορυφή a [Σχήμα 14(c)], οι οποίες δεν εμφανίζονται στο φάσμα Raman της ιδανικής YΔ [Σχήμα 14(a)].

Για την ίδια YΔ υπολογίσαμε τις εντάσεις των κορυφών με διεύθυνση διάδοσης των τρόπων δόνησης αποκλίνουσα 15° από τον άξονα Oz τις οποίες βρήκαμε σχεδόν ίδιες με τις εντάσεις για την ιδανική γεωμετρία οπισθοσκέδασης [συνεχείς γραμμές, Σχήμα 14(c)]. Αρα λοιπόν οι επιπλέον τρόποι που εμφανίζονται κοντά στους ισχυρούς διαμήκεις τρόπους και έχουν ως αποτέλεσμα να εμφανίζονται ασύμμετρες οι γραμμές Raman, πρέπει να οφείλονται κατά



ΣΧΗΜΑ 16. Μεταβολή των εντάσεων των κορυφών Raman που οφείλονται σε σκέδαση από τους A_1 και B_2 διαμήκεις τρόπων με το πλήθος των στρώσεων των ΥΔ $(GaAs)_n/(AlAs)_m$ [001], $n+m=8$ για γεωμετρία σκέδασης $z(x+y, x+y)\bar{z}$. Η ένταση αναφέρεται σε όγκο σκέδασης ίσο με τον όγκο της αντίστοιχης μοναδιαίας κυψελίδας της δομής του σφαλερίτη.

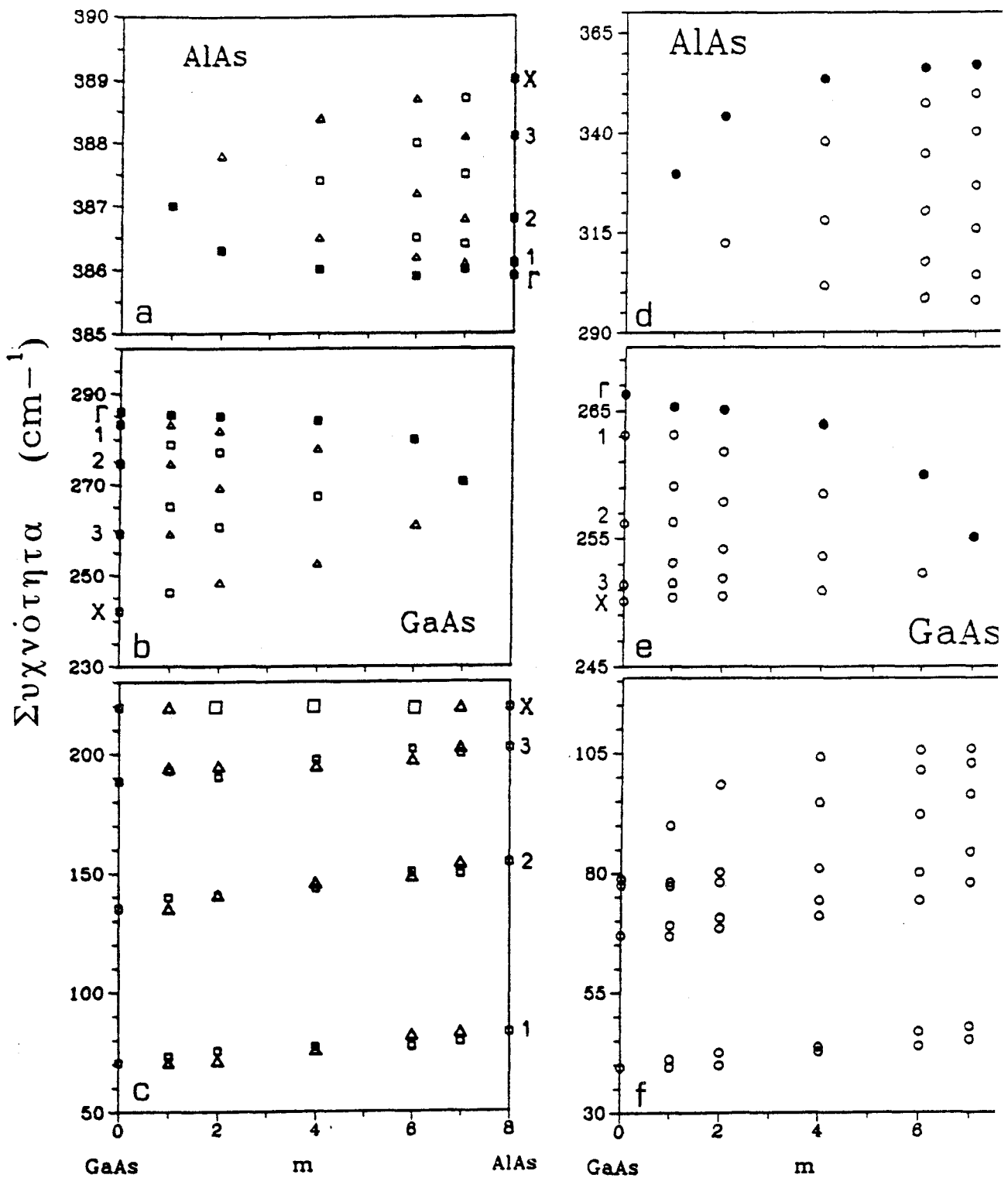
κύριο λόγο στην χαμηλή συμμετρία της ΥΔ και λιγότερο στην απόκλιση από την ιδανική γεωμετρία οπισθοσκέδασης. Κρίνοντας μόνο από τις τιμές των συχνοτήτων μπορεί να οδηγηθεί κανείς σε λάθος συμπεράσματα αφού στην συγκεκριμένη ΥΔ που μελετήσαμε οι ισχυρότεροι εγκάρσιοι τρόποι δόνησης των δύο στρώσεων έχουν συχνότητες κοντά στα 260 cm^{-1} και 345 cm^{-1} , δηλαδή κοντά στις συχνότητες των κορυφών e και h [Σχήμα 14(c)]. Αυτοί οι τρόποι δεν έχουν καμία συνεισφορά στην γεωμετρία οπισθοσκέδασης ανεξάρτητα αν αυτή είναι ιδανική ή όχι.

γ) Υπερδομές $(\text{GaAs})_n/(\text{AlAs})_m$ [001], $n+m=8$.

Η μελέτη των ΥΔ $(\text{GaAs})_n/(\text{AlAs})_m$ με σταθερό πλήθος διατομικών στρώσεων παρέχει την δυνατότητα μελέτης των μεταβολών όσον αφορά τα χαρακτηριστικά των τρόπων δόνησης συναρτήσει της συγκέντρωσης των συνιστωσών ενώσεων.

Στα σχήματα 16(a)-16(e) φαίνονται οι μεταβολές της έντασης των κορυφών με την μεταβολή του πάχους των στρώσεων, για σταθερό συνολικά πάχος στρώσεων ($n+m=8$). Οι κορυφές οφείλονται σε σκέδαση από τους διαμήκεις A_1 και B_2 τρόπους δόνησης του κέντρου της πρώτης ζώνης Brillouin που διαδίδονται παράλληλα με την διεύθυνση ανάπτυξης της ΥΔ. Στα σχήματα 17(a)-17(f) βλέπουμε την μεταβολή των συχνοτήτων των τρόπων δόνησης για τις αντίστοιχες μεταβολές πάχους [διαμήκεις τρόποι Σχήματα 17(a)-17(c), εγκάρσιοι τρόποι 17(d)-17(f)]. Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα για τις ΥΔ $(\text{GaAs})_n/(\text{AlAs})_m$ [3.1,3.13] το εύρος Γ στο μισό του ύψους της κορυφής Raman των οπτικών τρόπων δόνησης σταδιακά μειώνεται με την αύξηση του πλήθους των στρώσεων κάθε υλικού. Γι' αυτό τον λόγο, για τους οπτικούς τρόπους της στρώσης του GaAs χρησιμοποιήσαμε εύρος $\Gamma=4.5 \text{ cm}^{-1}$ για τέσσερεις ή λιγότερες στρώσεις και $\Gamma=3.5 \text{ cm}^{-1}$ για περισσότερες. Για τους οπτικούς τρόπους της στρώσης του AlAs χρησιμοποιήσαμε εύρος $\Gamma=4 \text{ cm}^{-1}$ και 3.5 cm^{-1} για αντίστοιχο πλήθος στρώσεων.

Η αύξηση του πάχους της στρώσης του AlAs οδηγεί σε αύξηση της έντασης της κορυφής που οφείλεται κυρίως στην σκέδαση από τον αντίστοιχο διαμήκη B_2 τρόπο που είναι παρόμοιος με $\text{LO}(\Gamma)$ του AlAs [κορυφή g, Σχήματα 16(a)-16(e)]. Αντίθετα, η συχνότητα αυτού του τρόπου μειώνεται με την αύξηση του πλήθους των στρώσεων του AlAs [μαύρα τετράγωνα, Σχήμα 17(a)]. Οι υψηλότεροι σε συχνότητα διαμήκεις τρόποι δόνησης της στρώσης του AlAs δεν είναι οι παρόμοιοι με $\text{LO}(\Gamma)$ τρόποι, αλλά αυτοί που προέρχονται από άλλα σημεία της διεύθυνσης Δ λόγω της μορφής της καμπύλης διασποράς της συχνότητας



ΣΧΗΜΑ 17. Μεταβολή των συχνοτήτων των τρόπων δόνησης με το πλήθος των στρώσεων GaAs, AlAs στην ΥΔ $(\text{GaAs})_n/(\text{AlAs})_m$ $n+m=8$. Οι συχνότητες των A_1 και B_2 τρόπων συμβολίζονται με τρίγωνα και τετράγωνα αντίστοιχα [(a),(b),(c)], ενώ των εγκάρσιων E τρόπων, συμβολίζονται με κύκλους [(d),(e),(f)]. Μαύρα τετράγωνα και μαύροι κύκλοι συμβολίζουν τις συχνότητες των παρόμοιων με LO(Γ) και TO(Γ) τρόπων δόνησης.

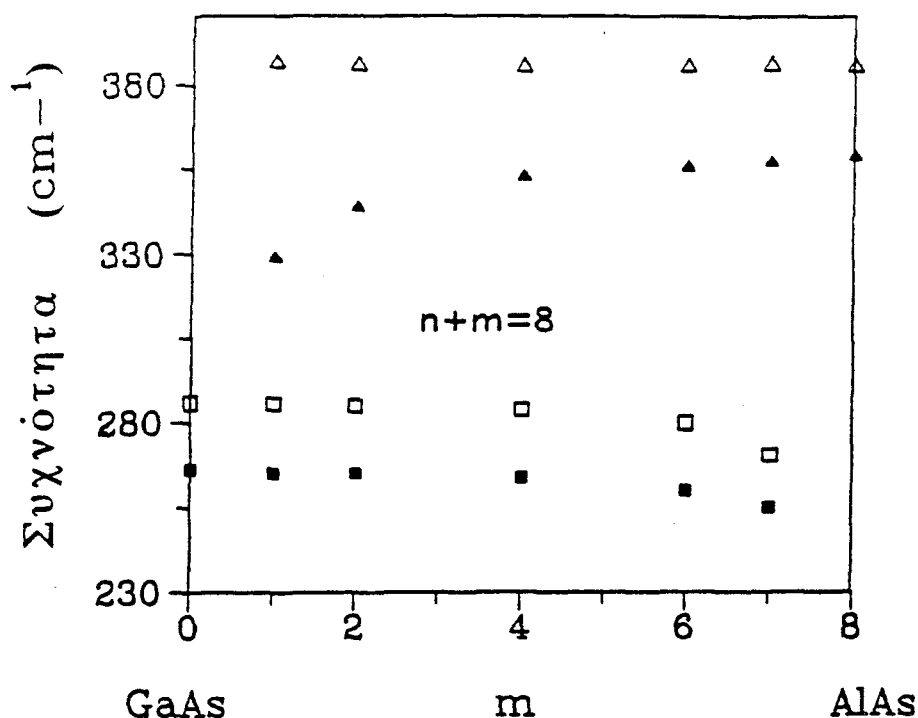
σ'αυτή την διεύθυνση [Σχήμα 4(β)]. Επειδή ορισμένοι απ'αυτούς τους τρόπους είναι ενεργοί και έχουν μικρή ένταση, η κορυφή g εμφανίζει πολύ μικρή

ασυμμετρία προς τα δεξιά ως προς το εύρος της για τέσσερεις ή περισσότερες διατομικές στρώσεις AlAs [Σχήματα 16(c)-16(e)].

Η ένταση της κορυφής f [Σχήματα 16(a)-16(e)] οφείλεται κυρίως στην σκέδαση από τον διαμήκη τρόπο συμμετρίας B_2 που είναι παρόμοιος με $L0(\Gamma)$ του GaAs. Αυτός ο τρόπος έχει την υψηλότερη συχνότητα απ'όλους τους υπόλοιπους διαμήκεις τρόπους στην οπτική περιοχή του GaAs, ανεξάρτητα από το πλήθος των στρώσεων του ίδιου υλικού [Σχήμα 17(b)]. Για τέσσερεις ή περισσότερες διατομικές στρώσεις GaAs, αυτή η κορυφή εμφανίζει μικρή ασυμμετρία προς τα αριστερά λόγω της ύπαρξης ασθενικών σε ένταση διαμήκων τρόπων με μικρότερες συχνότητες [κορυφές e , Σχήματα 16(a)-16(c)]. Η ένταση της κορυφής f μειώνεται σταδιακά με την μείωση των στρώσεων του GaAs [Σχήματα 16(a)-16(e)] και η συχνότητα του παρόμοιου με $L0(\Gamma)$ τρόπου της ίδιας στρώσης μετατοπίζεται προς μικρότερες συχνότητες [μαύρα τετράγωνα, Σχήμα 17(b)].

Στο ίδιο σχήμα 17(b) βλέπουμε ότι με την μείωση του πάχους της στρώσης του GaAs, οι συχνότητες των τρόπων πάνω από τα 270.6 cm^{-1} οι οποίοι προέρχονται από το σημείο $(0,0,0.25)$, [1 στο Σχήμα 17(b)], σταδιακά μειώνονται, ενώ αντίθετα αυξάνονται οι συχνότητες των τρόπων κάτω από τα 270.6 cm^{-1} που προέρχονται από τα σημεία $(0,0,0.75)$ και $(0,0,1)$ [3 και X αντίστοιχα, Σχήμα 17(b)]. Οι τρόποι που προέρχονται από το σημείο $(0,0,0.5)$ δεν εμφανίζονται για λιγότερες από έξι διατομικές στρώσεις [$n=6$] γιατί μετατρέπονται σε τρόπους δόνησης των στρώσεων του AlAs.

Οι ισχυρότερες κορυφές Raman στην ακουστική περιοχή [κορυφές a, b, c, d , Σχήμα 16(c)], οφείλονται σε διαμήκεις τρόπους δόνησης συμμετρίας A_1 στο κέντρο της πρώτης ζώνης Brillouin. Με εξαίρεση τις κορυφές d , όλες οι υπόλοιπες περιέχουν μια μικρή συνεισφορά στην ένταση από διαμήκεις B_2 τρόπους, διότι οι A_1 και B_2 τρόποι εμφανίζονται πάντοτε ανά ζεύγη με συχνότητες που διαφέρουν πολύ λίγο μεταξύ τους. Στο Σχήμα 17(c) φαίνεται η μεταβολή των συχνοτήτων των A_1 και B_2 τρόπων [ανοιχτά τρίγωνα και τετράγωνα αντίστοιχα] με την μεταβολή του πλήθους των στρώσεων του AlAs. Στην ΥΔ με 7 διατομικές στρώσεις GaAs και μία AlAs, οι συχνότητες των τρόπων δόνησης που αντιστοιχούν στις κορυφές a, b, c βρίσκονται κοντά στις συχνότητες των διαμήκων τρόπων του καθαρού κρυστάλλου GaAs στα σημεία $(0,0,0.25)$, $(0,0,0.5)$, $(0,0,0.75)$ [1,2,3 στο Σχήμα 17(c)]. Με την σταδιακή αύξηση του πάχους της στρώσης του AlAs και την ταυτόχρονη μείωση του πάχους της στρώσης του GaAs, οι κορυφές a, b, c μετατοπίζονται προς μεγαλύτερες συχνότητες, και για 7 διατομικές στρώσεις AlAs και μία GaAs, σχεδόν συμπίπτουν με τις συχνότητες των διαμήκων τρόπων δόνησης του καθαρού κρυστάλλου AlAs στα σημεία $(0,0,$



ΣΧΗΜΑ 18. Μεταβολή των συχνοτήτων των παρόμοιων με LO(Γ) του GaAs και AlAs (ανοιχτά τρίγωνα και τετράγωνα) και των αντίστοιχων παρόμοιων με TO(Γ) τρόπων δόνησης (γεμάτα τρίγωνα και τετράγωνα) με το πάχος των δύο στρώσεων στην ΥΔ (GaAs)_n/(AlAs)_m n+m=8. Το σημείο Γ προσεγγίζεται από την διεύθυνση (0,0, ξ).

0.25), (0,0,0.5), (0,0,0.75). Μαζί με τους τρόπους δόνησης που προέρχονται από το LA(X), οι διαμήκεις τρόποι σχηματίζουν τέσσερεις ομάδες συχνοτήτων με την μεταβολή του πάχους των στρώσεων GaAs και AlAs. Οι κορυφές d οφείλονται στην σκέδαση του τρόπου που προέρχεται από τον LA(X) τρόπο δόνησης στα 219.3 cm^{-1} . Αυτός ο τρόπος είναι ενεργός στην σκέδαση Raman στις ΥΔ 7×1 και 1×7 [Σχήματα 16(a), 16(e)], δηλαδή μόνο όταν ο τρόπος αυτός ανήκει στην A_1 μη αναγόμενη παράσταση. Ο τρόπος αυτός είναι κοινός σε όλες τις ΥΔ (GaAs)_n/(AlAs)_m ανεξάρτητα από το πάχος των στρώσεων και έχει πάντοτε την ίδια συχνότητα γιατί στο σημείο X κινούνται μόνο τα ανιόντα As και αφού υπολογίζουμε τις αλληλεπιδράσεις και των δύο στρώσεων με τις ίδιες παραμέτρους η συχνότητα του τρόπου δεν μεταβάλλεται.

Στα Σχήματα 17(d), 17(e), 17(f) φαίνονται οι μεταβολές της συχνότητας των εγκάρσιων διπλά εκφυλισμένων τρόπων δόνησης, συμμετρίας E στο κέντρο της πρώτης ζώνης Brillouin, με την αύξηση του πλήθους των στρώσεων του AlAs

στις οπτικές περιοχές AlAs, GaAs και στην ακουστική περιοχή αντίστοιχα. Οι εγκάρσιοι τρόποι που έχουν την μεγαλύτερη συχνότητα απ' όλους τους υπόλοιπους ίδιας συμμετρίας τρόπους στις οπτικές περιοχές AlAs και GaAs, είναι οι παρόμοιοι με TO(Γ) των αντίστοιχων καθαρών κρυστάλλων και συμβολίζονται με μαύρους κύκλους στα Σχήματα 17(d) και 17(e). Αυτοί οι τρόποι είναι οι ισχυρότεροι σε ένταση εγκάρσιοι τρόποι και οι εντάσεις τους μεταβάλλονται με το πλήθος των στρώσεων όπως οι εντάσεις των αντίστοιχων παρόμοιων με LO(Γ) τρόπων. Οι εγκάρσιοι τρόποι δόνησης με συχνότητες στην ακουστική περιοχή σχηματίζουν τέσσερις ομάδες συχνοτήτων με την μεταβολή του πλήθους των στρώσεων [Σχήμα 17(f)]. Οι συχνότητες των εγκάρσιων τρόπων σχεδόν συμπίπτουν με τις συχνότητες των αντίστοιχων εγκάρσιων τρόπων του GaAs στα σημεία (0,0,0.25), (0,0,0.5), (0,0,0.75), (0,0,1) όταν η ΥΔ αποτελείται από επτά διατομικές στρώσεις GaAs και μία στρώση AlAs. Με την σταδιακή αύξηση των στρώσεων του AlAs οι συχνότητες των τεσσάρων ομάδων αυξάνονται και τείνουν προς τις συχνότητες των εγκάρσιων τρόπων του ίδιου υλικού στα σημεία (0,0,0.25), (0,0,0.5), (0,0,0.75), (0,0,1) [Σχήμα 17(f)].

Στο Σχήμα 18 οι δύο υψηλότεροι κλάδοι συμβολίζουν τις μεταβολές συχνότητας των παρόμοιων με LO(Γ) [άδεια τρίγωνα, Σχήμα 18] και TO(Γ) [γεμάτα τρίγωνα, Σχήμα 18] του καθαρού AlAs με την αύξηση του πλήθους των στρώσεων του ίδιου υλικού στην ΥΔ (GaAs)_n/(AlAs)_m [001], για n+m=8. Με αύξηση του πλήθους των στρώσεων του AlAs η διαφορά συχνότητας μεταξύ των παρόμοιων με LO(Γ) και TO(Γ) τρόπων του AlAs μειώνεται, αντί να αυξηθεί όπως θα ανέμενε κανείς, διότι η συχνότητα του παρόμοιου με LO(Γ) τρόπου μεταβάλλεται πολύ λίγο. Με την αύξηση του πλήθους των στρώσεων του AlAs οι συχνότητες των δύο παρόμοιων με LO(Γ) και TO(Γ) τρόπων τείνουν προς τις αντίστοιχες συχνότητες των LO(Γ) και TO(Γ) του καθαρού κρυστάλλου AlAs.

Οι δύο χαμηλότεροι κλάδοι συμβολίζουν τις μεταβολές συχνότητας των παρόμοιων με LO(Γ) [άδεια τετράγωνα, Σχήμα 18] και TO(Γ) [γεμάτα τετράγωνα, Σχήμα 18] τρόπων των στρώσεων του GaAs στην ίδια ΥΔ. Οι συχνότητες των παρόμοιων με LO(Γ) και TO(Γ) τρόπων των στρώσεων του GaAs σχεδόν συμπίπτουν με τις συχνότητες των αντίστοιχων τρόπων του ίδιου καθαρού κρυστάλλου όταν η ΥΔ αποτελείται από επτά διατομικές στρώσεις GaAs και μία AlAs [Σχήμα 18]. Η διαφορά συχνότητας μεταξύ των ίδιων τρόπων μειώνεται με την μείωση των στρώσεων του GaAs, και γίνεται ελάχιστη, περίπου 10 cm⁻¹, για μία διατομική στρώση GaAs και επτά στρώσεις AlAs. Αυτή η διαφορά παραμένει σχεδόν σταθερή, ανεξάρτητα από το πλήθος των στρώσεων AlAs στις ΥΔ (GaAs)₁/(AlAs)_m [001], ήτοι παρά την μείωση της ποσοστιαίας αναλογίας του GaAs.

B) ΜΙΚΤΟΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ $Al_xGa_{1-x}As$

4.6 Εισαγωγή

Οι μικτοί κρύσταλλοι $Al_xGa_{1-x}As$ ανήκουν στην κατηγορία των μικτών κρυστάλλων με συμπεριφορά 'δύο τρόπων' δόνησης διότι οι οπτικές περιοχές των καθαρών κρυστάλλων GaAs και AlAs είναι σαφώς διαχωρισμένες. Τα φάσματα ανακλαστικότητας αυτών των μικτών κρυστάλλων έχουν μελετηθεί από τους Ilegems και Pearson [4.7] και τους Kim και Spitzer [4.15]. Φάσματα σκέδασης Raman έχουν μελετηθεί στις εργασίες [4.7]-[4.15].

Η μεταβολή με την συγκέντρωση της συχνότητας των δύο ισχυρότερων κυρίως εγκάρσιων και διαμήκων τρόπων των δύο περιοχών συχνοτήτων GaAs και AlAs έχουν μελετηθεί με το τροποποιημένο πρότυπο των τυχαία κατανεμημένων από μων με ίσες μετατοπίσεις [4.7,4.15] και με την προσέγγιση του Σύμφωνου Δυναμικού [4.17,4.18]. Με την τελευταία μέθοδο υπολογίσθηκε η πυκνότητα καταστάσεων και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης σε αντιπροσωπευτικές συγκεντρώσεις των ίδιων μικτών κρυστάλλων [4.17,4.18]. Οι Talwar et al [4.19] με χρήση της συνάρτησης Green σε συνδυασμό με το πρότυπο των Στερεών Ιόντων με 11 παραμέτρους υπολόγισαν τα φάσματα σκέδασης Raman για πρόσμιξη Al στον κρύσταλλο GaAs [4.19]. Τέλος, κατά την διάρκεια της παρούσης εργασίας, οι Baroni et al [4.20], περιγράφοντας τον μικτό κρύσταλλο $Al_xGa_{1-x}As$ με κυψελίδα 510 ατόμων, υπολόγισαν τα φάσματα σκέδασης Raman στην συγκέντρωση $x=50\%$, την μεταβολή των συχνοτήτων με την συγκέντρωση των δύο ισχυρότερων κυρίως διαμήκων και εγκάρσιων τρόπων του GaAs και AlAs καθώς και την διασπορά των ίδιων τρόπων στην διεύθυνση $(\xi, 0, 0)$.

4.7 Κατασκευή του Δυναμικού Πίνακα.

Για να μελετήσουμε τον μικτό κρύσταλλο $Al_xGa_{1-x}As$, υποθέτουμε μια κυβική κυψελίδα 32 φορές μεγαλύτερη από την στοιχειώδη κυψελίδα του GaAs, η οποία περιέχει 64 ιόντα, 32 κατιόντα Ga και 32 ανιόντα As. Τα διανύσματα στοιχειώδους μετατόπισης της καινούργιας κυψελίδας -υπερκυψελίδας είναι

$$a'_1 = 2i, \quad a'_2 = 2j, \quad a'_3 = 2k \quad (4.14)$$

Αυτά τα διανύσματα συνδέονται με τα διανύσματα στοιχειώδους μετατόπισης της διατομικής στοιχειώδους κυψελίδας της δομής του σφαλερίτη, με την σχέση

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII. Δείκτες n_1, n_2, n_3 και θέσεις κατιόντων στην κυβική κυψελίδα των 64 ιόντων [δεύτερη και τρίτη στήλη] και οι δείκτες m_1, m_2, m_3 με τα σημεία της ζώνης Brillouin που απεικονίζονται στο κέντρο της πρώτης ζώνης Brillouin [τρίτη και τέταρτη στήλη].

a.a	n_1	n_2	n_3	θέσεις Κατιόντων			m_1	m_2	m_3	b_x	b_y	b_z
1	0	0	0	.0	.0	.0	0	0	0	.0	.0	.0
2	0	0	1	.5	.5	.0	0	0	1	.0	.0	.5
3	0	1	0	.5	.0	.5	0	1	0	.0	.5	.0
4	1	0	0	.0	.5	.5	1	0	0	.5	.0	.0
5	1	-1	1	.0	1.0	.0	0	1	1	.0	.5	.5
6	-1	1	1	1.0	.0	.0	1	0	1	.5	.0	.5
7	1	1	-1	.0	.0	1.0	1	1	0	.5	.5	.0
8	1	0	1	.5	1.0	.5	1	-1	1	.5	-.5	.5
9	0	1	1	1.0	.5	.5	1	1	-1	.5	.5	-.5
10	1	1	0	.5	.5	1.0	-1	1	1	-.5	.5	.5
11	0	2	0	1.0	.0	1.0	1	1	1	.5	.5	.5
12	0	0	2	1.0	1.0	.0	0	0	2	.0	.0	1.0
13	2	0	0	.0	1.0	1.0	0	2	0	.0	1.0	.0
14	1	-1	2	.5	1.5	.0	2	0	0	1.0	.0	.0
15	-1	2	1	1.5	.0	.5	0	1	2	.0	.5	1.0
16	1	2	-1	.5	.0	1.5	1	0	2	.5	.0	1.0
17	2	-1	1	.0	1.5	.5	1	2	0	.5	1.0	.0
18	-1	1	2	1.5	.5	.0	0	2	1	.0	1.0	.5
19	2	1	-1	.0	.5	1.5	2	0	1	1.0	.0	.5
20	1	1	1	1.0	1.0	1.0	2	1	0	1.0	.5	.0
21	1	2	0	1.0	.5	1.5	1	2	-1	.5	1.0	-.5
22	0	2	1	1.5	.5	1.0	-1	2	1	-.5	1.0	.5
23	1	0	2	1.0	1.5	.5	1	2	1	.5	1.0	.5
24	2	0	1	.5	1.5	1.0	2	-1	1	1.0	-.5	.5
25	0	1	2	1.5	1.0	.5	-1	1	2	-.5	.5	1.0
26	2	1	0	.5	1.0	1.5	1	-1	2	.5	-.5	1.0
27	0	3	0	1.5	.0	1.5	2	1	-1	1.0	.5	-.5
28	0	0	3	1.5	1.5	.0	1	1	2	.5	.5	1.0
29	3	0	0	.0	1.5	1.5	2	1	1	1.0	.5	.5
30	1	1	2	1.5	1.5	1.0	0	0	3	.0	.0	1.5
31	2	1	1	1.0	1.5	1.5	0	3	0	.0	1.5	.0
32	1	2	1	1.5	1.0	1.5	3	0	0	1.5	.0	.0

$$\begin{bmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ a'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -2 & 2 & 2 \\ 2 & -2 & 2 \\ 2 & 2 & -2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix} \quad (4.15)$$

Στον Πίνακα VIII δίνονται α) οι τιμές των δεικτών $n=(n_1, n_2, n_3)$ που βρίσκονται από τις σχέσεις (3.5) β) οι θέσεις των κατιόντων στην κυβική

κυψελίδα [Σχέση (3.4)] γ) οι τιμές των δεικτών $m=(m_1,m_2,m_3)$ [Σχέση (3.7)] και δ) τα σημεία της ζώνης Brillouin της αρχικής δομής που απεικονίζονται στο σημείο Γ της πρώτης ζώνης Brillouin της υπερκυψελίδας. Τα σημεία αυτά είναι:

- Το σημείο Γ .
- Έξι σημεία της διεύθυνσης Δ ισοδύναμα με το σημείο $(0.5,0,0)$.
- Τρία σημεία ισοδύναμα με το σημείο $X [(1,0,0)]$.
- Τέσσερα σημεία ισοδύναμα με το σημείο $L [(0.5,0.5,0.5)]$.
- Δώδεκα σημεία της διεύθυνσης Σ ισοδύναμα με το σημείο $(0.5,0.5,0)$.
- Έξι σημεία από την διεύθυνση Z ισοδύναμα με το σημείο $W [(1,0.5,0)]$.

Υπολογίζουμε τον Δυναμικό Πίνακα [διαστάσεων 6×6] για τον καθαρό κρύσταλλο του GaAs στα 32 σημεία που απεικονίζονται στο κέντρο της πρώτης ζώνης Brillouin και μέσω του μετασχηματισμού ομοιότητας [Σχέση 3.14] βρίσκουμε τον Δυναμικό Πίνακα [διαστάσεων 192×192] που δίνει τις αλληλεπιδράσεις μικρής και μεγάλης εμβέλειας στην κυβική κυψελίδα των 64 ατόμων. Στην κυψελίδα αυτή τοποθετούμε τυχαία ιόντα Al αντικαθιστώντας ιόντα Ga [κάθε φορά ανάλογα με την συγκέντρωση χ], με μια γεννήτρια τυχαίων αριθμών. Επιπλέον υποθέτουμε ότι οι ατομικές σταθερές σύζευξης δεν μεταβάλλονται από την εισαγωγή των ιόντων Al [ισοτοπική αντικατάσταση] και λαμβάνουμε υπ' όψιν μόνο τις μεταβολές των μαζών στο υπόπλεγμα των κατιόντων. Εισάγουμε την διόρθωση των μαζών στον προηγούμενο Δυναμικό Πίνακα και βρίσκουμε τον τελικό Δυναμικό Πίνακα για τον μικτό κρύσταλλο, η διαγωνιοποίηση του οποίου δίνει τις συχνότητες και τα ιδιοδιανύσματα του κρυστάλλου $Al_\chi Ga_{1-\chi} As$. Επειδή οι N_χ το πλήθος θέσεις των κατιόντων Ga που μπορούν να αντικατασταθούν από κατιόντα Al για μια συγκεκριμένη συγκέντρωση $\chi=N_\chi/N$, δεν είναι μονοσήμαντα ορισμένες, θα μελετήσουμε κάθε συγκέντρωση με 6 διαφορετικές τυχαίες κατανομές κατιόντων και σε ορισμένες περιπτώσεις με περισσότερες. Σε κάθε κατανομή βρίσκουμε τις συχνότητες, τα ιδιοδιανύσματα και την ένταση Raman των αντίστοιχων τρόπων δόνησης. Τελικά βρίσκουμε τον μέσο όρο των συχνοτήτων καθώς επίσης και τον μέσο όρο των εντάσεων Raman και υποθέτουμε ότι είναι πλέον οι συχνότητες και οι αντίστοιχες εντάσεις των τρόπων δόνησης του μικτού κρυστάλλου $Al_\chi Ga_{1-\chi} As$.

4.8 Συμμετρία των τρόπων δόνησης.

Η ομάδα συμμετρίας χώρου του κρυστάλλου που περιγράφει η κυβική κυψελίδα των 64 ατόμων κυψελίδα για τυχαία κατανομή κατιόντων Ga και Al, χωρίς κανένα στοιχείο συμμετρίας είναι η C_1 του τρικλινούς συστήματος. Οι αντίστοι-

χοι τρόποι δόνησης γι'αυτή την ομάδα συμμετρίας ανήκουν στην A μονοδιάστατη μη αναγόμενη παράσταση. Σ'αυτούς τους τρόπους τα άτομα έχουν συνιστώσες μετατόπισης κατά μήκος και των τριών αξόνων Ox, Oy, Oz . Κατά συνέπεια, δεν υπάρχουν εκφυλισμένοι και αμιγώς διαμήκεις ή εγκάρσιοι τρόποι, όπως συμβαίνει για τις συνιστώσες ενώσεις GaAs και AlAs ή στις Υπερδομές GaAs/AlAs στις διευθύνσεις υψηλής συμμετρίας. Εξαίρεση αποτελούν οι εξής περιπτώσεις: α) Ο τριπλά εκφυλισμένος τρόπος με συχνότητα 219.3 cm^{-1} , που εμφανίζεται σε όλες τις συγκεντρώσεις. Αυτή η συχνότητα είναι κοινή στο GaAs και AlAs στο σημείο X και αντιστοιχεί στον LA(X) τρόπο δόνησης των συνιστωσών ενώσεων. Ο ένας από τους τρεις τρόπους είναι αμιγώς διαμήκης και κινούνται μόνο τα ιόντα As παράλληλα με τον άξονα Oz και αντιστοιχεί στον LA(X) τρόπο των συνιστωσών ενώσεων. Οι άλλοι δύο τρόποι είναι αμιγώς εγκάρσιοι και κινούνται μόνον τα ιόντα As κάθετα με τον άξονα Oz. Οι τρεις τρόποι προέρχονται από τα σημεία $X(0,0,1), X(0,1,0), X(1,0,0)$ της πρώτης ζώνης Brillouin της δομής του σφαιρίτη. β) Ο τρόπος με συχνότητα 229.1 cm^{-1} είναι έξι φορές εκφυλισμένος και προέρχεται από το σημείο $W(1, .5, 0)$ και τα άλλα πέντε ισοδύναμα με αυτό σημεία [βλ. πίνακα VIII]. Η συχνότητα αυτή είναι κοινή για το GaAs και AlAs στο σημείο W. Στο GaAs είναι η συχνότητα του χαμηλότερου οπτικού κλάδου, ενώ στο AlAs είναι η συχνότητα του υψηλότερου ακουστικού στο ίδιο σημείο. Και στους δύο κλάδους, σ'αυτούς τους τρόπους, κινούνται μόνο τα άτομα As με συνιστώσες και προς τις τρεις διευθύνσεις x,y,z. Επειδή οι αλληλεπιδράσεις των καθαρών κρυστάλλων GaAs και AlAs υπολογίζονται με τις ίδιες τιμές παραμέτρων, οι συχνότητες των τρόπων δόνησης στους οποίους κινούνται μόνο τα άτομα As παραμένουν αμετάβλητες σε όλες τις συγκεντρώσεις.

4.9 Τοπικός τρόπος δόνησης και τρόπος δόνησης χάσματος

Όταν η συγκέντρωση του Al στον μικτό κρύσταλλο $Al_xGa_{1-x}As$ τείνει στο μη δέν, τότε στην περιοχή συχνοτήτων του AlAs υπάρχει μόνον ένας εντοπισμένος τριπλά εκφυλισμένος τρόπος δόνησης, ο τοπικός τρόπος δόνησης του AlAs [4.21,4.22]. Στην συγκέντρωση Al ίση με 3% στην κυβική κυψελίδα των 64 ιόντων, βρίσκουμε ένα κυρίως διαμήκη τρόπο δόνησης στα 341.1 cm^{-1} και ένα διπλά εκφυλισμένο κυρίως εγκάρσιο με συχνότητα 339.5 cm^{-1} .

Παρότι η συγκέντρωση Al είναι πολύ μικρή, δεν εμφανίζεται ένας τριπλά εκφυλισμένος τρόπος, αλλά μεταξύ αυτών των τρόπων εμφανίζεται διαφορά συχνότητας 1.6 cm^{-1} . Σύμφωνα με τους A.A.Maradudin και J.Oitmaa [4.21,4.22], η μεταβολή της διαφοράς συχνότητας μεταξύ των δύο τρόπων με την συγκέντρωση

είναι

$$\Delta\omega = \chi \frac{4\pi e^2}{2m\omega_0 V} \quad (4.16)$$

όπου m είναι η μάζα του ιόντος σε πρόσμιξη, ω_0 η συχνότητα του εντοπισμένου διαμήκη τρόπου δόνησης του ιόντος σε πρόσμιξη, V ο όγκος της στοιχειώδους κυψελίδας του κρυστάλλου στον οποίο βρίσκεται η πρόσμιξη και e είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου. Θέτοντας στην σχέση (4.16) $m=27 \text{ amu}$, $\omega_0=340 \text{ cm}^{-1}$, $V=45.2 \text{ \AA}^3$, βρίσκουμε ότι για πρόσμιξη Al στον κρύσταλλο GaAs, η διαφορά μεταξύ διαμήκη και διπλά εκφυλισμένου κυρίως εγκάρσιου τρόπου είναι

$$\Delta\omega = 59\chi \quad (4.17)$$

Για $\chi=3\%$, από την σχέση (4.17) προκύπτει $\Delta\omega=1.8 \text{ cm}^{-1}$, η οποία βρίσκεται πολύ κοντά στην διαφορά συχνότητας των δικών μας υπολογισμών.

Όταν η συγκέντρωση του Ga στον μικτό κρύσταλλο $\text{Al}_\chi\text{Ga}_{1-\chi}\text{As}$ τείνει στο μη δέν, τότε στην περιοχή συχνοτήτων του GaAs υπάρχει μόνον ένας τριπλά εκφυλισμένος τρόπος δόνησης, ο τρόπος δόνησης χάσματος GaAs, διότι η συχνότητά του βρίσκεται στο χάσμα μεταξύ οπτικών και ακουστικών συχνοτήτων του καθαρού κρυστάλλου AlAs. Για συγκέντρωση Ga ίση με 3% στην περιοχή συχνοτήτων του GaAs βρίσκουμε ένα κυρίως διαμήκη τρόπο δόνησης στα 250.9 cm^{-1} και ένα διπλά εκφυλισμένο κυρίως εγκάρσιο στα 250.6 cm^{-1} . Η διαφορά συχνότητας αυτών των τρόπων είναι $\Delta\omega=0.3 \text{ cm}^{-1}$.

Θέτοντας στην σχέση (4.16) $m=69.7 \text{ amu}$, $\omega_0=250 \text{ cm}^{-1}$, βρίσκουμε ότι η διαφορά συχνότητας μεταξύ κυρίως διαμήκη και διπλά εκφυλισμένου κυρίως εγκάρσιου τρόπου με την συγκέντρωση δίνεται από την σχέση

$$\Delta\omega = 31\chi \quad (4.18)$$

Για $\chi=3\%$, από την σχέση (4.18) προκύπτει $\Delta\omega=0.93 \text{ cm}^{-1}$. Η διαφορά των αποτελεσμάτων οφείλεται πιθανότατα στον προσεγγιστικό χαρακτήρα της σχέσης (4.16) και στην προσέγγιση των τιμών των παραμέτρων σύζευξης για το AlAs στους δικούς μας υπολογισμούς.

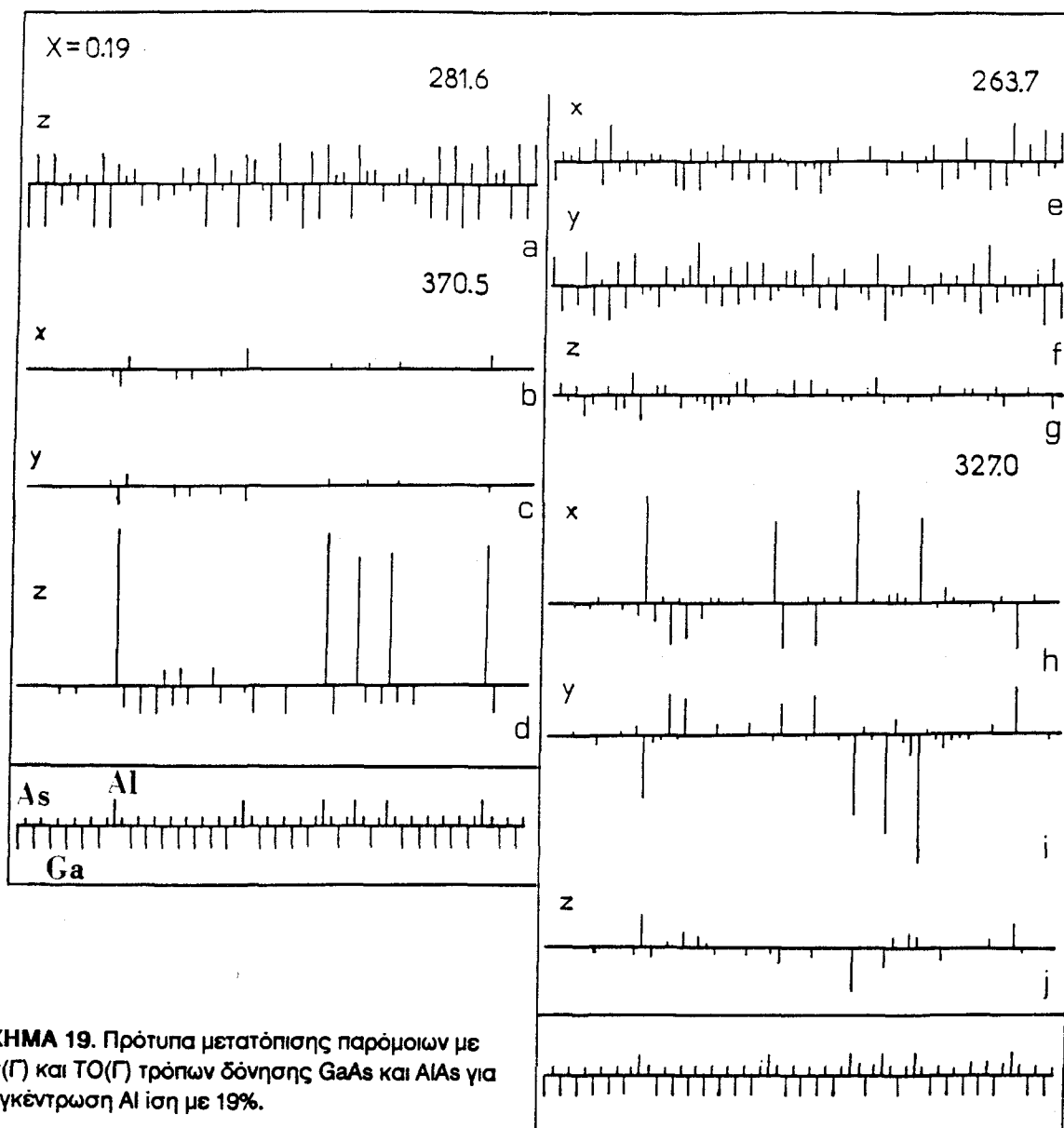
4.10 Οπτικοί τρόποι δόνησης.

Για μεγάλες συγκεντρώσεις GaAs στον μικτό κρύσταλλο $\text{Al}_\chi\text{Ga}_{1-\chi}\text{As}$, εμφανί-

ζονται ένας κυρίως διαμήκεις και δύο κυρίως εγκάρσιοι τρόποι τρόποι δόνησης με συχνότητες στην οπτική περιοχή του GaAs που οι συχνότητές τους βρίσκονται πολύ κοντά στις συχνότητες των LO(Γ) και TO(Γ) τρόπων αντίστοιχα του καθαρού κρυστάλλου GaAs. Τα πρότυπα μετατόπισης αυτών των τρόπων έχουν μεγάλη ομοιότητα με τα πρότυπα μετατόπισης στους αντίστοιχους LO(Γ) και TO(Γ) τρόπους δόνησης του καθαρού κρυστάλλου. Αυτοί οι τρόποι ονομάζονται παρόμοιοι με LO(Γ) ή TO(Γ) τρόποι δόνησης αντίστοιχα του καθαρού κρυστάλλου.

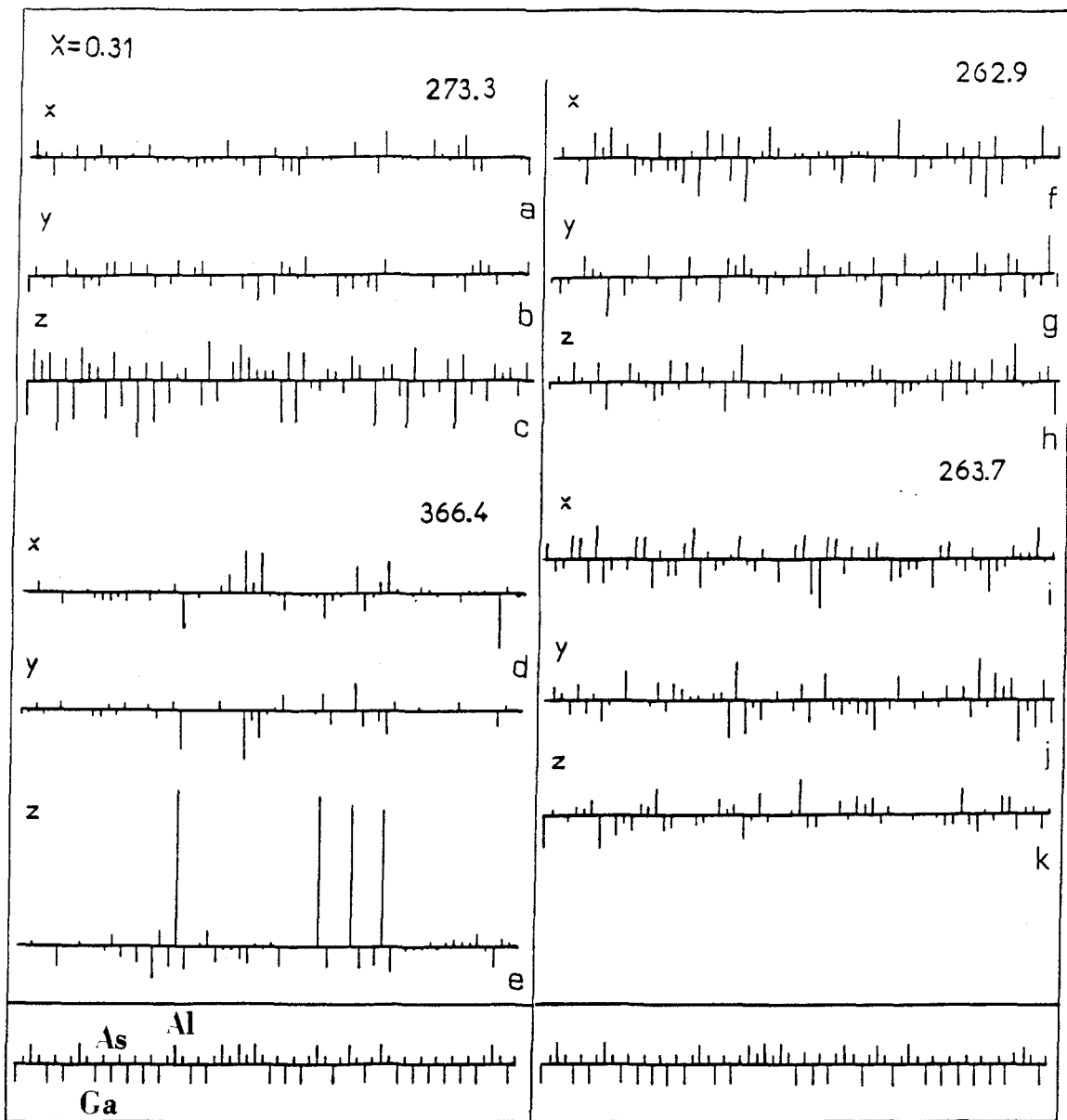
Για συγκέντρωση Al ίση με 19%,ο παρόμοιος με LO(Γ) τρόπος δόνησης του GaAs έχει συχνότητα 281.6 cm^{-1} και οι συνιστώσες μετατόπισης των ατόμων κατά την διεύθυνση z δίνονται στο [Σχήμα 19(a)]. Στον ίδιο τρόπο,οι συνιστώσες μετατόπισης κατά τις διευθύνσεις x και y είναι αμελητέες. Οι μετατοπίσεις των ατόμων στον παρόμοιο με TO(Γ) του ίδιου κρυστάλλου με συχνότητα 263.7 cm^{-1} κατά τις διευθύνσεις x και y φαίνονται στα Σχήματα 19(e)-19(f). Ο ίδιος τρόπος έχει πολύ μικρές συνιστώσες μετατόπισης κατά την διεύθυνση z [Σχήμα 19(g)]. Στους δύο τρόπους δόνησης στα 281.6 cm^{-1} και 263.7 cm^{-1} τα άτομα Al κινούνται εν γένει με πολύ μικρές μετατοπίσεις οι οποίες δεν ξεπερνούν συνολικά το 5% των μετατοπίσεων όλων των ατόμων σε κάθε τρόπο. Στην οπτική περιοχή του AlAs,οι τρόποι δόνησης στα 370 cm^{-1} [Σχήμα 19(d)] και 327 cm^{-1} [Σχήματα 19(h)-19(j)] εμφανίζουν ομοιότητα με τους LO(Γ) και TO(Γ) τρόπους δόνησης του καθαρού κρυστάλλου AlAs αντίστοιχα. Και στους δύο τρόπους τα άτομα Al και As κινούνται με μεγάλες και μικρές μετατοπίσεις αντίστοιχα λόγω της διαφοράς μαζών μεταξύ των δύο ατόμων [Μάζα Al=27 amu,μάζα As=75 amu],ενώ τα άτομα Ga κινούνται με πολύ μικρές μετατοπίσεις οι οποίες δεν ξεπερνούν συνολικά το 10% των μετατοπίσεων όλων των ατόμων σε κάθε τρόπο. Λόγω της μικρής συγκέντρωσης Al,στην κατανομή ατόμων με την οποία υπολογίσαμε τις παραπάνω συχνότητες,τείνουν να εμφανισθούν στην κυψελίδα επίπεδα κατοπτρισμού παράλληλα με τα επίπεδα xOz και yOz. Χρησιμοποιώντας διαφορετική κατανομή ατόμων έτσι ώστε να μην τείνουν να εμφανισθούν στοιχεία συμμετρίας στην κυψελίδα,οι συχνότητες των παρόμοιων με LO(Γ) τρόπων δόνησης των δύο περιοχών GaAs και AlAs μετατοπίζονται προς μικρότερες συχνότητες. Απο την διαφορετική κατανομή ατόμων επηρεάζονται και οι συχνότητες των αντίστοιχων παρόμοιων με TO(Γ) τρόπων δόνησης.

Για συγκέντρωση Al ίση με 31%,η συχνότητα του παρόμοιου με LO(Γ) τρόπου δόνησης του GaAs μειώνεται στα 273.3 cm^{-1} . Στον ίδιο τρόπο τα άτομα έχουν συνιστώσες μετατόπισης κατά τις διευθύνσεις x και y οι οποίες είναι μικρές σε σχέση με τις μετατοπίσεις κατά την διεύθυνση z [Σχήμα 20(a)-20(c)]. Οι



ΣΧΗΜΑ 19. Πρότυπα μετατόπισης παρόμοιων με LO(Γ) και TO(Γ) τρόπων δόνησης GaAs και AlAs για συγκέντρωση Al ίση με 19%.

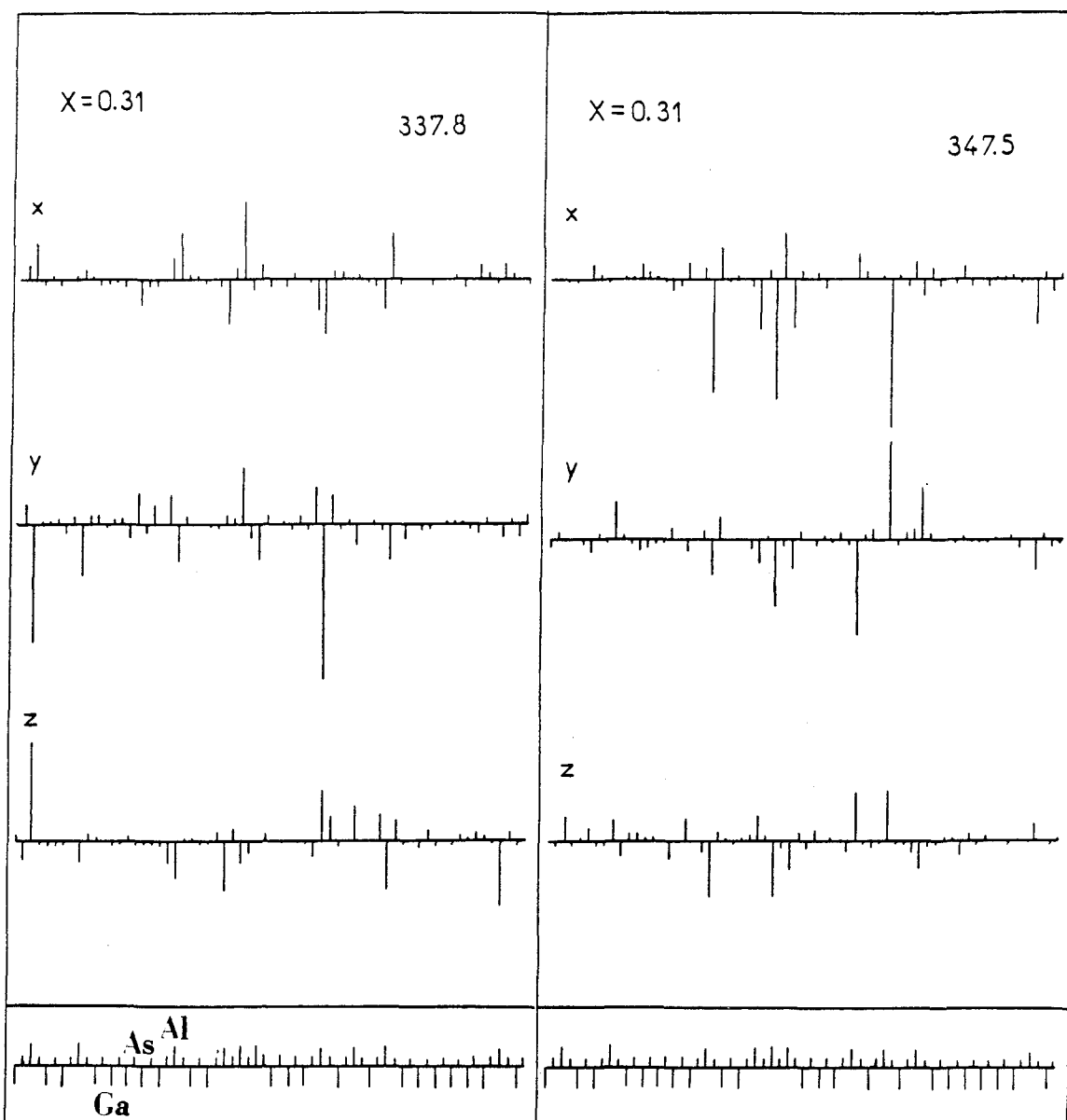
μετατοπίσεις των ατόμων Al σ' αυτό τον τρόπο φτάνουν συνολικά το 9% των μετατοπίσεων όλων των ατόμων. Στον παρόμοιο με LO(Γ) τρόπο δόνησης του AlAs στην αντίστοιχη περιοχή συχνότητας, εμφανίζονται αυξημένες οι συνιστώσες μετατόπισης των ατόμων κατά τις διευθύνσεις x και y, σε σχέση με τις ίδιες διευθύνσεις για $\chi=19\%$ [Σχήματα 20(d)-20(f)] και οι μετατοπίσεις των ατόμων Ga στον ίδιο τρόπο φτάνουν στο 8%. Αυξημένες είναι και οι συνιστώσες μετατόπισης κατά την διεύθυνση z στους παρόμοιους με TO(Γ) τρόπους δόνησης του GaAs [Σχήματα 20(g)-20(1)] και AlAs στην ίδια συγκέντρωση [Σχήματα 21(a)-21(f)]. Οι μετατοπίσεις των ατόμων Al και Ga στους τρόπους που είναι παρόμοιοι με του GaAs και AlAs δεν ξεπερνούν τα 6.5% και 10% αντίστοιχα. Λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης Al, η αταξία στην κυψελίδα



ΣΧΗΜΑ 20. Πρότυπα μετατόπισης των παρόμοιων με LO(Γ) τρόπων δόνησης GaAs,AlAs και των παρόμοιων με TO(Γ) τρόπων του GaAs για συγκέντρωση Al ίση με 31%.

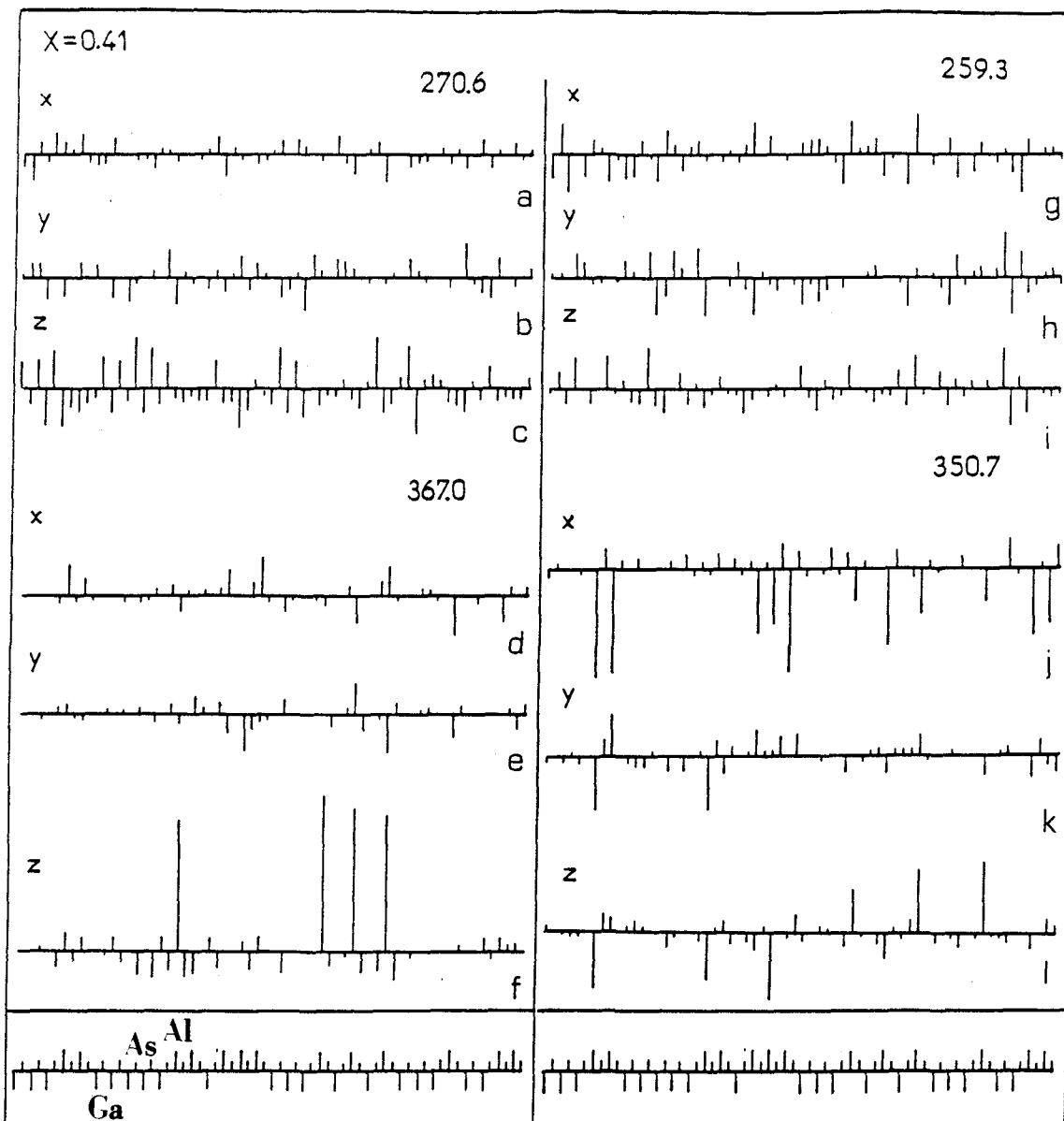
για $\chi=31\%$ έχει αυξηθεί με αποτέλεσμα την αύξηση των εγκάρσιων και διαμήκων συνιστωσών μετατόπισης στους παρόμοιους με LO(Γ) και TO(Γ) τρόπους δόνησης αντίστοιχα.

Στα Σχήματα 22(a)-24(f) φαίνονται τα πρότυπα μετατόπισης παρόμοιων με LO(Γ) και TO(Γ) τρόπων κάθε οπτικής περιοχής. Με την σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης Al οι συχνότητες των παρόμοιων με LO(Γ) και TO(Γ) τρόπων δόνησης στην οπτική περιοχή του GaAs μειώνονται, ενώ οι συχνότητες των αντίστοιχων τρόπων στην οπτική περιοχή του AlAs αυξάνονται. Οι μεταβολές συχνότητας συνοδεύονται από σταδιακή μείωση και αύξηση αντίστοιχα της ομοιό-



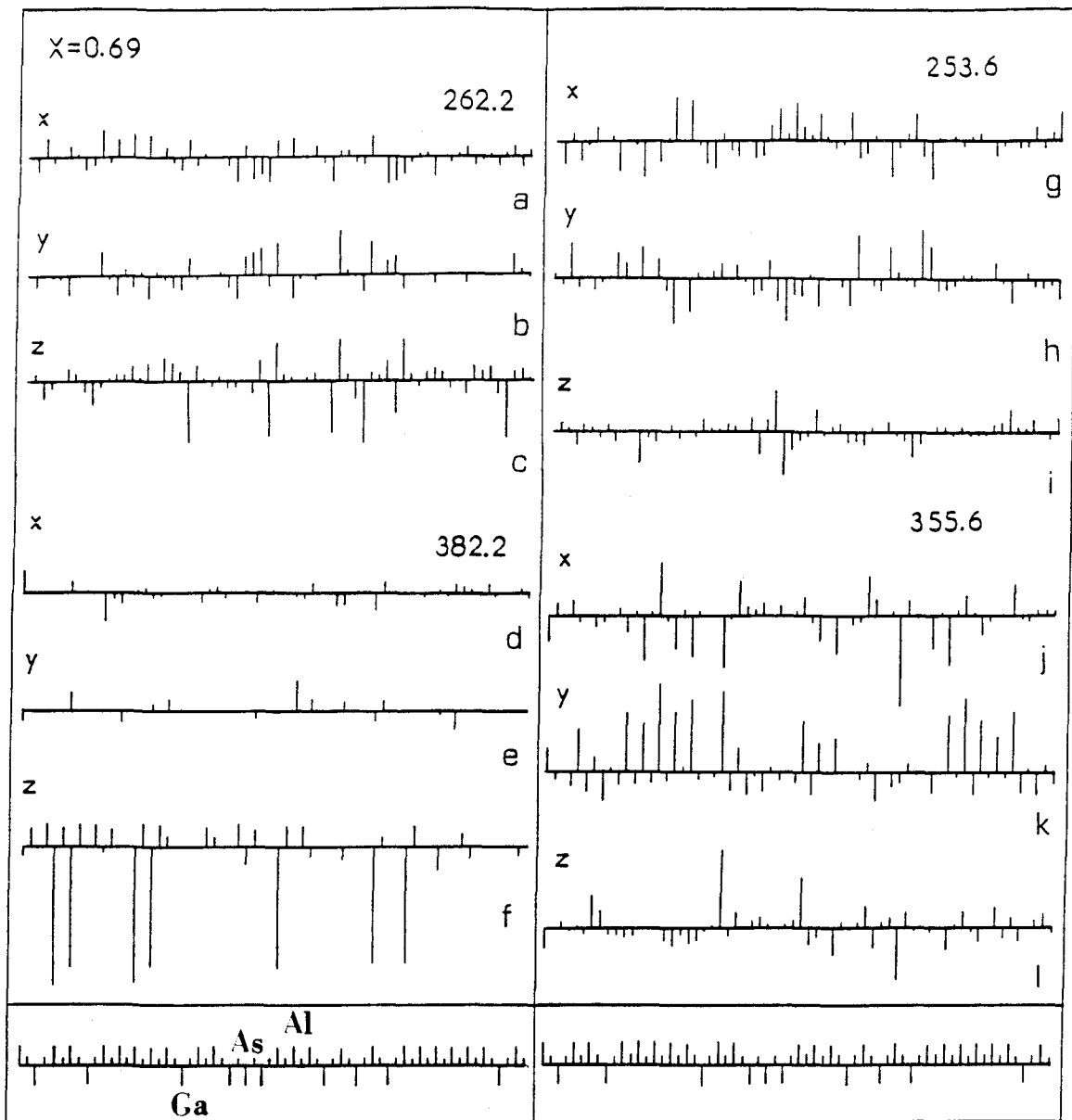
ΣΧΗΜΑ 21. Πρότυπα μετατόπισης παρόμοιων με $TO(\Gamma)$ τρόπων δόνησης του $AlAs$ για συγκέντρωση Al ίση με 31%.

τητος με τους παρόμοιους $LO(\Gamma)$ και $TO(\Gamma)$ τρόπους δόνησης των αντίστοιχων καθαρών κρυστάλλων [Σχήματα 22(a)-24(f)]. Επιπλέον με την αύξηση της συγκέντρωσης Al , αυξάνεται το συνολικό ποσοστό μετατόπισης των ατόμων Al στους τρόπους δόνησης της περιοχής συχνοτήτων του $GaAs$ και φτάνει μέχρι το 20% για συγκέντρωση Al ίση με 97%. Αντίθετα, λόγω της μείωσης της συγκέντρωσης Ga , το συνολικό ποσοστό μετατόπισης αυτών των ατόμων στους τρόπους δόνησης της περιοχής συχνοτήτων του $AlAs$ τείνει να μηδενισθεί. Άρα σε αντίθεση με τις $ΥΔ GaAs/AlAs$ όπου οι οπτικοί τρόποι δόνησης είναι περιορισμένοι στην στρώση του $GaAs$ ή του $AlAs$, στους τρόπους δόνησης των



ΣΧΗΜΑ 22. Πρότυπα μετατόπισης παρόμοιων με LO(Γ) και TO(Γ) τρόπων δόνησης του GaAs και AlAs για συγκέντρωση Al ίση με 41%.

μικτών κρυστάλλων $Al_{\chi}Ga_{1-\chi}As$ με συχνότητες στην οπτική περιοχή του GaAs ή AlAs τα κατιόντα Al ή Ga αντίστοιχα δεν είναι ακίνητα αλλά κινούνται με μικρές μετατοπίσεις. Παρά τις μικρές μετατοπίσεις των ιόντων Al ή Ga, ένα μικρό ποσοστό ενέργειας κάθε τρόπου δόνησης με συχνότητα στην περιοχή του GaAs ή AlAs αντίστοιχα κατανέμεται στα κατιόντα του άλλου είδους. Επομένως, χάνεται ο αυστηρά εντοπισμένος χαρακτήρας, όπως αυτός εμφανίζεται στις ΥΔ GaAs/AlAs.

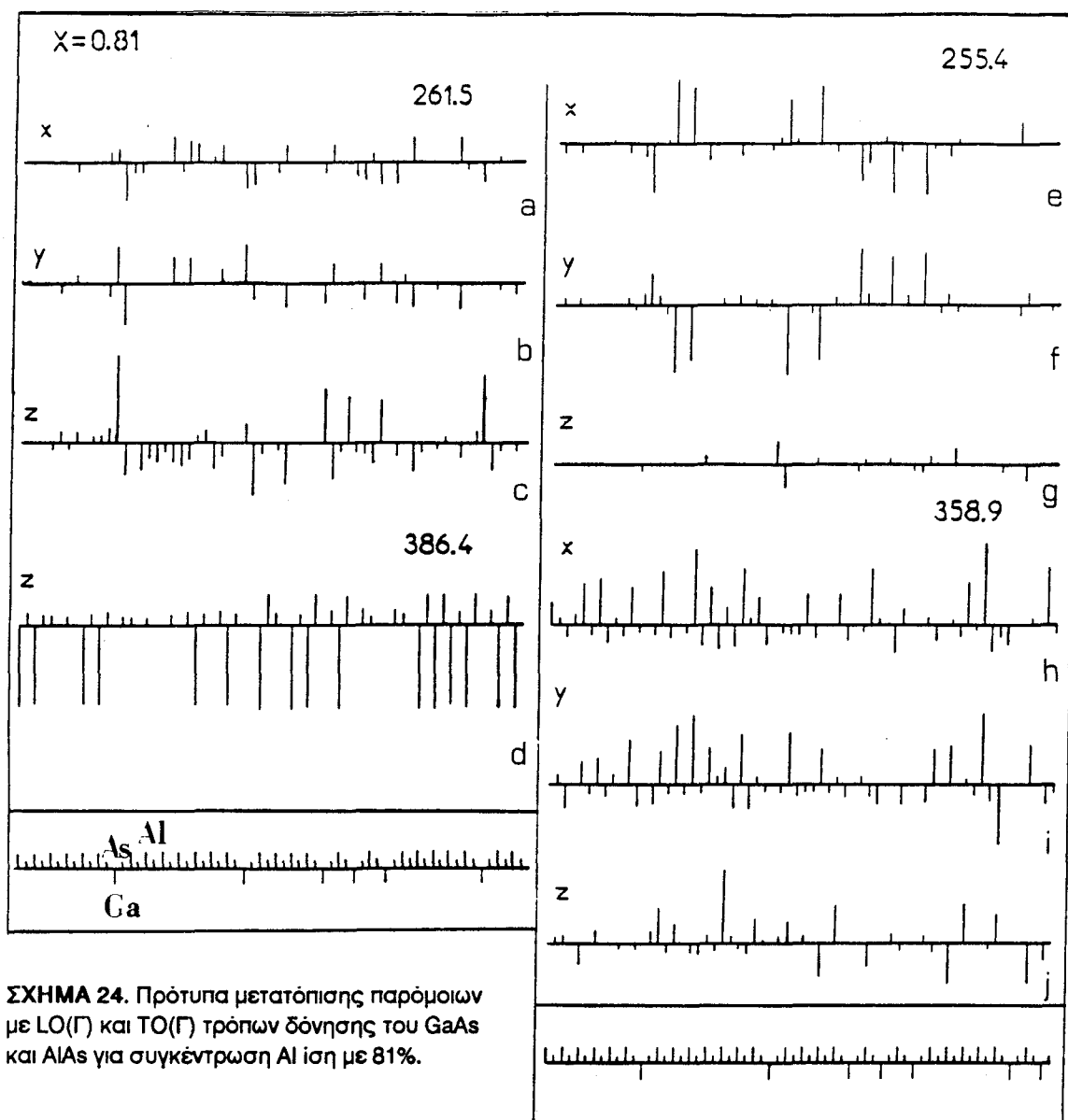


ΣΧΗΜΑ 23. Πρότυπα μετατόπισης παρόμοιων με LO(Γ) και TO(Γ) τρόπων δόνησης του GaAs και AlAs για συγκέντρωση Al ίση με 69%.

4.11 Μεταβολή των συχνοτήτων με την συγκέντρωση

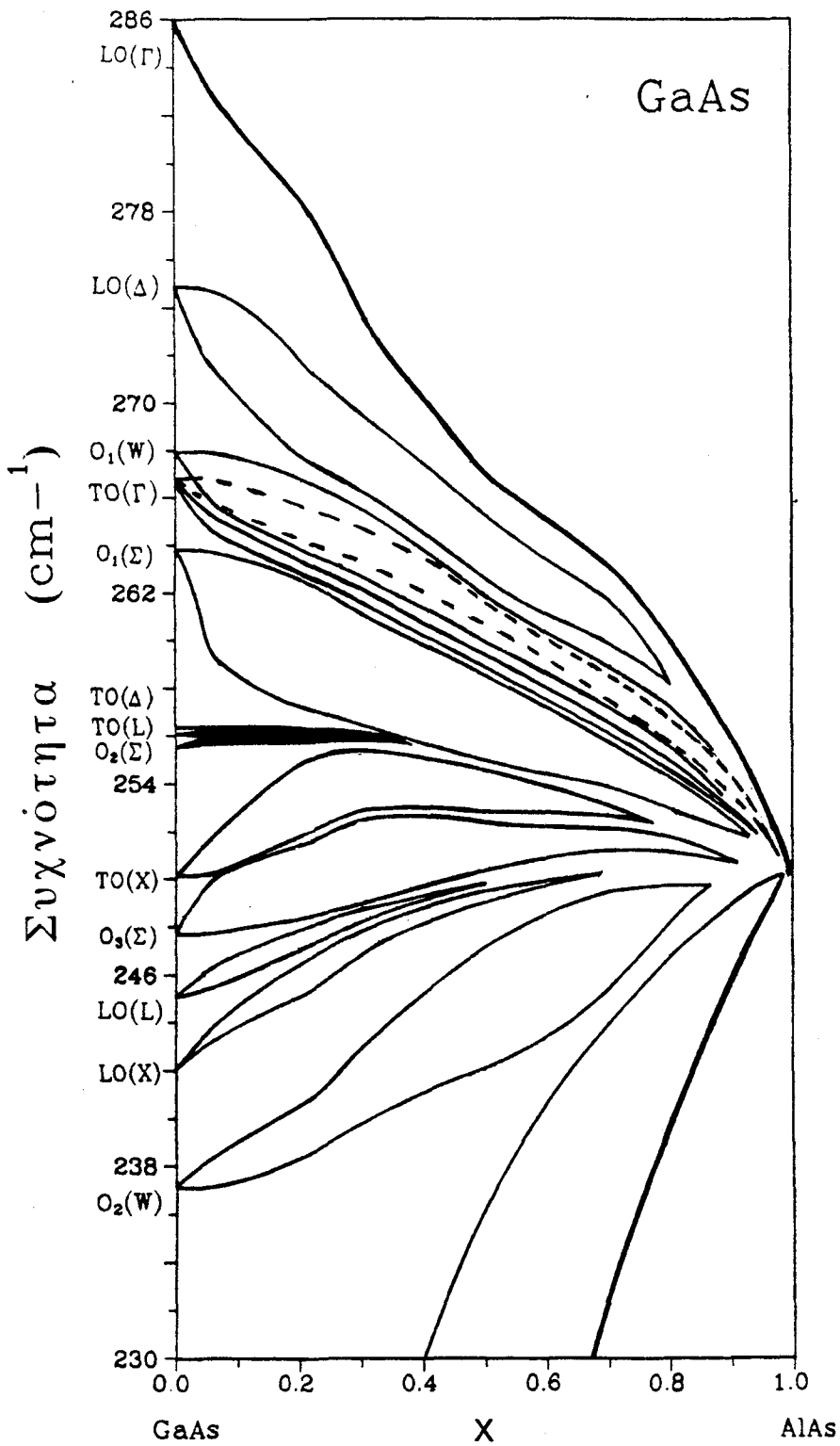
Το πλήθος των τρόπων δόνησης του μικτού κρυστάλλου $Al_xGa_{1-x}As$, όταν αυτός περιγράφεται με κυβική κυψελίδα 64 ατόμων, είναι συνολικά 189 τρόποι δόνησης με μη μηδενική συχνότητα. Απ'αυτούς τους τρόπους οι 93 βρίσκονται στην ακουστική περιοχή συχνοτήτων των καθαρών υλικών και οι υπόλοιποι 96 τρόποι στις δύο οπτικές περιοχές συχνοτήτων GaAs και AlAs.

Όταν η κυβική κυψελίδα περιέχει μόνο GaAs, τότε με εξαίρεση τον LO(Γ) τρόπο δόνησης, όλοι οι άλλοι τρόποι είναι εκφυλισμένοι. Οι τρόποι αυτοί εί-



ΣΧΗΜΑ 24. Πρότυπα μετατόπισης παρόμοιων με LO(Γ) και TO(Γ) τρόπων δόνησης του GaAs και AlAs για συγκέντρωση Al ίση με 81%.

ναί [στην παρένθεση δίνεται ο βαθμός εκφυλισμού] LO(Δ)(6), O₁(W)(6), TO(Γ)(2), O₁(Σ)(12), TO(Δ)(12), TO(L)(8), O₂(Σ)(12), TO(X)(6), O₃(Σ)(12), LO(L)(4), LO(X)(3), O₂(W)(6), O₃(W)(6). Οι δείκτες 1,2,3 στους τρόπους δόνησης συμβολίζουν τους τρεις οπτικούς τρόπους δόνησης σε φθίνουσα διαδοχή ως προς τις συχνότητες, στο αντίστοιχο σημείο της ζώνης Brillouin από το οποίο προέρχονται. Με την αντικατάσταση μικρού ποσοστού ιόντων Ga από ιόντα Al, αίρεται ο εκφυλισμός και σχηματίζονται 13 ομάδες τρόπων δόνησης και κάθε ομάδα περιέχει πλήθος τρόπων ίσο με τον βαθμό εκφυλισμού κάθε τρόπου. Στο Σχήμα 25 οι συνεχείς γραμμές αντιπροσωπεύουν την μεταβολή της μικρότερης και μεγαλύτερης συχνότητας κάθε ομάδος τρόπων δόνησης με την συγκέντρωση στην οπτική περιοχή συχνοτήτων GaAs. Οι συχνότητες είναι οι



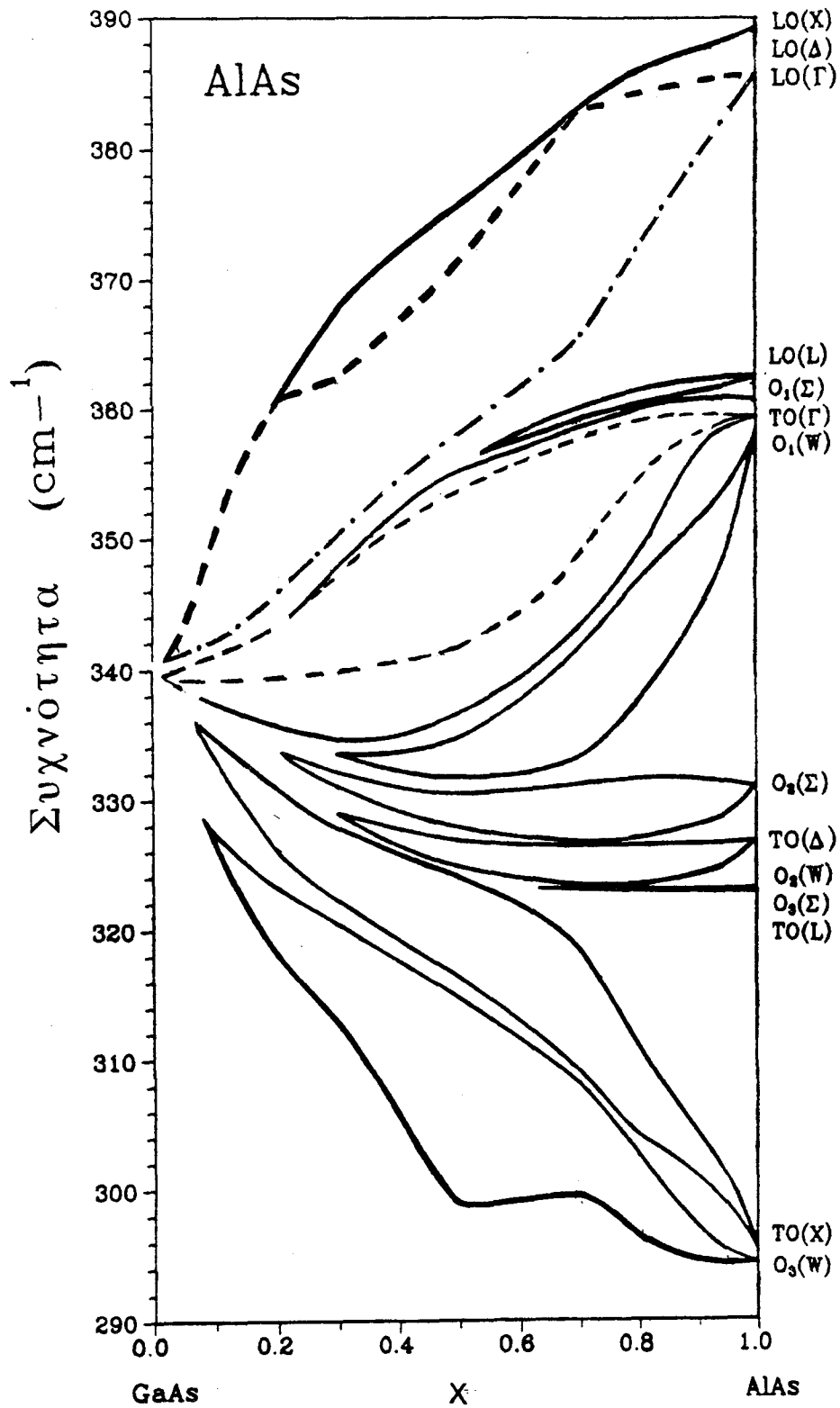
ΣΧΗΜΑ 25. Μεταβολή με την συγκέντρωση της μέγιστης και ελάχιστης συχνότητας των ομάδων των τρόπων δόνησης στην οπτική περιοχή του GaAs στον μικτό κρύσταλλο $Al_x Ga_{1-x} As$ όπως υπολογίσθηκαν με κυβική κυψελίδα 64 ατόμων με έξι κατανομές].

μέσοι όροι των συχνοτήτων για έξι κατανομές.

Η συχνότητα του $TO(\Gamma)$ τρόπου δόνησης [266.3 cm^{-1}] του καθαρού κρυστάλλου GaAs βρίσκεται μεταξύ των συχνοτήτων των $O_1(W)$ [267.9 cm^{-1}] και $O_1(\Sigma)$ [263.7 cm^{-1}]. Κατά συνέπεια, αναμένεται ότι οι συχνότητες των παρόμοιων με $TO(\Gamma)$ τρόπων δόνησης του GaAs θα βρίσκονται μεταξύ των τρόπων δόνησης των ομάδων $O_1(W)$ και $O_1(\Sigma)$ [συνεχείς γραμμές, Σχήμα 25]. Επειδή όμως οι παρόμοιοι με $TO(\Gamma)$ τρόποι δεν είναι αμιγώς εγκάρσιοι αλλά τα άτομα έχουν και μικρές συνιστώσες μετατόπισης κατά τον άξονα Oz [διαμήκειες συνιστώσες] αυτοί οι τρόποι δημιουργούν Μακροσκοπικό Πεδίο μικρού πλάτους με αποτέλεσμα οι αντίστοιχες συχνότητες να μειώνονται με μικρότερο ρυθμό απ'ότι αναμένεται [διακεκομμένες γραμμές, Σχήμα 25].

Το συνολικό πλήθος των τρόπων δόνησης στην οπτική περιοχή του GaAs μειώνεται με την συγκέντρωση σύμφωνα με την σχέση $96(1-x)$. Μέχρι την συγκέντρωση Ga ίση με 67%, το πλήθος των τρόπων δόνησης όλων των ομάδων παραμένει σταθερό, με εξαίρεση τις ομάδες $TO(\Delta)$, $TO(L)$, $O_2(\Sigma)$. Στην οπτική περιοχή συχνοτήτων του GaAs, η περιοχή με την μεγαλύτερη πυκνότητα τρόπων είναι αυτή που δημιουργείται από τις τρεις ομάδες που προέρχονται από τους τρόπους $TO(\Delta)$, $TO(L)$, $O_2(\Sigma)$ οι οποίοι είναι συνολικά 32 όταν η κυβική κυψελίδα περιέχει μόνο GaAs και όλοι βρίσκονται σε μία περιοχή με εύρος 0.7 cm^{-1} . Το πλήθος των τρόπων των τριών προηγούμενων ομάδων μειώνεται με την συγκέντρωση και εμφανίζεται ίσο πλήθος τρόπων $AlAs$, ενώ το πλήθος των τρόπων όλων των υπόλοιπων ομάδων της περιοχής του GaAs παραμένει αμετάβλητο. Για συγκέντρωση Ga μικρότερη από 67% δεν εμφανίζεται κανένας τρόπος στην οπτική περιοχή του GaAs με προέλευση από τις ομάδες $TO(\Delta)$, $TO(L)$, $O_2(\Sigma)$ και το πλήθος των τρόπων δόνησης των περισσότερων ομάδων μεταβάλλεται, κατά προσέγγιση, γραμμικά με την συγκέντρωση.

Με την σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης Ga οι συχνότητες των τρόπων δόνησης όλων των ομάδων μεταβάλλονται έτσι ώστε να τείνουν προς την οριακή συχνότητα του τριπλά εκφυλισμένου τρόπου δόνησης του GaAs στο χάσμα μεταξύ οπτικής και ακουστικής περιοχής συχνοτήτων του καθαρού κρυστάλλου του $AlAs$ [Σχήμα 25]. Εξαίρεση αποτελεί η ομάδα συχνοτήτων που προέρχεται από τους τρόπους δόνησης $O_3(W)$ του καθαρού κρυστάλλου GaAs, η οποία τείνει προς την συχνότητα του $A_3(W)$ τρόπου δόνησης του καθαρού κρυστάλλου $AlAs$. Η αμοιβαία αλλαγή ορίων μεταξύ των δύο ομάδων οφείλεται στο γεγονός ότι η συχνότητα του $O_3(W)$ του GaAs συμπίπτει με την συχνότητα του $A_1(W)$ του $AlAs$ με αποτέλεσμα η συχνότητα του τρόπου δόνησης που προέρχεται από το $O_3(W)$ και είναι έξι φορές εκφυλισμένος να παραμένει σταθερή σε όλες τις συγκεν-

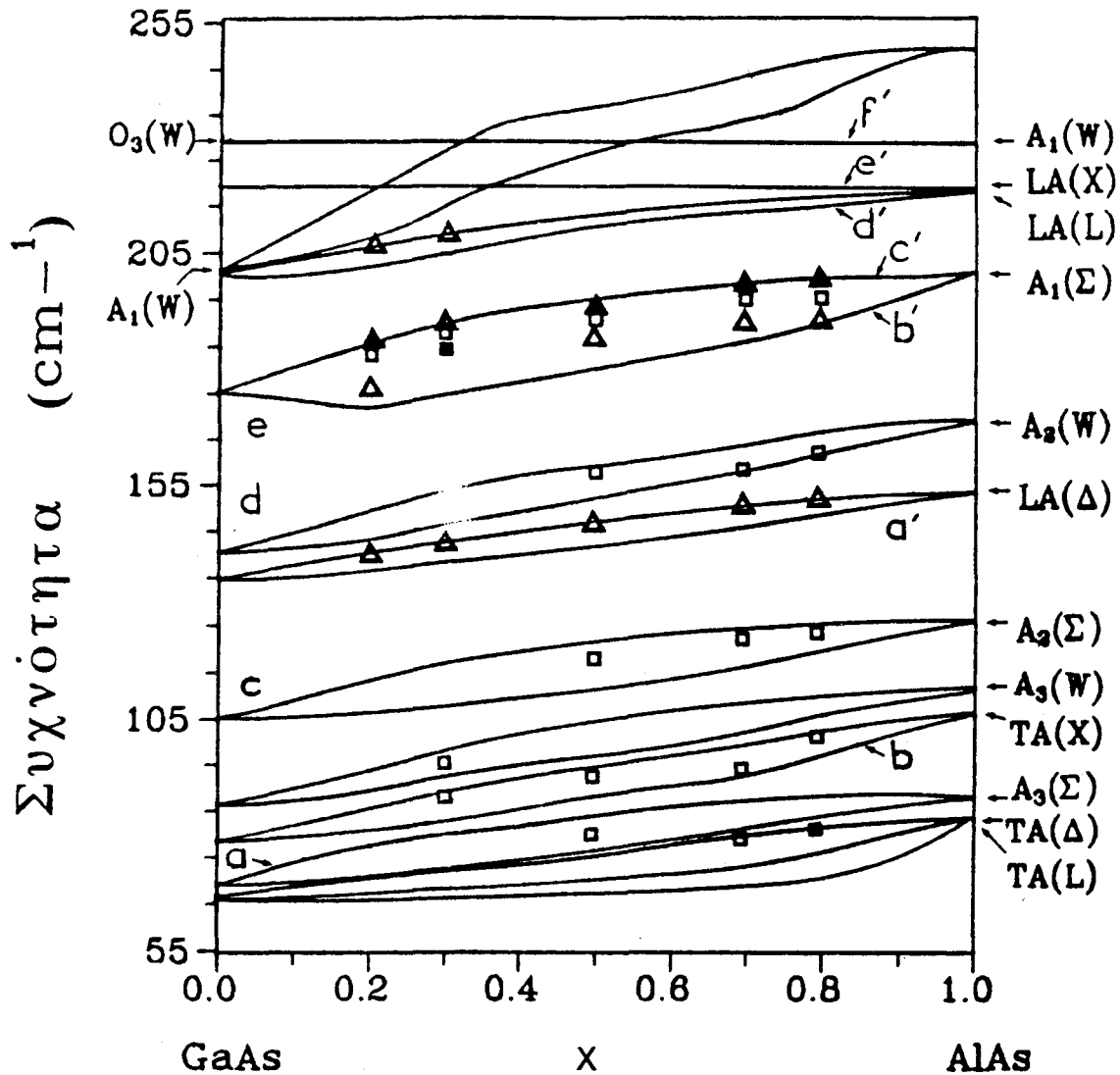


ΣΧΗΜΑ 26. Μεταβολή με την συγκέντρωση της μέγιστης και ελάχιστης συχνότητας των ομάδων των τρόπων δόνησης στην οπτική περιοχή του AlAs στον μικτό κρύσταλλο $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [υπολογίσθηκαν με κυβική κυψελίδα 64 ατόμων με έξι κατανομές].

τρώσεις. Αντί της ομάδας $O_3(W)$, προς την συχνότητα του τρόπου δόνησης χάσματος τείνει η ομάδα συχνοτήτων που προέρχεται από τον $A_1(W)$ τρόπο δόνησης του καθαρού κρυστάλλου GaAs [Σχήματα 25,27].

Στο Σχήμα 26 οι συνεχείς γραμμές αντιπροσωπεύουν την μεταβολή της μικρότερης και μεγαλύτερης συχνότητας κάθε ομάδος τρόπων δόνησης με την συγκέντρωση στην οπτική περιοχή συχνοτήτων AlAs. Οι συχνότητες είναι οι μέσοι όροι των συχνοτήτων για έξι κατανομές. Για πολύ μικρή συγκέντρωση Al στην αντίστοιχη οπτική περιοχή εμφανίζεται μόνο ο τοπικός τρόπος δόνησης. Με την σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης Al το συνολικό πλήθος των τρόπων δόνησης αυτής της περιοχής συχνοτήτων αυξάνεται σύμφωνα με την σχέση 96χ και σταδιακά οι συχνότητες των τρόπων δόνησης σε όλες τις ομάδες τείνουν προς τις συχνότητες των τρόπων δόνησης του καθαρού κρυστάλλου AlAs [Σχήμα 26]. Όταν η κυβική κυψελίδα των 64 ατόμων περιέχει μόνο AlAs, τότε οι 22 τρόποι που προέρχονται από τους $O_2(W)$, $O_3(\Sigma)$, $TO(L)$, βρίσκονται σε μια περιοχή με εύρος μικρότερο από 0.3 cm^{-1} . Στον μίκτο κρύσταλλο $Al_\chi Ga_{1-\chi} As$, οι ομάδες συχνοτήτων που προέρχονται από τους $O_2(W)$, $O_3(\Sigma)$, $TO(L)$, εμφανίζονται για συγκέντρωση Al μεγαλύτερη από 67%.

Οι τρόποι δόνησης $LO(X)$ [388.9 cm^{-1}] και $LO(\Delta)$ [386.8 cm^{-1}] του καθαρού κρυστάλλου AlAs έχουν λίγο μεγαλύτερη συχνότητα από την συχνότητα του $LO(\Gamma)$ [386.0 cm^{-1}] του ίδιου κρυστάλλου. Γι' αυτό τον λόγο, αναμένεται ότι ο παρόμοιος με $LO(\Gamma)$ τρόπος δόνησης του AlAs θα έχει σε όλες τις συγκεντρώσεις την μικρότερη συχνότητα από τους τρόπους που προέρχονται από τους $LO(X)$ και $LO(\Delta)$ τρόπους του καθαρού κρυστάλλου AlAs, όπως δηλαδή συμβαίνει και στις ΥΔ GaAs/AlAs [001] με την μεταβολή του πάχους [Σχήμα 17(a)]. Στο Σχήμα 26 η αναμενόμενη μεταβολή συχνότητας του παρόμοιου με $LO(\Gamma)$ τρόπου δόνησης του AlAs συμβολίζεται με διακεκομμένες-εστιγμένες γραμμές. Όμως, σε αντίθεση με τις ΥΔ GaAs/AlAs [001], όπου οι οπτικοί τρόποι είναι αυστηρά περιορισμένοι στην μία από τις δύο στρώσεις, στον μίκτο κρύσταλλο, λόγω της αταξίας, σε όλους τους οπτικούς τρόπους δόνησης στις περιοχές συχνοτήτων του GaAs και AlAs κινούνται με μικρές μετατοπίσεις και τα άτομα Al και Ga αντίστοιχα. Επειδή τα άτομα Ga είναι σχεδόν τρεις φορές βαρύτερα από τα άτομα Al, όλοι οι τρόποι της περιοχής συχνοτήτων του AlAs, μετατοπίζονται προς συχνότητες λίγο μικρότερες από τις αναμενόμενες. Επειδή όμως ο παρόμοιος με $LO(\Gamma)$ τρόπος δόνησης του AlAs δημιουργεί ισχυρότερο Μακροσκοπικό Πεδίο από όλους τους υπόλοιπους τρόπους, η συχνότητά του μετατοπίζεται προς υψηλότερες συχνότητες σε σχέση με τις συχνότητες των υπόλοιπων τρόπων. Εν γένει, μόνο στις συγκεντρώσεις πάνω από 81%, όπου το ποσοστό ατόμων Ga είναι



ΣΧΗΜΑ 27. Μεταβολή με την συγκέντρωση της μέγιστης και ελάχιστης συχνότητας των ομάδων των τρόπων δόνησης στην ακουστική περιοχή συχνοτήτων των συνιστωσών ενώσεων του μικτού κρυστάλλου $Al_xGa_{1-x}As$ όπως υπολογίσθηκαν με κυβική κυψελίδα 64 ατόμων με έξι τυχαίες κατανομές ατόμων.

πολύ μικρό, οι συχνότητες των τρόπων δόνησης που προέρχονται από τους $LO(X)$ και $LO(\Delta)$ τρόπους του καθαρού κρυστάλλου $AlAs$ είναι σχεδόν όλες μεγαλύτερες από την συχνότητα του παρόμοιου με $LO(\Gamma)$ τρόπου του $AlAs$. Όταν το πλήθος των κατιόντων Al είναι ίδιο σε όλα τα πλεγματικά επίπεδα $[001]$, η συχνότητα του παρόμοιου με $LO(\Gamma)$ τρόπου του $AlAs$ δεν είναι η υψηλότερη συχνότητα ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις Al .

Ανάλογη συμπεριφορά παρουσιάζει και η μεταβολή συχνότητας των παρόμοιων με $TO(\Gamma)$ του $AlAs$. Επειδή η συχνότητα του τρόπου του $O_1(\Sigma)$ [361.0 cm^{-1}] του καθαρού κρυστάλλου $AlAs$ είναι λίγο μεγαλύτερη από την συχνότητα του $TO(\Gamma)$ [359.3 cm^{-1}] του ίδιου κρυστάλλου, αναμένεται ότι όλοι οι τρόποι της ομάδος που προέρχεται από τον $O_1(\Sigma)$ τρόπο θα έχουν συχνότητες

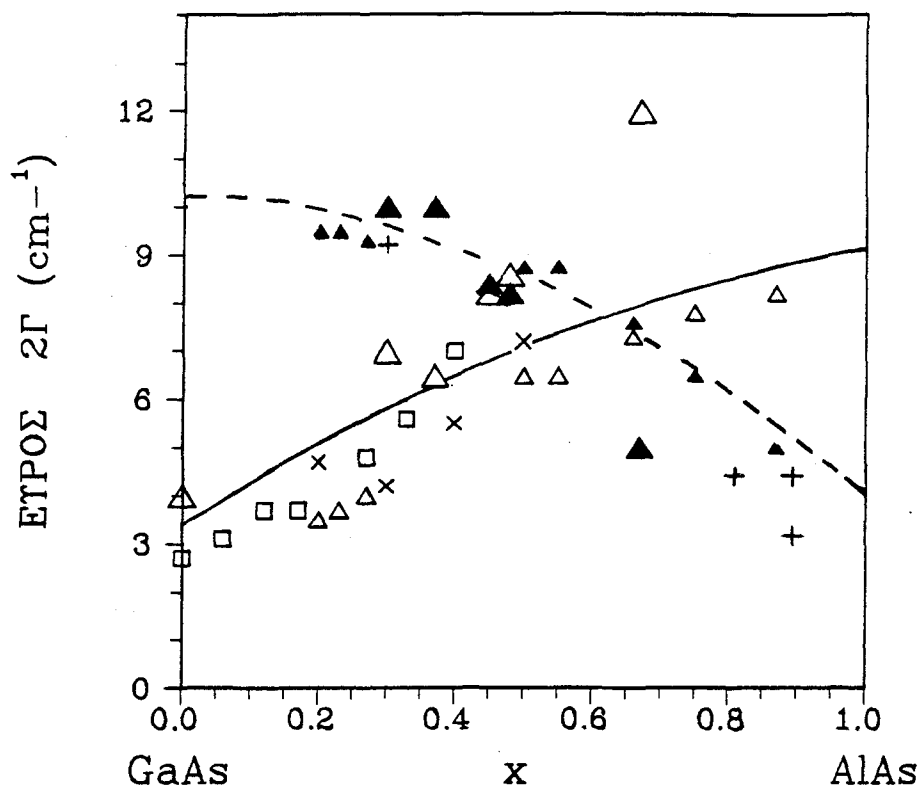
μεγαλύτερες από τις συχνότητες των δύο τρόπων δόνησης που προέρχονται από τον TO(Γ) τρόπο δόνησης. Επειδή όμως στους παρόμοιους με TO(Γ) τρόπους τα άτομα έχουν μικρές διαμήκειες συνιστώσες, οι αντίστοιχοι τρόποι δημιουργούν Μακροσκοπικό Πεδίο μικρού πλάτους με αποτέλεσμα οι συχνότητες των δύο παρόμοιων με TO(Γ) του AlAs να μετατοπίζονται προς υψηλότερες συχνότητες [διακεκομμένες γραμμές, Σχήμα 26].

Επειδή οι ακουστικές περιοχές του GaAs και AlAs επικαλύπτονται, το πλήθος των τρόπων δόνησης του αντίστοιχου μικτού κρυστάλλου με συχνότητες στην περιοχή αυτή παραμένει σταθερό σε όλες τις συγκεντρώσεις. Οι τρόποι που 'διπλώνονται' στο κέντρο της ζώνης είναι [στην παρένθεση δίνεται ο βαθμός εκφυλισμού] TA(L)(8), TA(Δ)(12), A₃(Σ)(12), TA(X)(6), A₃(W)(6), A₂(Σ)(12), LA(Δ)(6), A₂(W)(6), A₁(Σ)(12), LA(L)(4), LA(X)(3), ήτοι 11 διακεκριμένοι τρόποι όταν η κυψελίδα των 64 ατόμων περιέχει μόνο GaAs. Με την αντικατάσταση ιόντων Ga της κυψελίδος από ιόντα Al, αίρεται ο εκφυλισμός και σχηματίζονται 11 ομάδες τρόπων οι οποίες με την σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης Al τείνουν διαρκώς προς τις αντίστοιχες συχνότητες του AlAs [Σχήμα 27]. Η διαφορά μεγαλύτερης και μικρότερης συχνότητας για κάθε ομάδα είναι στις περισσότερες περιπτώσεις μέγιστη στην συγκέντρωση 50%, γιατί είναι μέγιστη η αταξία του μικτού κρυστάλλου σ' αυτή την συγκέντρωση. Στις υπόλοιπες συγκεντρώσεις που είναι σε περίσσεια το ένα από τα δύο υλικά, η διαφορά συχνότητας είναι μικρότερη και τείνει να μηδενισθεί όταν η συγκέντρωση τείνει προς τις οριακές τιμές, 0 ή 1 [Σχήμα 27]. Συγχρόνως, κάθε ομάδα περιλαμβάνει ένα σταθερό αριθμό τρόπων δόνησης σε όλες τις συγκεντρώσεις ίσο με τον βαθμό εκφυλισμού των αντίστοιχων τρόπων δόνησης των καθαρών κρυστάλλων από τους οποίους προέρχεται κάθε ομάδα.

4.12 Φάσματα σκέδασης Raman πρώτης τάξης

α) Υπολογισμός του εύρους των τρόπων δόνησης.

Για να υπολογίσουμε τις εντάσεις των τρόπων δόνησης των μικτών κρυστάλλων Al_xGa_{1-x}As, στην σκέδαση Raman πρώτης τάξης μακριά από συνθήκες συντονισμού, χρησιμοποιήσαμε το πρότυπο της Πολωσιμότητας των Δεσμών. Για τους δεσμούς Ga-As και Al-As χρησιμοποιήσαμε τις ίδιες παραμέτρους πολωσιμότητας του Πίνακα V, όπως και στις ΥΔ GaAs/AlAs. Μ' αυτές τις τιμές υπολογίσαμε τις εντάσεις των τρόπων δόνησης που μπορούν να ανιχνευθούν στις γεωμετρικές σκέδασης $z(x,y)\bar{z}$ και $z(x,x)\bar{z}$, καθώς και τις εντάσεις των κυρίως εγκάρσιων τρόπων δόνησης. Η μεταβολή με την συγκέντρωση του εύρους στο μι-



ΣΧΗΜΑ 28. Μεταβολή του εύρους του ισχυρότερου κυρίως διαμήκη τρόπου του GaAs [συνεχής γραμμή] και AlAs [διακεκομμένη-εστιγμένη γραμμή] με την συγκέντρωση όπως υπολογίσθηκαν με προσαρμογή παραμέτρων στα πειραματικά δεδομένα: (Δ , \blacktriangle) [3.1], (Δ , \blacktriangle) [4.13], (\square) [4.14], (\times , $+$) [4.16]. Στις παρενθέσεις το πρώτο σύμβολο είναι για το εύρος των παρόμοιων του GaAs και το δεύτερο για το εύρος των παρόμοιων με AlAs ισχυρότερων τρόπων. Στην εργασία 4.14 αναφέρεται μόνο η μεταβολή του εύρους των παρόμοιων με GaAs τρόπων.

όσο του ύψους της κορυφής Raman με την μεγαλύτερη ένταση στην οπτική περιοχή συχνοτήτων του GaAs στον μικτό κρύσταλλο $Al_xGa_{1-x}As$ μπορεί να προσεγγισθεί [4.13] με την σχέση

$$\Gamma_{GaAs} = \alpha x(1-x) + \beta x + \Gamma^0_{GaAs} \quad (4.19)$$

όπου Γ^0_{GaAs} είναι το εύρος στο μισό του ύψους της κορυφής που οφείλεται στην σκέδαση από τον $LO(\Gamma)$ τρόπο δόνησης του κρυστάλλου GaAs. Σύμφωνα με τους Barker et al [3.1], το πλήρες εύρος 2Γ αυτής της κορυφής είναι 4 cm^{-1} ενώ σύμφωνα με τους B.Jusserand και J.Sapriel [4.14] είναι 2.7 cm^{-1} . Εδώ θα χρησιμοποιήσουμε την μέση τιμή των δυο προηγούμενων τιμών, ήτοι $2\Gamma^0_{GaAs} = 3.3 \text{ cm}^{-1}$. Με προσαρμογή των τιμών της σχέσης (4.19) στους μέσους όρους των πειραματικών τιμών του εύρους της ισχυρότερης κορυφής στην περιοχή συχνοτήτων του GaAs στην γεωμετρία $z(x,y)\bar{z}$ [3.1,4.13,4.14,4.16], βρίσκουμε

$$\alpha = 1.55 \text{ cm}^{-1}, \beta = 2.8 \text{ cm}^{-1}$$

Στο Σχήμα 28 η συνεχής γραμμή αντιπροσωπεύει την μεταβολή του εύρους της ισχυρότερης κορυφής του GaAs στην γεωμετρία $z(x,y)z$ όπως υπολογίζεται με βάση την σχέση (4.19) για $\alpha=1.55 \text{ cm}^{-1}$ και $\beta=2.8 \text{ cm}^{-1}$.

Για την ισχυρότερη κορυφή της περιοχής συχνοτήτων του AlAs, υποθέσαμε ότι το εύρος μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του AlAs στον μικτό κρύσταλλο $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ όπως αυξάνεται το εύρος των τρόπων του GaAs με την μείωση της συγκέντρωσης του ίδιου υλικού στον μικτό κρύσταλλο, δηλαδή

$$\Gamma_{\text{AlAs}} = \alpha x(1-x) + \beta(1-x) + \Gamma^0_{\text{AlAs}} \quad (4.20)$$

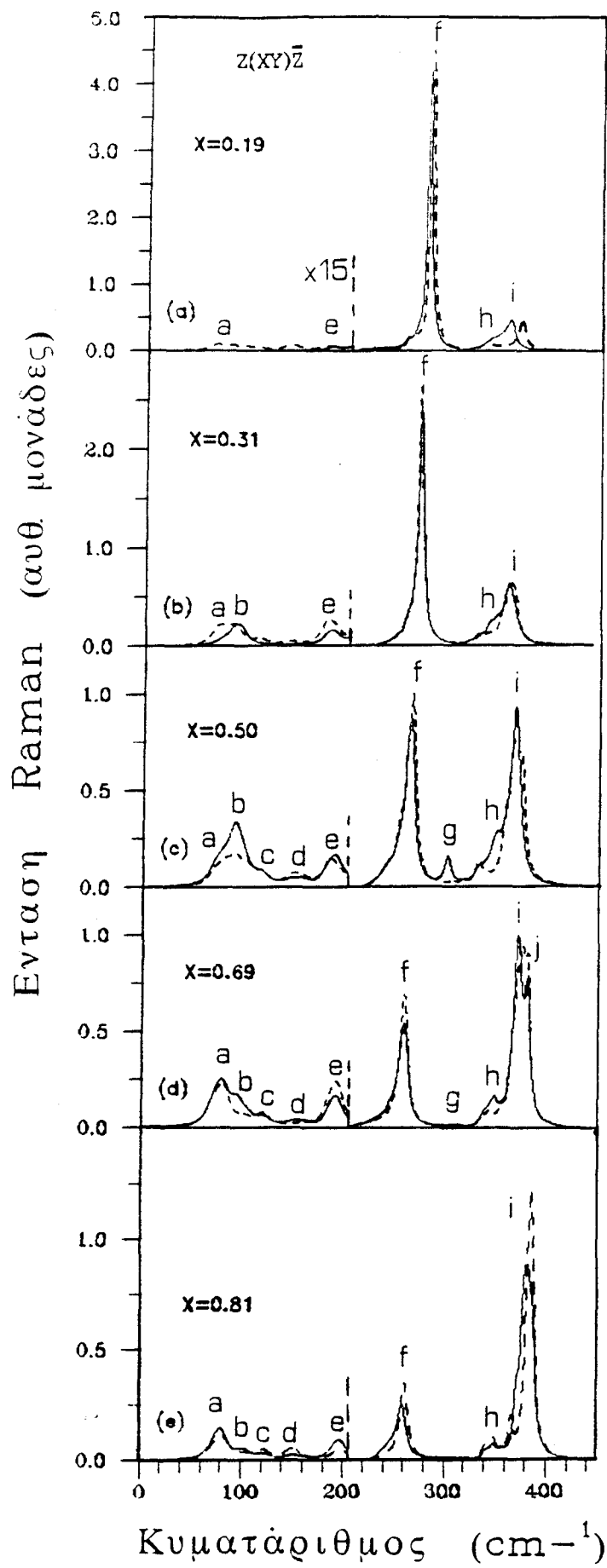
όπου Γ^0_{AlAs} είναι το εύρος της κορυφής που οφείλεται σε σκέδαση από τον LO(Γ) τρόπο δόνησης του AlAs. Εδώ θα χρησιμοποιήσουμε $2\Gamma^0_{\text{AlAs}}=4.0 \text{ cm}^{-1}$. Αυτή η τιμή είναι λίγο μικρότερη από την τιμή του εύρους της ισχυρότερης κορυφής στην περιοχή συχνοτήτων του AlAs στον μικτό κρύσταλλο $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$, η οποία είναι 4.2 cm^{-1} . Η τελευταία είναι η μέση τιμή των πειραματικών τιμών οι οποίες είναι 5 cm^{-1} [4.13], 4.5 cm^{-1} [4.16], 3.2 cm^{-1} [4.16].

Στο Σχήμα 28, η διακεκομμένη γραμμή αντιπροσωπεύει την μεταβολή του εύρους των τρόπων που είναι παρόμοιοι με του AlAs, σύμφωνα με την σχέση (4.20) για $\alpha=1.55 \text{ cm}^{-1}$ και $\beta=2.8 \text{ cm}^{-1}$.

Για τον υπολογισμό των εντάσεων των τρόπων δόνησης, υποθέτουμε ότι το εύρος όλων των τρόπων στις οπτικές περιοχές GaAs και AlAs μεταβάλλεται σύμφωνα με τις σχέσεις (4.19) και (4.20) αντίστοιχα. Για τους τρόπους δόνησης στην ακουστική περιοχή χρησιμοποιήσαμε εύρος $\Gamma=7 \text{ cm}^{-1}$ όσο περίπου είναι το πειραματικό εύρος των κορυφών Raman σ' αυτή την περιοχή συχνοτήτων.

β) Ενεργός Διατομή Σκέδασης I_{xyxy} .

Στα σχήματα 29(a)-29(e) φαίνεται η ενεργός διατομή σκέδασης I_{xyxy} των κορυφών Raman στις συγκεντρώσεις Al $x=0.19, 0.31, 0.50, 0.69, 0.81$. Οι αντίστοιχες εντάσεις μπορούν να καταγραφούν στην γεωμετρία οπισθοσκέδασης $z(x,y)\bar{z}$. Στα σχήματα 29(a)-29(e) οι διακεκομμένες γραμμές είναι οι εντάσεις των τρόπων που υπολογίσθηκαν με μια κατανομή στην κυψελίδα των 64 ιόντων, ενώ οι συνεχείς γραμμές είναι ο μέσος όρος των εντάσεων για 6 διαφορετικές τυχαίες κατανομές στην ίδια κυψελίδα. Οι κορυφές f με μεγαλύτερη ένταση οφείλονται, κυρίως, στην σκέδαση από τους τρόπους δόνησης που είναι



ΣΧΗΜΑ 29

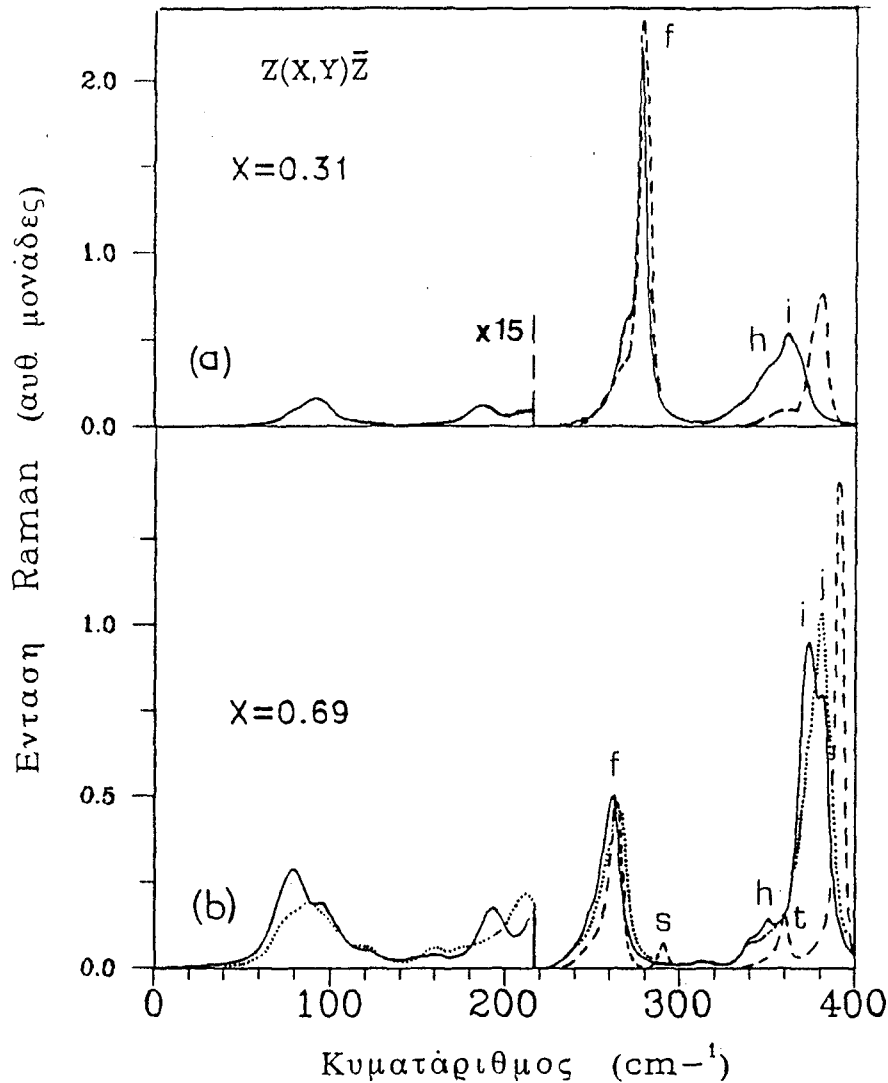
παρόμοιοι με $LO(\Gamma)$ του GaAs και οι κορυφές i , με εξαίρεση την συγκέντρωση $\chi=69\%$, οφείλονται στην σκέδαση από τους τρόπους που είναι παρόμοιοι με $LO(\Gamma)$ του AlAs. Η κορυφή που οφείλεται σε σκέδαση από τον παρόμοιο με $LO(\Gamma)$ τρόπο του AlAs στην συγκέντρωση $\chi=69\%$, είναι η κορυφή j [Σχήμα 29(d)].

Με την μείωση της συγκέντρωσης Ga, η κορυφή f [συνεχείς η διακεκομμένες γραμμές], μετατοπίζεται προς μικρότερες συχνότητες, η σκεδαζόμενη ένταση μειώνεται και το εύρος της κορυφής σταδιακά αυξάνεται. Για τις συγκεντρώσεις 19%, 31%, 69% και 81%, οι κορυφές f [διακεκομμένες γραμμές, Σχήματα 29(a)-29(e)] προέρχονται από την σκέδαση των τρόπων δόνησης στα 281.6 cm^{-1} , 273.3 cm^{-1} , 262.2 cm^{-1} και 261.5 cm^{-1} αντίστοιχα [Σχήματα 19(a), 20(a)-20(c), 23(a)-23(c), 24(a)-24(c)].

Στο Σχήμα 25 φαίνεται ότι σε όλο το εύρος της συγκέντρωσης η συχνότητα του παρόμοιου με $LO(\Gamma)$ του GaAs, είναι σαφώς διαχωρισμένη από τις συχνότητες της πλησιέστερης ομάδος του $LO(\Delta)$ και γι' αυτό τον λόγο η ένταση της κορυφής f [Σχήμα 29(a)-29(d)] οφείλεται κυρίως στην σκέδαση από τον τρόπο που προέρχεται από τον αντίστοιχο σε κάθε συγκέντρωση παρόμοιο με $LO(\Gamma)$. Ταυτόχρονα όμως η ένταση της ίδιας κορυφής έχει συνεισφορές 10%-20% από τους τρόπους των ομάδων $LO(\Delta)$, $O_1(W)$, $TO(\Gamma)$, $O_1(\Sigma)$ με αποτέλεσμα να είναι πάντοτε ασύμμετρη προς τα αριστερά, κυρίως για συγκέντρωση Al πάνω από 31%, [Σχήματα 29(a)-29(d)]. Αυτή η συμπεριφορά βρίσκεται σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα [4.19, 4.21-4.23]. Η ασυμμετρία της κορυφής f αυξάνεται όταν η συχνότητα του παρόμοιου με $LO(\Gamma)$ τρόπου μειώνεται και προσεγγίζει τις υπόλοιπες ομάδες τρόπων με μικρότερες συχνότητες.

Οι κορυφές i [διακεκομμένες γραμμές, Σχήματα 29(a)-29(e)], στις συγκεντρώσεις 19%, 31% και 81% προέρχονται από την σκέδαση των τρόπων δόνησης στα 370.5 cm^{-1} , 366.4 cm^{-1} και 386.4 cm^{-1} αντίστοιχα [Σχήματα 19(b)-19(d), 20(d)-20(f), 23(d)-23(f), 24(d)]. Για $\chi=69\%$, η κορυφή j [διακεκομμένες γραμμές, Σχήμα 29(d)] προέρχεται από την σκέδαση του τρόπου στα 382.2 cm^{-1} [Σχήματα 23(d)-23(f)]. Με την αύξηση της συγκέντρωσης Al, η κορυφή i [συνεχείς γραμμές] μετατοπίζεται προς μεγαλύτερες συχνότητες, η σκεδαζόμενη ένταση αυξάνεται και το εύρος της σταδιακά μειώνεται. Όμως, δεν παρατηρούμε σε όλες τις συγκεντρώσεις τις ίδιες μεταβολές στις

ΣΧΗΜΑ 29. Ενταση των κορυφών Raman που οφείλονται σε σκέδαση από τους τρόπους δόνησης του μικτού κρυστάλλου $Al_xGa_{1-x}As$ στην γεωμετρία οπισθοσκέδασης σκέδασης $z(x,y)z$, για συγκεντρώσεις $\chi=0.19, 0.31, 0.50, 0.69$ και 0.81 . Οι διακεκομμένες γραμμές είναι οι εντάσεις των κορυφών που υπολογίστηκαν με μία κατανομή (διακεκομμένες γραμμές), ενώ οι συνεχείς γραμμές είναι ο μέσος όρος των εντάσεων για έξι τυχαίες κατανομές κατιόντων στην κυβική κυψελίδα των 64 ατόμων.



ΣΧΗΜΑ 30. Ενταση των κορυφών Raman που οφείλονται σε σκέδαση από τους τρόπους δόνησης του μικτού κρυστάλλου $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ στην γεωμετρία οπισθοσκέδασης σκέδασης $z(x,y)\bar{z}$, για συγκεντρώσεις $x=0.31$ και 0.69 . Οι συνεχείς γραμμές υπολογίστηκαν με 12 κατανομές στην κυβική κυψελίδα των 64 ιόντων ενώ οι εστιγμένες γραμμές υπολογίστηκαν με 6 κατανομές σε τετραγωνική κυψελίδα 96 ιοντων. Οι διακεκομμένες γραμμές είναι τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα [4.12].

αντίστοιχες κορυφές i με διακεκομμένες γραμμές, δηλαδή: α) Η συχνότητα που αντιστοιχεί στην ίδια κορυφή, στην συγκέντρωση Al 19% είναι 370.5 cm^{-1} , ενώ για συγκέντρωση Al 31%, η ίδια κορυφή μετατοπίζεται προς μικρότερη συχνότητα στα 360.9 cm^{-1} , αντί να μετατοπισθεί προς μεγαλύτερη συχνότητα. Για να αποφύγουμε τέτοιου είδους μεταβολές που μπορούν να προκληθούν από μία μόνο τυχαία κατανομή των δύο ειδών κατιόντων, υπολογίσαμε, για κάθε συγκέντρωση, τις συχνότητες και τις εντάσεις με περισσότερες από μία κατανομές, μολονότι η συχνότητα του ισχυρότερου τρόπου δόνησης του GaAs διαρκώς μειώνεται με την μείωση Ga ανεξάρτητα από το πλήθος των κατανομών. β) Για

συγκέντρωση Al 69%, η κορυφή i [Σχήμα 29(d)] οφείλεται σε σκέδαση από έξι ασθενέστερους κυρίως διαμήκεις τρόπους, οι οποίοι προέρχονται από την ομάδα συχνοτήτων των LO(X) και LO(Δ) τρόπων δόνησης [Σχήμα 26]. Επειδή οι συχνότητες αυτών των τρόπων βρίσκονται κοντά μεταξύ τους, η υπέρθεση των εντάσεων τους έχει ως αποτέλεσμα η κορυφή i να εμφανίζεται με λίγο μεγαλύτερη ένταση με την κορυφή j που οφείλεται στην σκέδαση από τον παρόμοιο με LO(Γ) τρόπο του AlAs σ' αυτή την συγκέντρωση [Σχήμα 29(d)]. Η ένταση της κορυφής j εξασθενεί στην προσέγγιση με έξι κατανομές [συνεχείς γραμμές, Σχήμα 29(d)], αλλά και στις δύο περιπτώσεις, η υπέρθεση των εντάσεων των κορυφών i και j έχει σαν αποτέλεσμα να εμφανίζεται η τελική κορυφή με τριπλάσιο περίπου εύρος και σχεδόν μισό ύψος σε σχέση με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα [διακεκομμένες γραμμές, Σχήμα 30(b)]. Οι δύο κορυφές i και j εμφανίζονται και στον υπολογισμό των εντάσεων με δώδεκα κατανομές [συνεχείς γραμμές, Σχήμα 30(b)]. Οι ίδιες κορυφές συγχωνεύονται σε μία, μόνο με την αύξηση του πλήθους των ιόντων από 64 σε 96 και τον υπολογισμό με έξι κατανομές [εστιγμένες γραμμές, Σχήμα 30(b)], κοντά στα 380 cm^{-1} με εύρος τουλάχιστον διπλάσιο από την πειραματική κορυφή.

Αντίθετα, η ένταση της κορυφής f του παρόμοιου με LO(Γ) τρόπου του GaAs, επιρρεάζεται πολύ λίγο από το πλήθος των κατανομών ή την αύξηση των διαστάσεων της κυψελίδας και τόσο η συχνότητα του αντίστοιχου ισχυρού τρόπου όσο και το εύρος του, συμφωνούν αρκετά καλά με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα, τόσο στην συγκέντρωση 31%, όσο και στην συγκέντρωση 69% [Σχήματα 30(a)-30(b)].

Οι διαφορές συχνότητας μεταξύ υπολογισμού και πειράματος για τους τρόπους δόνησης AlAs, οφείλονται στο γεγονός ότι οι τιμές των παραμέτρων του Δυναμικού πρότυπου προέκυψαν με προσαρμογή στις συχνότητες του καθαρού κρυστάλλου GaAs και συνιστούν προσέγγιση των αντίστοιχων παραμέτρων του AlAs.

Η κορυφή s στα 296 cm^{-1} [διακεκομμένες γραμμές, Σχήμα 30(b)] αποδίδεται από τους ερευνητές που κατέγραψαν τα φάσματα [4.11-4.12] στην σκέδαση από συσσωματώματα GaAs μέσα στον μικτό κρύσταλλο και όχι από το υπόστρωμα GaAs πάνω στο οποίο αναπτύχθηκε ο μικτός κρύσταλλος. Οι ίδιοι ερευνητές πιστεύουν ότι η κορυφή t στα 360 cm^{-1} , αντιστοιχεί στην ενεργοποίηση του παρόμοιου με TO(Γ) τρόπου του AlAs στην γεωμετρία οπισθοσκέδασης $z(x,y)\bar{z}$. Προκειμένου να εξηγήσουν την εμφάνιση της στην γεωμετρία αυτή, υποθέτουν ότι αυτός ο τρόπος ενεργοποιείται από φαινόμενα διδυμίας του πλέγματος [4.12]. Σύμφωνα με τους δικούς μας υπολογισμούς, για έξι κατανομές με κυβική

κυψελίδα 64 ιόντων, κοντά στα 300 cm^{-1} εμφανίζεται η κορυφή g [Σχήματα 29(c)-29(e)] που οφείλεται σε σκέδαση από τους τρόπους δόνησης που προέρχονται από την ομάδα συχνοτήτων $O_3(W)$ του $AlAs$ [Σχήμα 26]. Παρότι για περισσότερες κατανομές, η μεγαλύτερη κυψελίδα, η ίδια κορυφή εξαφανίζεται [Σχήμα 30(b)], η ένταση κοντά στα 300 cm^{-1} δεν μηδενίζεται. Η καταγραφή του πειραματικού φάσματος έγινε σε θερμοκρασία δωματίου [4.12] και χρησιμοποιήθηκε $\omega_L = 2.409 \text{ eV}$ [5145 Å] που σχεδόν συμπίπτει με το ενεργειακό χάσμα E_0 του μικτού κρυστάλλου $Al_{0.7}Ga_{0.3}As$ σ' αυτή την θερμοκρασία [4.23]. Άρα δεν αποκλείεται η ασθενική κορυφή s να προέρχεται από την ενίσχυση λόγω συντονισμού των τρόπων δόνησης που βρίσκονται κοντά στο σημείο $O_3(W)$. Η κορυφή h κοντά στα 350 cm^{-1} στην συγκέντρωση 69% [Σχήματα 29(d), 30(b)] προέρχεται από μικρή συνεισφορά του κυρίως εγκάρσιου τρόπου δόνησης με την παραπάνω συχνότητα που εμφανίζεται στο φάσμα των εγκάρσιων τρόπων [κορυφή h, Σχήμα 31(d)]. Ο ισχυρός, κυρίως εγκάρσιος τρόπος για την ίδια συγκέντρωση εμφανίζεται κοντά στα 360 cm^{-1} [κορυφή i, Σχήμα 31(d)].

Στην ακουστική περιοχή συχνοτήτων, οι τρόποι δόνησης δίνουν σκέδαση με ασθενική ένταση. Όταν η συγκέντρωση Al είναι μικρή, οι κορυφές a, b, e [Σχήματα 29(a)-29(d)] εμφανίζονται κοντά στις πλησιέστερες συχνότητες των τρόπων δόνησης του καθαρού κρυστάλλου GaAs. Με την σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης Al, εμφανίζονται νέες κορυφές, οι οποίες, με την περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης, μετατοπίζονται σταδιακά προς τις συχνότητες των τρόπων δόνησης του καθαρού κρυστάλλου AlAs.

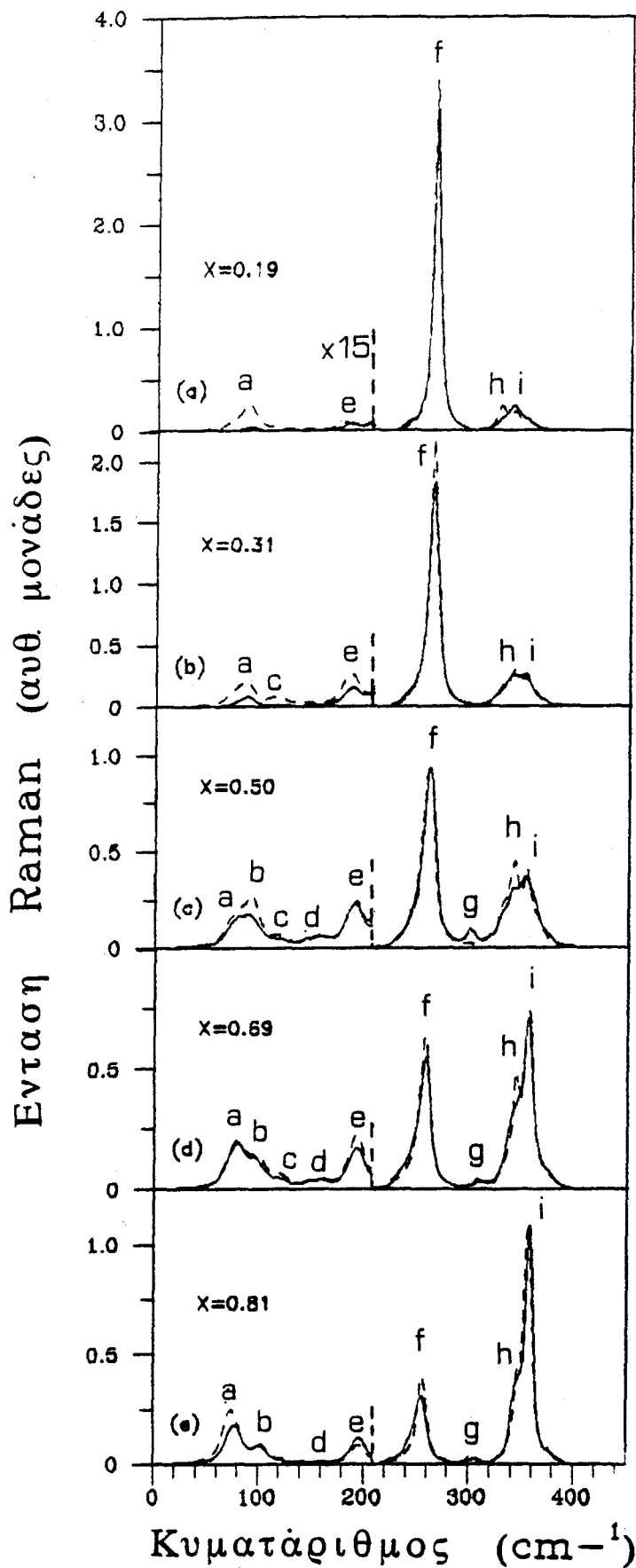
Οι συχνότητες που αντιστοιχούν στις κορυφές a, b, c, d, e [Σχήματα 29(a)-29(e)], ανήκουν στις ομάδες $A_3(\Sigma)$, $TA(X)$, $A_2(\Sigma)$, $A_2(W)$, $A_1(\Sigma)$ αντίστοιχα μέχρι την συγκέντρωση $x=50\%$ και συμβολίζονται με τετράγωνα στο Σχήμα 28. Στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οι συχνότητες των κορυφών a [Σχήματα 29(a)-29(e)] μετατοπίζονται προς το άνω όριο της ομάδος $TA(\Delta)$, ενώ οι συχνότητες των υπόλοιπων κορυφών εξακολουθούν να ανήκουν στις ίδιες ομάδες. Επειδή όλοι οι τρόποι είναι ασθενικοί και σε κάθε ομάδα έχουν παρόμοιες τιμές έντασης, οι αντίστοιχες κορυφές περιέχουν συνεισφορές από όλους τους τρόπους της αντίστοιχης ομάδος. Γι' αυτό τον λόγο οι κορυφές εμφανίζονται, συνήθως, σε συχνότητες κοντά στο άνω όριο της ομάδος. Ειδικότερα, για τον σχηματισμό των κορυφών a, για συγκεντρώσεις κάτω από 50%, συνεισφέρουν όχι μόνο οι τρόποι της ομάδος $A_3(\Sigma)$, αλλά και των ομάδων $TA(\Delta)$, $TA(L)$.

Όταν η συγκέντρωση Al πλησιάζει προς μικρές ή μεγάλες τιμές [π.χ. 19%, 81%], οι εντάσεις των τρόπων στην ακουστική περιοχή τείνουν να μηδενισθούν. Η ένταση των αντίστοιχων κορυφών Raman γίνεται μέγιστη στην συγκέντρωση 50% επειδή σ' αυτή την συγκέντρωση είναι μέγιστη η αταξία.

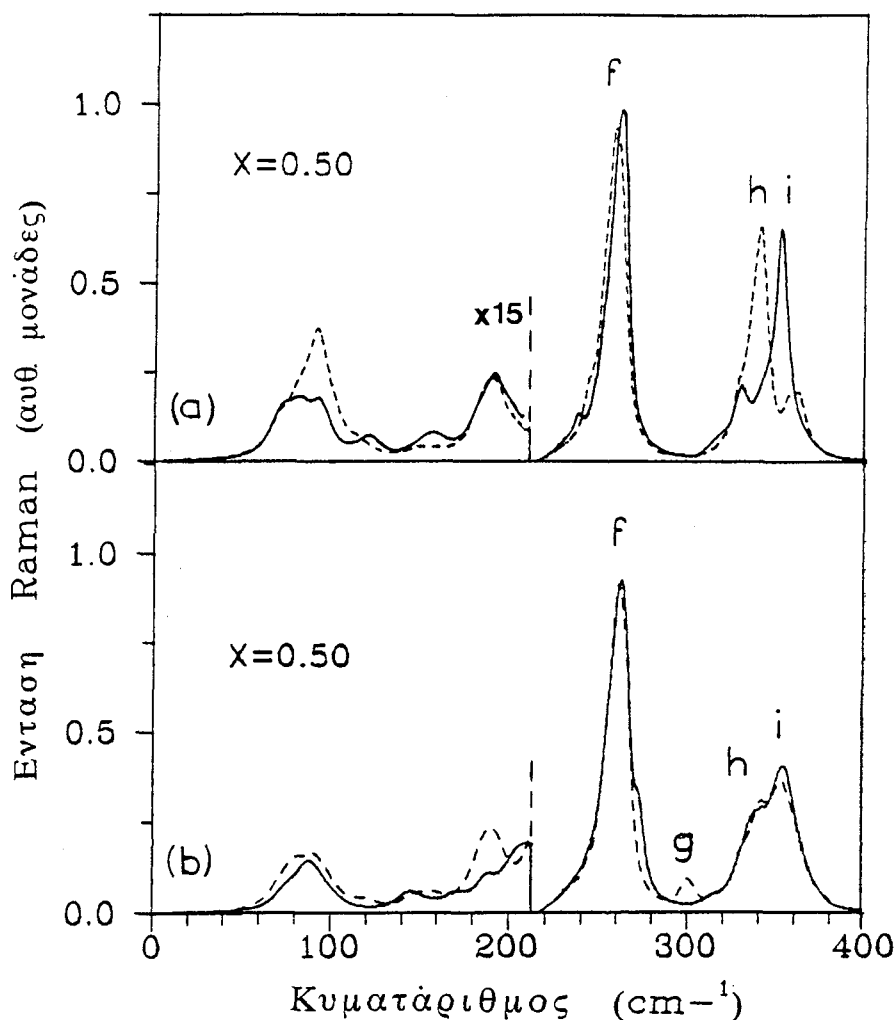
γ) Ενεργοί Διατομές Σκέδασης I_{xzxz} και I_{yzyz} .

Για να μελετήσουμε την σκέδαση από τους κυρίως εγκάρσιους τρόπους δόνησης, υπολογίσαμε σε κάθε συγκέντρωση τις ενεργούς διατομές σκέδασης I_{xzxz} και I_{yzyz} . Οι δύο διατομές σκέδασης σχεδόν συμπίπτουν στην οπτική περιοχή συχνοτήτων του GaAs, ενώ στην οπτική περιοχή του AlAs, ακόμη και σε μεγάλες συγκεντρώσεις Al δεν συμπίπτουν. Επειδή οι δύο ενεργοί διατομές πρέπει να συμπίπτουν στον μικτό κρύσταλλο $Al_xGa_{1-x}As$ με διαστάσεις κυψελίδας της τάξης μεγέθους των πραγματικών κρυστάλλων, θα μελετήσουμε την σκέδαση από τους κυρίως εγκάρσιους τρόπους υπολογίζοντας σε κάθε συγκέντρωση την μέση τιμή I_T των δύο ενεργών διατομών, ήτοι $I_T = (I_{xzxz} + I_{yzyz})/2$.

Στο Σχήμα 31 οι κορυφές f αντιπροσωπεύουν τις εντάσεις των ισχυρότερων κυρίως εγκάρσιων παρόμοιων με $TO(\Gamma)$ τρόπων του GaAs. Όπως και στο σχήμα 29 οι διακεκομμένες γραμμές είναι οι εντάσεις που υπολογίσθηκαν με μια κατανομή και οι συνεχείς γραμμές με έξι κατανομές. Σε όλο το εύρος της συγκέντρωσης, οι μεταβολές με την συγκέντρωση της έντασης, της συχνότητας και του εύρους της κορυφής αυτής είναι παρόμοιες με τις αντίστοιχες μεταβολές των παρόμοιων με $LO(\Gamma)$ τρόπων δόνησης στην οπτική περιοχή συχνοτήτων του GaAs. Στην περιοχή συχνοτήτων του AlAs μέχρι την συγκέντρωση 50%, εμφανίζονται με σαφήνεια δύο κορυφές h και i [υπολογισμοί με μία η έξι κατανομές] που αντιπροσωπεύουν την ένταση των δύο αντίστοιχων ισχυρότερων κυρίως εγκάρσιων τρόπων δόνησης. Στην συγκέντρωση 19% η κορυφή h [διακεκομμένες γραμμές] αντιστοιχεί στον τρόπο με συχνότητα 327.0 cm^{-1} [Σχήματα 19(h)-19(j)] ενώ η κορυφή i βρίσκεται περίπου στα 340 cm^{-1} . Στην συγκέντρωση 31%, όπου συμπίπτουν οι εντάσεις με μία η έξι κατανομές, οι κορυφές h και i [διακεκομμένες γραμμές] αντιστοιχούν στους τρόπους με συχνότητες περίπου στα 340 και 350 cm^{-1} αντίστοιχα. Στον σχηματισμό των δύο κορυφών συνεισφέρουν οι παρόμοιοι με $TO(\Gamma)$ τρόποι του AlAs στα 337.8 cm^{-1} και 347.5 cm^{-1} [Σχήμα 21(a)-21(f)] καθώς και ασθενέστεροι κυρίως εγκάρσιοι τρόποι της ομάδας $O_1(\Sigma)$ [Σχήμα 26]. Και στις δύο συγκεντρώσεις η διαφορά συχνότητας ανάμεσα στους δυο ισχυρότερους τρόπους έχει ως αποτέλεσμα η υπέρθεση των εντάσεων να οδηγεί στο σχηματισμό δυο κορυφών [Σχήμα 32(b)]. Αυτό φαίνεται σαφέστερα στην συγκέντρωση $x=0.50$ για μία κατανομή ιόντων όπου στην ενεργό διατομή σκέδασης I_{yzyz} [διακεκομμένες γραμμές, Σχήμα 33(a)], η ισχυρή σε ένταση κορυφή h εμφανίζεται περίπου στα 340 cm^{-1} , ενώ στην ενεργό διατομή σκέδασης I_{xzxz} [συνεχείς γραμμές, Σχήμα 33(a)] η ισχυρή σε ένταση κορυφή i εμφανίζεται περίπου στα 352 cm^{-1} . Και στις δύο διατομές εμφανίζονται δύο



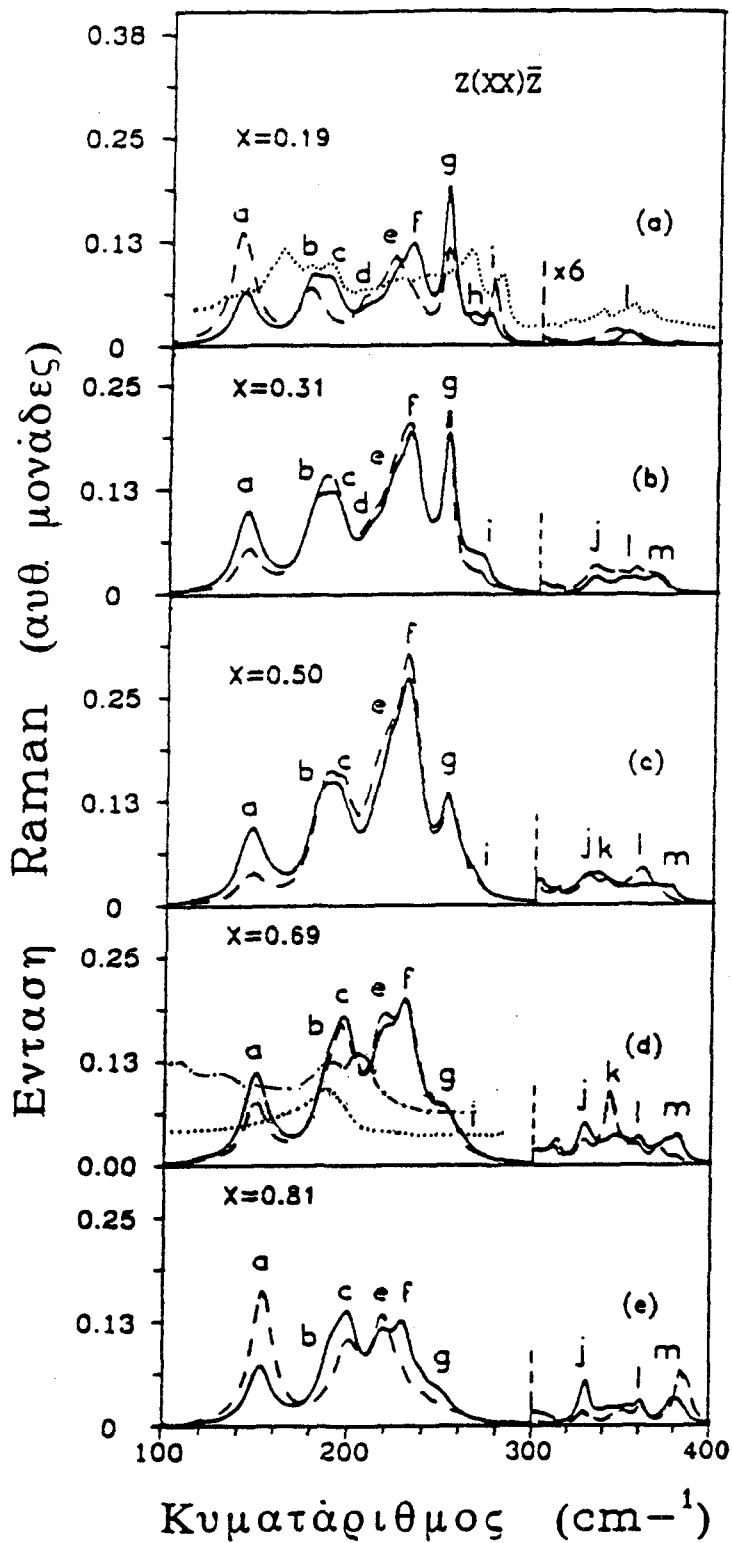
ΣΧΗΜΑ 31. Ενεργοί διατομές σκέδασης $I_T [=(I_{xzzx} + I_{yzyz})/2]$ που οφείλονται στους τρόπους δόνησης του μικτού κρυστάλλου $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, για $x = 0.19, 0.31, 0.50, 0.69, 0.81$ οι οποίες υπολογίσθηκαν με κυβική κυψελίδα 64 ατόμων με μία και έξι τυχαίες κατανομές ατόμων (διακεκομμένες και συνεχείς γραμμές αντίστοιχα).



ΣΧΗΜΑ 32. (α) Ενεργό διατομές σκέδασης $I_{xz,xz}$ (συνεχείς γραμμές) και $I_{yz,yz}$ (διακεκομμένες γραμμές) των τρόπων δόνησης του μικτού κρυστάλλου $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$ οι οποίες υπολογίσθηκαν με κυβική κυψελίδα 64 ατόμων και μία τυχαία κατανομή ατόμων. (β) Μέσες τιμές των ενεργών διατομών σκέδασης $I_{xz,xz}$ και $I_{yz,yz}$ του μικτού κρυστάλλου $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$, οι οποίες υπολογίσθηκαν με έξι κατανομές ατόμων σε κυβική κυψελίδα 64 ατόμων (διακεκομμένες γραμμές) και τετραγωνική κυψελίδα 96 ατόμων (συνεχείς γραμμές) αντίστοιχα.

κορυφές με μικρότερη ένταση, σχεδόν 20 cm^{-1} δεξιά της κορυφής h και αριστερά της κορυφής i αντίστοιχα. Ο μέσος όρος της ισχύος των τρόπων δόνησης και η υπέρθεση των εντάσεων σε συνδυασμό με τον επιμερισμό της ισχύος στις δύο διατομές σκέδασης έχει ως τελικό αποτέλεσμα την διασπορά της έντασης και τον σχηματισμό των δυο κορυφών h και i [διακεκομμένες γραμμές, Σχήματα 31(c), 32(b)]. Στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, 69% και 81%, η υπέρθεση των εντάσεων δίνει μια αριστερά ασύμμετρη κορυφή i [Σχήματα 31(d), 31(e)].

Η περιγραφή των εντάσεων της περιοχής του AlAs ουσιαστικά δεν αλλάζει



ΣΧΗΜΑ 33. Ένταση των κορυφών Raman στην γεωμετρία οπισθοσκέδασης $z(x,x)\bar{z}$, που οφείλονται σε σκέδαση από τους τρόπους δόνησης του μικτού κρυστάλλου $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Οι εντάσεις υπολογίστηκαν με μία τυχαία κατανομή (διακεκομμένες γραμμές) και έξι τυχαίες κατανομές κατιόντων (συνεχείς γραμμές) σε κυβική κυψελίδα 64 ατόμων. Στις συγκεντρώσεις 19% και 69% οι εστιγμένες και εστιγμένες-διακεκομμένες γραμμές είναι τα αντίστοιχα πειραματικά φάσματα [4.14,4.15]. Οι εντάσεις πάνω από τα 300 cm^{-1} είναι πολλαπλασιασμένες επί 6.

με την αύξηση του πλήθους των ιόντων της κυψελίδας από 64 σε 96. Στο Σχήμα 32(b) οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στον υπολογισμό των εντάσεων με έξι κατανομές για συγκέντρωση 50% με κυψελίδα 64 ατόμων, ενώ οι συνεχείς γραμμές αντιστοιχούν στον υπολογισμό με κυψελίδα 96 ατόμων και ίδιο πλήθος κατανομών. Η κορυφή g δεν εμφανίζεται στην περιγραφή με την μεγαλύτερη κυψελίδα αλλά ταυτόχρονα η ένταση των τρόπων με συχνότητες κοντά στα 300 cm^{-1} δεν μηδενίζεται. Οι εντάσεις των τρόπων στην ακουστική περιοχή είναι πολλαπλασιασμένες με τον παράγοντα 15 και επειδή είναι ασθενικές, εμφανίζονται περισσότερο ευαίσθητες απ' ό,τι οι οπτικοί τρόποι στην αύξηση του πλήθους των κατανομών ή την αύξηση των διαστάσεων της κυψελίδας [Σχήμα 32(b)]. Πειραματικά δεδομένα για σκέδαση από κυρίως εγκάρσιους τρόπους δεν υπάρχουν.

Στην ακουστική περιοχή οι συχνότητες στις οποίες εμφανίζονται οι κορυφές a, b, c, d, e [Σχήματα 31(a)-31(e)] σχεδόν συμπίπτουν με τις συχνότητες στις οποίες εμφανίζονται οι αντίστοιχες κορυφές στην ενεργό διατομή σκέδασης $I_{\chi\chi\chi\chi}$ [Σχήματα 29(a)-29(e)] και η μορφή των κορυφών είναι παρόμοια. Η ομοιότητα των κορυφών στις δύο διαφορετικές διατομές σκέδασης οφείλεται στο γεγονός ότι οι αντίστοιχες κορυφές προέρχονται από τις ίδιες ομάδες τρόπων δόνησης και επιπλέον, επειδή είναι έντονος ο μικτός χαρακτήρας των τρόπων δόνησης, η συνεισφορά κάθε ομάδος στις δύο διατομές σκέδασης είναι σχεδόν ίδια.

δ) Ενεργός Διατομή Σκέδασης $I_{\chi\chi\chi\chi}$.

Στα σχήματα 33(a)-33(e) δίνεται η ενεργός διατομή σκέδασης $I_{\chi\chi\chi\chi}$ των κορυφών Raman στις συγκεντρώσεις Al $\chi=0.19, 0.31, 0.50, 0.69, 0.81$. Οι αντίστοιχες εντάσεις μπορούν να καταγραφούν στην γεωμετρία οπισθοσκέδασης $z(x, x)\bar{z}$. Στην οπτική περιοχή συχνοτήτων του GaAs, οι κορυφές g και i [Σχήματα 33(a)-33(e)] προέρχονται από τις ομάδες $LO(\Delta)$ και $O_3(\Sigma)$ αντίστοιχα της ίδιας περιοχής [Σχήμα 25]. Στο σχηματισμό των εντάσεων των κορυφών i συνεισφέρουν και οι τρόποι των ομάδων $LO(L)$ και $LO(X)$. Οι εντάσεις των κορυφών j, k, l, m της περιοχής συχνοτήτων του AlAs [πάνω από τα 290 cm^{-1}] είναι ασθενικές και έχουν πολλαπλασιασθεί επί 6 στο Σχήμα 33. Οι κορυφές j προέρχονται από τρόπους της ομάδος $O_2(\Sigma)$, οι κορυφές k από τις ομάδες $O_1(W)$ και $O_1(\Sigma)$, και οι κορυφές l, m από τις ομάδες $LO(\Delta)$ και $LO(X)$ του AlAs [Σχήμα 26].

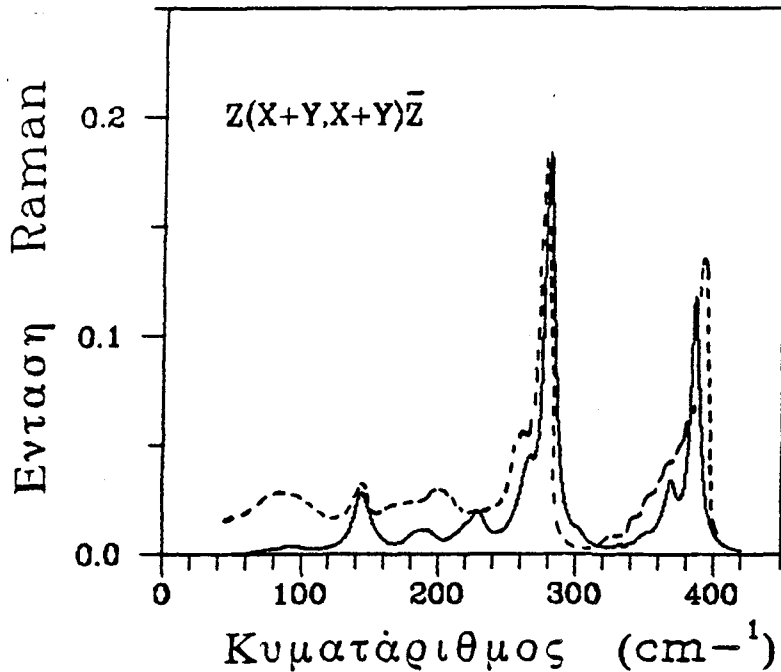
Στην ακουστική περιοχή, για συγκέντρωση Al ίση με 19%, οι συχνότητες που

αντιστοιχούν στις κορυφές a,d,e,f [Σχήμα 33(a)] βρίσκονται κοντά στις συχνότητες LA(Δ),LA(L),LA(X), $O_3(W)$ αντίστοιχα του GaAs, ενώ οι κορυφές b και c βρίσκονται κοντά στις συχνότητες του τρόπου $A_1(\Sigma)$ του ίδιου κρυστάλλου. Στο Σχήμα 27, οι συχνότητες που αντιστοιχούν στις κορυφές a,b,c,d,e,f συμβολίζονται με τρίγωνα, ενώ οι ομάδες στις οποίες ανήκουν συμβολίζονται με a',b',c',d',e',f' αντίστοιχα. Με την σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης Al, οι κορυφές στην ακουστική περιοχή μετατοπίζονται σταδιακά προς υψηλότερες συχνότητες και όσο ο κρύσταλλος τείνει να γίνει καθαρός κρύσταλλος AlAs, οι κορυφές αυτές πλησιάζουν προς τις συχνότητες LA(Δ), $A_1(\Sigma)$,LA(L),LA(X), $A_1(W)$ του καθαρού κρυστάλλου AlAs [Σχήματα 27,33(a)-33(e)]. Επειδή η συχνότητα του $O_3(W)$ του GaAs συμπίπτει με την συχνότητα του $A_1(W)$ του AlAs, η συχνότητα αυτή να παραμένει σταθερή σε όλο το εύρος της συγκέντρωσης [γραμμή f', Σχήμα 27]. Επιπλέον, με την ελάττωση της συγκέντρωσης Ga στον κρύσταλλο, οι τρόποι δόνησης που προέρχονται από το $A_1(W)$ τείνουν προς τον τρόπο δόνησης χάσματος στην θέση των τρόπων δόνησης που προέρχονται από το $O_3(W)$ [Σχήμα 27].

Οι εστιγμένες γραμμές στο Σχήμα 33(a) είναι το πειραματικό φάσμα στην συγκέντρωση $\chi=19\%$ το οποίο καταγράφηκε σε θερμοκρασία δωματίου και $\omega_L=5308 \text{ \AA}$ [4.15]. Οι εστιγμένες και εστιγμένες διακεκομμένες γραμμές στο Σχήμα 33(d) είναι τα πειραματικά φάσματα για συγκέντρωση $\chi=75\%$ για θερμοκρασία $T=300^\circ$, $\omega_L=6328 \text{ \AA}$ και θερμοκρασία $T=350^\circ$, $\omega_L=5145 \text{ \AA}$ αντίστοιχα [4.14], δηλαδή το δεύτερο φάσμα καταγράφηκε κοντά σε συνθήκες συντονισμού. Στην συγκέντρωση $\chi=19\%$, σύμφωνα με το πειραματικό φάσμα εμφανίζεται μία κορυφή Raman κοντά στα 80 cm^{-1} [4.15]. Στα φάσματα σκέδασης Raman των Kim και Spitzer [4.8] οι οποίοι μελέτησαν έξι διαφορετικές συγκεντρώσεις μικτών κρυστάλλων $Al_\chi Ga_{1-\chi} As$ μικρότερες από 55%, συμπεριλαμβανομένης και της συγκέντρωσης $\chi=19\%$, δεν εμφανίζεται δραστηριότητα κάτω από τα 150 cm^{-1} . Επίσης, η κορυφή στα 80 cm^{-1} δεν εμφανίζεται στην συγκέντρωση $\chi=75\%$ για $\omega_L=6328 \text{ \AA}$ [1.96 eV]. Όταν η ενέργεια της προσπίπτουσας δέσμης βρίσκεται κοντά στην τιμή του άμεσου ενεργειακού χάσματος E_0 , τότε εμφανίζεται μία κορυφή κοντά στα 80 cm^{-1} και μία ασθενέστερη κοντά στα 100 cm^{-1} . Στο θεωρητικό φάσμα δεν εμφανίζεται καμία κορυφή κάτω από τα 100 cm^{-1} . Πάνω από τα 100 cm^{-1} , η συμφωνία μεταξύ των δύο φασμάτων, θεωρητικού και πειραματικού στην συγκέντρωση $\chi=19\%$, είναι ικανοποιητική [Σχήμα 33(a)]. Στην συγκέντρωση $\chi=69\%$, το θεωρητικό φάσμα φαίνεται ότι συμφωνεί καλλίτερα με το πειραματικό φάσμα που καταγράφηκε κοντά σε συνθήκες συντονισμού [Σχήμα 33(d)].

Σε όλα τα πειραματικά φάσματα Raman στην γεωμετρία οπισθοσκέδασης $z(x,x)z$ ή $z(x+y,x+y)z$ ανεξάρτητα από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας

φωτεινής δέσμης, και τις επιμέρους διαφορές μεταξύ τους, εμφανίζεται πάντοτε μία κορυφή πολύ κοντά στα 190 cm^{-1} έως 195 cm^{-1} σε όλο το εύρος της συγκέντρωσης του μικτού κρυστάλλου $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [4.8,4.10,4.13-4.15]. Πιστεύεται ότι αυτή η δραστηριότητα οφείλεται στον τρόπο δόνησης του οποίου η συχνότητα συμπίπτει με την συχνότητα του τρόπου δόνησης LA(X) [GaAs ή AlAs]. Πρέπει να πούμε εδώ ότι: α) Η συχνότητα του τρόπου δόνησης LA(X) του GaAs σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα είναι $226\pm 2\text{ cm}^{-1}$ για θερμοκρασία δωματίου [2.8]. Η συχνότητα του ίδιου τρόπου δόνησης στο AlAs είναι $222\pm 8\text{ cm}^{-1}$ σε θερμοκρασία 77 K [4.1]. β) Παίρνοντας υπ' όψιν ότι η συχνότητα του ίδιου τρόπου στο GaAs αυξάνεται λιγότερο από 3 cm^{-1} για μείωση της θερμοκρασίας περίπου 200 K [2.8], καθώς επίσης και την μεταβολή των συχνοτήτων με την θερμοκρασία στο μικτό κρύσταλλο $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}$ [4.14], η μικρότερη τιμή που μπορεί πάρει η συχνότητα του τρόπου δόνησης του LA(X) στον μικτό κρύσταλλο είναι $[(226-2)+(222-8-3)]/2=217.5\text{ cm}^{-1}$ περίπου. Η διαφορά των 27 cm^{-1} ανάμεσα στην πειραματική και την αναμενόμενη συχνότητα είναι πολύ μεγάλη. γ) Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα δεν εμφανίζεται κορυφή με συχνότητα κοντά στα 217.5 cm^{-1} , ούτε στα $222\pm 8\text{ cm}^{-1}$ ή στα $226\pm 2\text{ cm}^{-1}$. Αρα η δραστηριότητα κοντά στα 190 cm^{-1} δεν οφείλεται στον ενεργοποιημένο τρόπο δόνησης LA(X). Αυτή η απόψη ενισχύεται και από την μελέτη της σκέδασης Raman από τα φωνόνια των Υπερδομών, που όπως είδαμε, ο τρόπος στα 200 cm^{-1} περίπου, [κορυφή c, Σχήμα 14(c)], που επίσης αποδίδεται ότι προέρχεται από το LA(X), ενώ ο τρόπος που προέρχεται πράγματι από το LA(X) αντιστοιχεί στην κορυφή d [Σχήμα 14(c)] σε συχνότητα 219.3 cm^{-1} . Σύμφωνα με τους δικούς μας υπολογισμούς, η κορυφή κοντά στα 190 cm^{-1} αντιστοιχεί στους τρόπους που προέρχονται από το σημείο $A_1(\Sigma)$ [κορυφές b και c, Σχήματα 33(a)-33(e), ομάδες b' και c', Σχήμα 27]. Επιπλέον, σε αντίθεση με τους ισχυρούς κυρίως διαμήκεις και εγκάρσιους τρόπους, οι ασθενικοί σε ένταση τρόποι στην ακουστική περιοχή πρέπει να επιρραζονται σε σημαντικό βαθμό από το μέγεθος της κυψελίδας. Όσο μεγαλύτερη είναι η κυψελίδα τόσο αυξάνεται το πλήθος των ασθενικών αλλά ενεργών τρόπων με συχνότητα κοντά στα 190 cm^{-1} και έτσι αυξάνεται η ένταση της αντιστοιχίας κορυφής, η οποία σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα έχει ένταση περίπου δέκα φορές μικρότερη από την ένταση του ισχυρότερου διαμήκη τρόπου σε κάθε συγκέντρωση. Σημαντική αύξηση των διαστάσεων της κυψελίδας [τρεις ή τέσσερις φορές μεγαλύτερη από την κυψελίδα των 64 ατόμων] πιθανότατα θα έχει ως αποτέλεσμα ανάλογη ισχυροποίηση των τρόπων δόνησης των κορυφών a, b, c [Σχήματα 33(a)-33(e)] και σχετική εξασθένηση των εντάσεων των τρόπων που αντιστοιχούν στις κορυφές f και g [Σχήματα 33(a)-33(e)]. Μολονότι οι κορυφές f στα 219.3 cm^{-1}



ΣΧΗΜΑ 34. Οι συνεχείς γραμμές είναι η υπέρθεση των φασμάτων της ιδανικής ΥΔ $(\text{GaAs})_2/(\text{AlAs})_2$ [001] και του μικτού κρυστάλλου $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ με αναλογία 7 προς 3 αντίστοιχα. Οι εντάσεις των τρόπων δόνησης του μικτού κρυστάλλου στην ακουστική περιοχή πολλαπλασιάστηκαν επί 5. Οι διακεκομμένες γραμμές είναι το πειραματικό φάσμα της ΥΔ $(\text{GaAs})_2/(\text{AlAs})_2$ [001] [3.12].

και g στα 229.3 cm^{-1} δεν εμφανίζονται στα πειραματικά φάσματα, η ένταση της σκεδαννύμενης ακτινοβολίας δεν μηδενίζεται στην περιοχή μεταξύ 210 cm^{-1} και 230 cm^{-1} των ίδιων φασμάτων.

Χρησιμοποιήσαμε επίσης τετραγωνική κυψελίδα με 96 άτομα για τρεις αντιπροσωπευτικές συγκεντρώσεις 30%, 50% και 70%, βρήκαμε την ίδια σχεδόν κατανομή της έντασης στην ακουστική περιοχή συχνοτήτων με την κυψελίδα των 64 ατόμων. Στους υπολογισμούς των Baroni et al [4.20] με κυψελίδα 510 ατόμων για τον μικτό κρύσταλλο $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$, εκτός από τα φάσματα σκέδασης Raman από εγκάρσιους και διαμήκεις τρόπους, δεν δίνεται καμμία πληροφορία για την επίδραση του μεγέθους της κυψελίδας στις εντάσεις των τρόπων δόνησης, κυρίως στην ακουστική περιοχή συχνοτήτων. Στην ίδια εργασία [4.20], η συχνότητα του τρόπου που προέρχεται από το διπλωμα του $\text{LA}(X)$ υπολογίζεται περίπου στα 230 cm^{-1} , αλλά η ένταση του ίδιου τρόπου βρίσκεται ότι είναι μηδέν [4.20], παρότι, από την φύση του ο τρόπος αυτός είναι πάντοτε ενεργός στην σκέδαση Raman, ανεξάρτητα αν είναι ασθενικός σε ένταση.

Γ) ΥΠΕΡΔΟΜΕΣ ΚΑΙ ΜΙΚΤΟΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ ΑΙGaAs: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στις ΥΔ GaAs/AIAs [001] με τετραγωνική συμμετρία, οι τρόποι δόνησης είναι αμιγώς εγκάρσιοι ή αμιγώς διαμήκεις. Οι τρόποι στις οπτικές περιοχές συχνοτήτων GaAs και AIAs είναι περιορισμένοι στις αντίστοιχες στρώσεις. Στους μικτούς κρυστάλλους $Al_xGa_{1-x}As$ οι τρόποι δόνησης δεν είναι αμιγώς εγκάρσιοι ή διαμήκεις αλλά μικτοί, ανεξάρτητα αν σε μεγάλες συγκεντρώσεις του ενός από τα δύο υλικά οι ισχυρότεροι τρόποι παρόμοιοι με LO(Γ) ή TO(Γ) είναι σαφώς διαμήκεις ή εγκάρσιοι. Λόγω της αταξίας του μικτού κρυστάλλου, στους τρόπους δόνησης με συχνότητες στην οπτική περιοχή συχνοτήτων του GaAs ή AIAs κινούνται με μικρές μετατοπίσεις και τα άτομα Al ή Ga αντίστοιχα. Κατ'αυτό τον τρόπο χάνεται ο αυστηρά εντοπισμένος χαρακτήρας των οπτικών τρόπων δόνησης όπως αυτός εμφανίζεται στις αντίστοιχες ΥΔ.

Ο τοπικός τρόπος δόνησης του AIAs και ο τρόπος δόνησης χάσματος GaAs στους μικτούς κρυστάλλους $Al_xGa_{1-x}As$ προέρχονται από συχνότητες κοντά στο κέντρο βάρους των οπτικών συχνοτήτων των καθαρών κρυστάλλων GaAs και AIAs αντίστοιχα. Οι τρόποι δόνησης αυτών των περιοχών μετατρέπονται πρώτοι σε τρόπους της ένωσης σε πρόσμιξη. Ανάλογη συμπεριφορά εμφανίζεται στις ΥΔ $1x_{π1}$ ή n_{x1} , όσον αφορά τους τρόπους που είναι περιορισμένοι στην διατομική στρώση της ΥΔ.

Όλοι οι τρόποι δόνησης των ΥΔ GaAs/AIAs και των μικτών κρυστάλλων $Al_xGa_{1-x}As$ είναι ενεργοί στην σκέδαση Raman.

Στις ΥΔ GaAs/AIAs [001] με τετραγωνική συμμετρία οι κορυφές Raman των παρόμοιων με LO(Γ) και TO(Γ) τρόπων δόνησης εμφανίζουν μικρή ασυμμετρία. Στις ίδιες ΥΔ, η απόκλιση από την ιδανική εναλλασσόμενη διαδοχή των στρώσεων λόγω αταξίας στο υπόπλεγμα των κατιόντων έχει ως αποτέλεσμα το χαμηλότερο της συμμετρίας της ΥΔ με συνέπεια οι τρόποι δόνησης να μην είναι πλέον αμιγώς εγκάρσιοι ή διαμήκεις. Ακόμη, ενεργοποιούνται τρόποι οι οποίοι δεν εμφανίζονται στα φάσματα Raman των ιδανικών ΥΔ με υψηλή συμμετρία. Εξ'αιτίας της μείωσης της συμμετρίας και της ενεργοποίησης επιπλέον τρόπων, οι κορυφές που οφείλονται σε σκέδαση από τους παρόμοιους με LO(Γ) τρόπους εμφανίζονται αισθητά ασύμμετρες.

Στο Σχήμα 34 δίνεται το πειραματικό φάσμα σκέδασης Raman της ΥΔ $(GaAs)_2/(AlAs)_2$ [001] (διακεκομμένη γραμμή) σε σύγκριση με το υπολογισμένο φάσμα (συνεχής γραμμή) το οποίο είναι υπέρθεση του φάσματος της ιδανικής ΥΔ (70%) και του αντίστοιχου μικτού κρυστάλλου (30%) στην γεωμετρία οπισθοσκέδασης $z(x+y, x+y)z$. Η συμφωνία μεταξύ των δύο φασμάτων είναι πολύ ικανοποιητική και δείχνει ότι η ΥΔ εμφανίζει αταξία περίπου 30%. Επομένως η

φασματοσκοπία Raman σε συνδυασμό με κατάλληλο υπολογισμό των φασμάτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για τον ποσοτικό προσδιορισμό, κατά προσέγγιση, της αταξίας των ΥΔ.

Από την σύγκριση των εντάσεων των κορυφών Raman που οφείλονται σε σκέδαση από τους παρόμοιους με LO(Γ) τρόπους δόνησης των ΥΔ και των αντίστοιχων μικτών κρυστάλλων προκύπτει ότι στις ΥΔ, η ένταση αυτών των κορυφών είναι, σχεδόν πάντοτε, τουλάχιστον διπλάσια εκείνης των αντίστοιχων κορυφών των μικτών κρυστάλλων με ίδια αναλογία των δύο ειδών κατιόντων. Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζουν οι εντάσεις των κορυφών των αντίστοιχων παρόμοιων με TO(Γ) τρόπων δόνησης. Η διαφορά αυτή οφείλεται στους εξής λόγους: α) Η ένταση των τρόπων δόνησης είναι ανάλογη της μεταβολής της πολωσιμότητας των δεσμών μεταξύ των ιόντων που μετέχουν στην δόνηση. Στις ΥΔ, τα ανιόντα μιάς στρώσης σχηματίζουν δεσμούς με κατιόν ενός είδους, ενώ στους μικτούς κρυστάλλους σχηματίζονται δεσμοί με τα κατιόντα και των δύο ειδών. Επειδή όμως οι δεσμοί Al-As [ή Ga-As] δεν συντονίζονται στους τρόπους δόνησης στην οπτική περιοχή συχνοτήτων του GaAs [ή AlAs], το ανιόν κινείται με μειωμένο πλάτος δόνησης σε σημαντικό πλήθος δεσμών με δύο είδη κατιόντων στην πρώτη γειτονία του. Επιπλέον στους παρόμοιους με LO(Γ) τρόπους κάθε περιοχής κυρίως κινούνται με σημαντικές μετατοπίσεις τα κατιόντα Ga [ή Al] που ανήκουν στα πολυπληθέστερα πλεγματικά επίπεδα σε ιόντα Ga [ή Al]. β) Στις ΥΔ οι τρόποι είναι αμιγώς εγκάρσιοι ή διαμήκεις ενώ στους μικτούς κρυστάλλους οι τρόποι είναι κατά το μάλλον ή ήττον μικτοί με αποτέλεσμα να προκαλούνται μικρότερες μεταβολές της πολωσιμότητας από τους κυρίως διαμήκεις ή κυρίως εγκάρσιους τρόπους δόνησης του μικτού κρυστάλλου λόγω του μικρότερου πλάτους των διαμήκων ή εγκάρσιων μετατοπίσεων αντίστοιχα.

Το εύρος των τρόπων δόνησης GaAs και AlAs των ΥΔ με τετραγωνική η και χαμηλότερη συμμετρία, φαίνεται ότι δεν εξαρτάται από την ποσοστιαία συγκέντρωση αλλά κυρίως από το πλήθος των στρώσεων κάθε υλικού του οποίου η σταδιακή αύξηση των στρώσεων έχει ως επακόλουθο την σταδιακή μείωση του εύρους των τρόπων δόνησης του αντίστοιχου υλικού.

Το εύρος των τρόπων δόνησης των δύο οπτικών περιοχών GaAs και AlAs στον μικτό κρύσταλλο $Al_xGa_{1-x}As$, αυξάνεται ή μειώνεται σχεδόν γραμμικά με την ελάττωση ή αύξηση της συγκέντρωσης του αντίστοιχου υλικού. Κατά παρόμοιο τρόπο μεταβάλλονται οι εντάσεις των τρόπων δόνησης με συχνότητες στις δύο περιοχές όταν ο όγκος του κρυστάλλου παραμένει σταθερός.

Τέλος, οι υπολογισμοί των φασμάτων Raman διευκρινίζουν την προέλευση ορισμένων ασθενικών κορυφών που εμφανίζονται στα πειραματικά φάσματα Raman.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ IV

- 4.1) B.Monemar, Phys. Rev. B8,5711, (1973).
- 4.2) J.Menendez, A.Pinczuk, J.P.Valladares,L.N.Pfeiffer,K.W.West, A.C.Cosard,J.H.English,in *Proc. of NATO A.R.W Spectroscopy of Semiconductor Microstructures*, Italy 1989, eds. G.Fasol, A.Fasolino, P.Lugli, Plenum Press, London (1989).
- 4.3) K.J.Moore, in *Proc. of NATO A.R.W. Spectroscopy of Semiconductor Microstructures*, Italy 1989, eds. G.Fasol, A.Fasolino,P.Lugli, Plenum Press, London (1989).
- 4.4) Z.P.Wang,H.X.Han,G.H.Li,D.S.Jiang,K.Ploog, Phys.Rev.B38,8483 (1988).
- 4.5) R.Loudon,Adv.Phys. 13,423 (1964); Erratum: Adv. Phys. 14,621 (1964).
- 4.6) W.Hayes,R.Loudon,'*Scattering of Light by Crystals*', J.Wiley and Sons, N.York, 1978.
- 4.7) M.Ilegems,G.L.Pearson, Phys. Rev. B1,1576 (1970).
- 4.8) O.K.Kim,W.G.Spitzer, J. Appl. Phys. 50,4362 (1979).
- 4.9) R.Tsu, H.Kawamura, L.Esaki,in *Proc. of Int. Conf. Phys. of Semiconductors*, Warsaw (Elsevier,Amsterdam 1972).
- 4.10) H.Kawamura,R.Tsu,L.Esaki, Phys. Rev. Lett. 29,1397 (1972).
- 4.11) W.Tang,P.Lao,A.Madhukar,N.Cho,Appl.Phys.Lett. 52,42 (1988).
- 4.12) P.Lao,W.Tang,A.Madhukar,P.Chen, J.Appl.Phys. 65,1676 (1989).
- 4.13) W.Xiao-jun,Zhang Xin-yi, Solid State Commun. 59,869 (1986).
- 4.14) B.Jusserand,J.Sapriel, Phys. Rev. B24,7194 (1981).
- 4.15) N.Saint-Cricq,R.Carles, J.B.Renucci,A.Zwick, M.A.Renucci,Solid State Commun. 39,1137 (1981).
- 4.16) P.Parayanthal,F.H.Pollak, Phys.Rev.Lett. 52,1822 (1984).
- 4.17) R.Bonneville, Phys. Rev. B24,1987 (1981).
- 4.18) R.Bonneville, Phys. Rev. B29,907 (1984).
- 4.19) D.N.Talwar,M.Vandevyver,M.Zigone, Phys.Rev. B23,1743 (1981).
- 4.20) S.Baroni,S.Gironcoli,P.Giannozzi,Phys.Rev.Lett. 65,84 (1990).
- 4.21) A.Grimm,A.A.Maradudin,I.P.Ipatova,A.V.Subashiev,J. Phys. Chem. Sol. 33,775 (1972).
- 4.22) A.A.Maradudin,J.Oitma,Solid State Commun. 7,1143 (1969).
- 4.23) S.Logotheidis,M.Cardona, Phys. Rev. Bxx,xxxx (1990).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ V

ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΟΥ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ ΤΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ InAsGaSb.

A) ΥΠΕΡΔΟΜΕΣ InAs/GaSb

5.1 Εισαγωγή

Οι ΥΔ InAs/GaSb παρασκευάστηκαν στο τέλος της προηγούμενης δεκαετίας [5.1], αλλά μέχρι σήμερα το ενδιαφέρον των ερευνητών έχει συγκεντρωθεί κυρίως στην μελέτη των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων αυτών των υπερδομών λόγω της μετάβασής τους από ημιαγωγό σε ημιμέταλλο, όταν το πάχος της στρώσης από κάθε υλικό ξεπεράσει περίπου τα 100 Å [5.1-5.3]. Εκτός από τις ηλεκτρονικές ιδιότητες, ενδιαφέρον παρουσιάζουν και οι δυναμικές ιδιότητες των Υπερδομών αυτών, οι οποίες μέχρι σήμερα δεν έχουν μελετηθεί πειραματικά με φασματοσκοπία Υπέρυθρου ή Raman. Στις δύο διαχωριστικές ενδοεπιφάνειες των ΥΔ InAs/GaSb, σε αντίθεση με τις ΥΔ GaAs/AlAs, σχηματίζονται νέοι δεσμοί InSb και GaAs. Επίσης, οι οπτικοί τρόποι του GaAs και του InSb έχουν αντίστοιχα μεγαλύτερες και μικρότερες συχνότητες από τους οπτικούς τρόπους του InAs και GaSb, οι ενδοεπιφανειακοί τρόποι GaAs είναι οι υψηλότεροι σε συχνότητα τρόποι αυτών των ΥΔ, ενώ οι ενδοεπιφανειακοί τρόποι του InSb εμφανίζονται στο χάσμα μεταξύ οπτικών και ακουστικών τρόπων του InAs και GaSb. Επειδή οι κλάδοι των οπτικών τρόπων δόνησης του InAs και GaSb εν μέρει επικαλύπτονται, αναμένεται, κατ' αρχήν, ότι οι τρόποι της ΥΔ με συχνότητες στις περιοχές επικάλυψης, θα διαδίδονται και στις δύο στρώσεις [εκτεταμένοι τρόποι], ενώ όσοι τρόποι έχουν συχνότητες έξω απ' αυτές θα είναι περιορισμένοι στην μία από τις δύο στρώσεις. Αυτό είναι και το συμπέρασμα της πρώτης μελέτης όσον αφορά τον εντοπισμό των φωνονίων στο σημείο Γ της πρώτης ζώνης Brillouin της ΥΔ (InAs)₁₅/(GaSb)₁₄ με ενδοεπιφάνεια μόνο GaAs ή μόνο InSb, που έγινε με βάση το Πρότυπο της Γραμμικής Αλυσίδας [5.4]. Θα δούμε όμως ότι αυτή την συμπεριφορά, κατά κανόνα, ακολουθεί μόνο μία κατηγο-

ρία τρόπων με συγκεκριμένη συμμετρία, ενώ μέσα στις ίδιες περιοχές εμφανίζονται περιορισμένοι και ψευδοπεριορισμένοι ή ημιπεριορισμένοι τρόποι δόνησης.

5.2 Συμμετρία των Υπερδομών InAs/GaSb [001]

Οι υπερδομές $(\text{InAs})_m/(\text{GaSb})_n$ ανεπτυγμένες κατά την διεύθυνση [001], ανήκουν στο ορθορομβικό σύστημα. Όταν $m+n$ είναι άρτιος, τότε η ομάδα συμμετρίας χώρου της ΥΔ είναι η C_{2v}^1 ($Pmm2$), ενώ όταν $n+m$ είναι περιττός, η ομάδα συμμετρίας χώρου είναι η C_{2v}^{20} ($Imm2$). Στα σχήματα 35(a), 35(b) φαίνονται οι θεμελιώδεις κυψελίδες των ΥΔ $1 \times 1, 2 \times 2$ αντίστοιχα. Όταν το πλέγμα είναι τύπου P, η στοιχειώδης κυψελίδα συμπίπτει με την μοναδιαία κυψελίδα, ενώ όταν το πλέγμα είναι ενδοκεντρωμένο, τύπου I, όπως είναι για την ΥΔ 2×1 [001], οι δύο κυψελίδες δεν συμπίπτουν. Η μοναδιαία κυψελίδα της ΥΔ $(\text{InAs})_2/(\text{GaSb})_1$ φαίνεται στο Σχήμα 35(c). Η στοιχειώδης κυψελίδα αυτής της ΥΔ είναι ίδια με την στοιχειώδη κυψελίδα της ΥΔ $(\text{GaAs})_2/(\text{AlAs})_1$ [διακεκομμένες γραμμές, Σχήμα 7(c)].

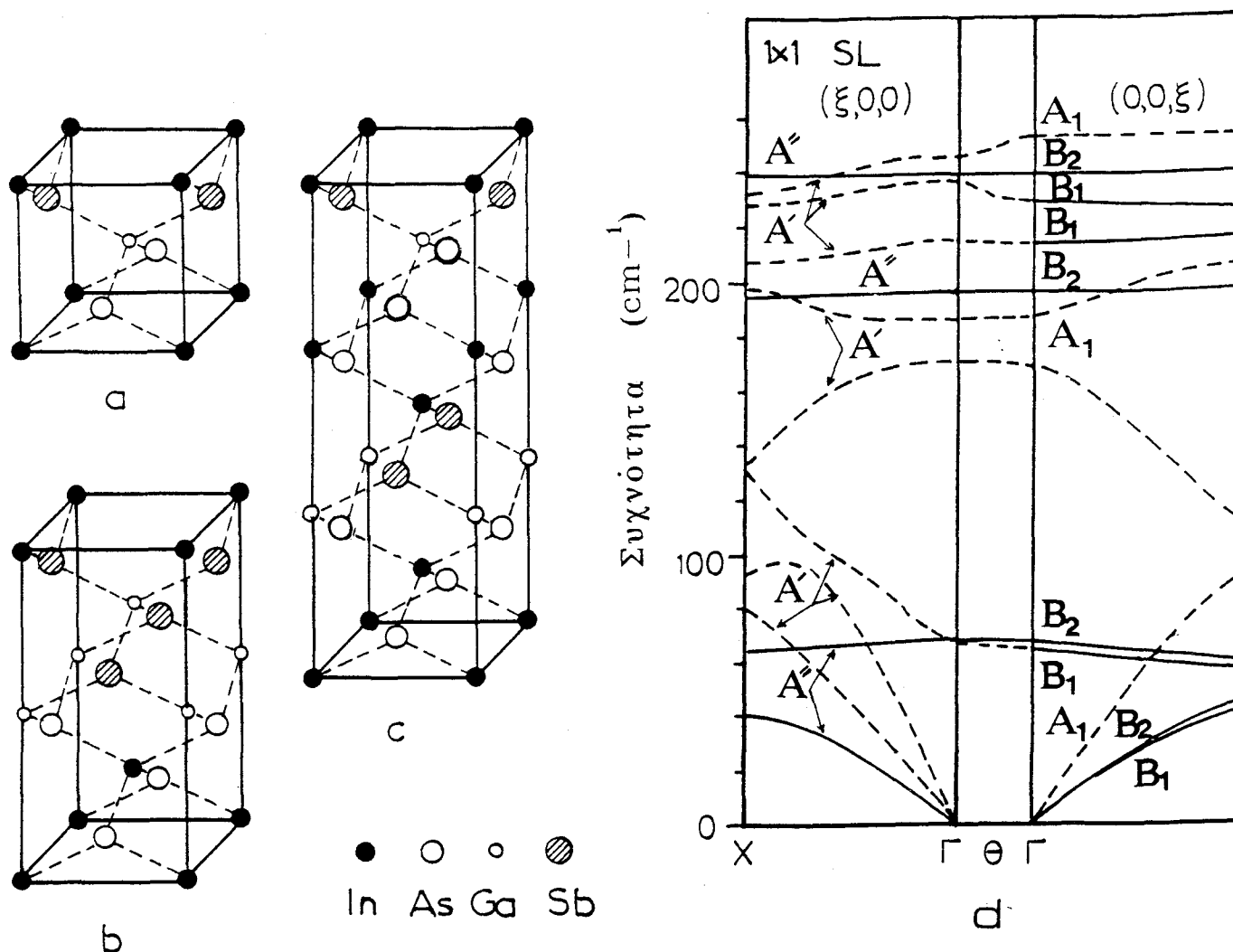
Στις ΥΔ με ομάδα συμμετρίας χώρου C_{2v}^1 , τα κατιόντα καταλαμβάνουν a και d θέσεις Wyckoff, ενώ τα ανιόντα καταλαμβάνουν b και c θέσεις Wyckoff, ενώ στις ΥΔ με ομάδα συμμετρίας χώρου C_{2v}^{20} τα κατιόντα καταλαμβάνουν a θέσεις Wyckoff και τα ανιόντα b θέσεις Wyckoff. Και στις δύο ομάδες συμμετρίας χώρου, η συμμετρία όλων των θέσεων είναι ίδια ($mm2$), άρα κάθε θέση, για κυματοδιάνυσμα παράλληλα με τον άξονα της ΥΔ, συνεισφέρει τρεις τρόπους δόνησης που ανήκουν στις μη αναγόμενες παραστάσεις A_1, B_1, B_2 [5.5]. Άρα οι τρόποι δόνησης κατανέμονται στις μη αναγόμενες παραστάσεις ως εξής

$$2(n+m)[A_1+B_1+B_2] \quad (5.1)$$

Στους A_1 τρόπους δόνησης τα άτομα μετατοπίζονται παράλληλα με τον άξονα της ΥΔ, ενώ στους τρόπους B_1 και B_2 μετατοπίζονται παράλληλα με τους άξονες Ox, Oy αντίστοιχα. Όταν οι τρόποι δόνησης διαδίδονται παράλληλα με τον άξονα της ΥΔ οι A_1 τρόποι είναι διαμήκεις και οι B_1, B_2 εγκάρσιοι. Την κατανομή των τρόπων δόνησης στις μη αναγόμενες παραστάσεις μπορούμε να βρούμε και από την σχέση (1.72).

5.3 Κατασκευή του Δυναμικού Πίνακα.

Αντίθετα με τις ΥΔ GaAs/AlAs, όπου χρησιμοποιήσαμε μόνο τις παραμέτρους



ΣΧΗΜΑ 35. (a),(b):Θεμελιώδεις κυψελίδες των $YD (InAs)_n/(GaSb)_n [001], n=1,2$ αντίστοιχα. (c) Μοναδιαία κυψελίδα για την $YD (InAs)_2/(GaSb)_1 [001]$. (d) Διασπορά φωνονίων στην $YD 1 \times 1$ InAs/GaSb [001].

του GaAs για να υπολογίσουμε τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων στις στρώσεις του GaAs και του AlAs, στις $YD InAs/GaSb$ θα χρησιμοποιήσουμε και τα δύο σύνολα παραμέτρων που δίνονται στους πίνακες I και II για το GaSb και InAs για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων στο αντίστοιχο υλικό. Υπολογίζουμε τις δυνάμεις μικρής και μεγάλης εμβέλειας σύμφωνα με την διαδικασία που αναπτύξαμε στο Κεφάλαιο III. Τις αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας In-Ga, προσεγγίζουμε με την μέση τιμή των αλληλεπιδράσεων In-In και Ga-Ga [Σχέση 3.19]. Τις αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας μεταξύ Ga-As και In-Sb προσεγγίζουμε με την μέση τιμή των αλληλεπιδράσεων μικρής εμβέλειας In-

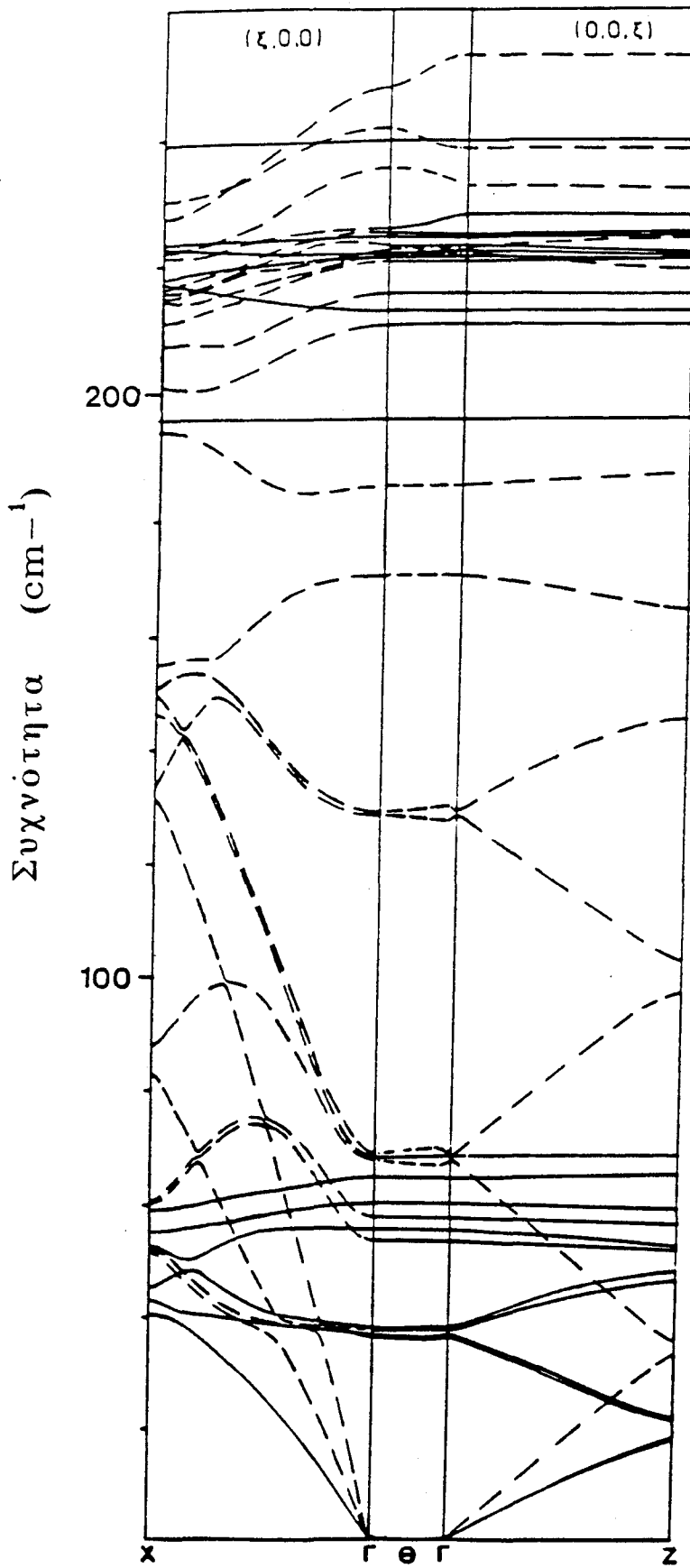
As και Ga-Sb [Σχέσεις 3.20,3.21], ενώ τις αλληλεπιδράσεις ίδιας εμβέλειας μεταξύ As-Sb, προσεγγίζουμε με την μέση τιμή των αλληλεπιδράσεων As-As και Sb-Sb [Σχέση 3.22]. Η σταθερά του πλέγματος της ΥΔ θεωρείται ότι είναι ίση με 6.07 Å, δηλαδή η μέση τιμή των σταθερών του πλέγματος InAs και GaSb.

5.4 Διασπορά συχνοτήτων στις ΥΔ (InAs)_n/ (GaSb)_n [001] n=1,3.

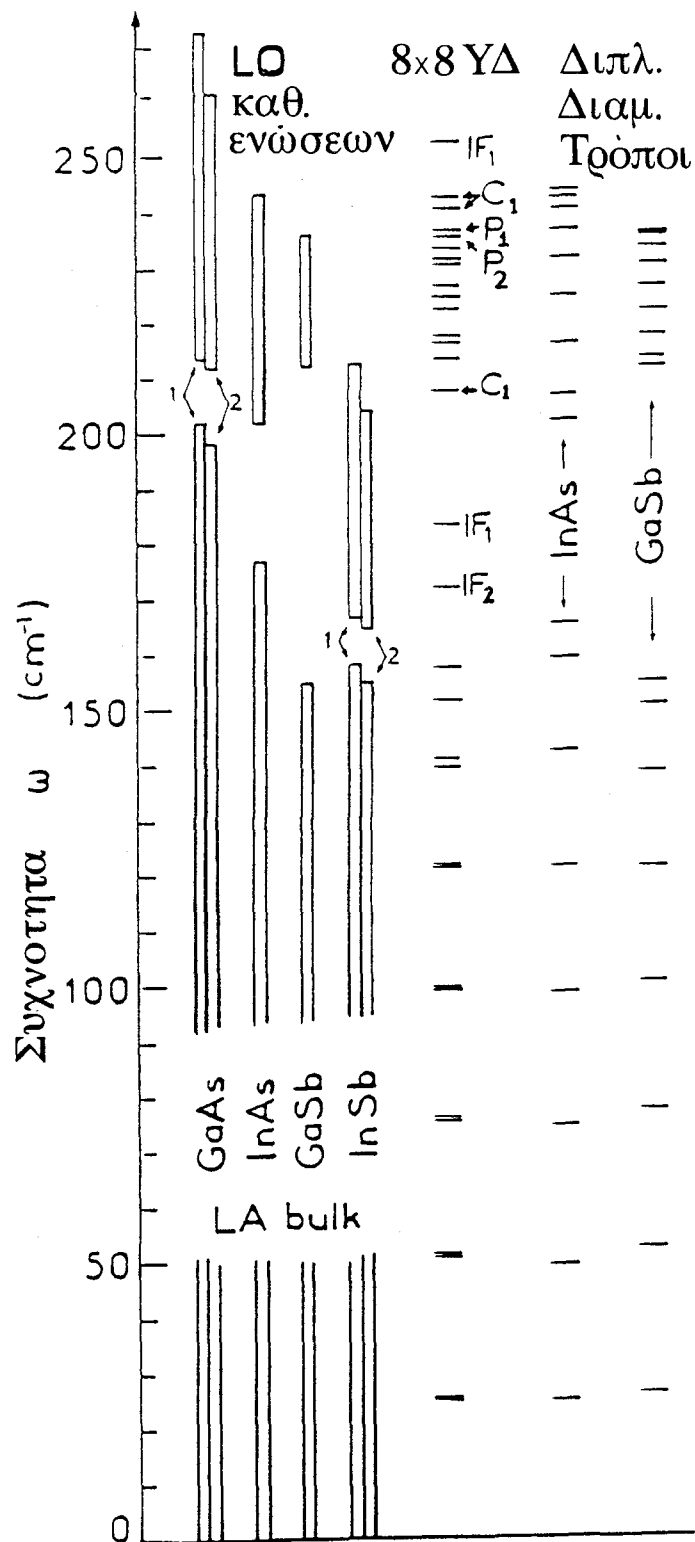
Στο σχήμα 35(d)[δεξιά] δίνεται η διασπορά συχνοτήτων των τρόπων δόνησης της ΥΔ 1x1 [001] σε όλο το εύρος της πρώτης ζώνης Brillouin, για κυματοδιάνυσμα παράλληλο με τον άξονα της ΥΔ. Οι A₁ τρόποι συμβολίζονται με διακεκομμένες γραμμές ενώ οι B₁ και B₂ τρόποι με συνεχείς γραμμές. Στην οπτική περιοχή συχνοτήτων της ΥΔ, οι A₁, B₁, B₂ τρόποι δόνησης του Ga-As, έχουν τις υψηλότερες συχνότητες απ'όλους τους υπόλοιπους τρόπους. Στο σημείο Γ, για διάδοση των τρόπων δόνησης παράλληλα με τον άξονα της ΥΔ, οι συχνότητες τους είναι 252.5, 228.8, 239.4 cm⁻¹ αντίστοιχα. Ο B₂ τρόπος δόνησης του In-Sb εμφανίζεται στο χάσμα μεταξύ των οπτικών και ακουστικών τρόπων InAs και GaSb, με συχνότητα 195.7 cm⁻¹ στο σημείο Γ, η οποία παραμένει σχεδόν αμετάβλητη κατά μήκος της διεύθυνσης (0,0,ξ).

Στο μέσο του σχήματος 35(d) δίνεται η μεταβολή των συχνοτήτων των τρόπων δόνησης του κέντρου της πρώτης ζώνης Brillouin, συναρτήσει της διεύθυνσης του κυματοδιανύσματος το οποίο βρίσκεται πάνω στο επίπεδο xOz και το μέτρο του είναι σχεδόν ίσο με μηδέν. Η διεύθυνση του κυματοδιανύσματος παίρνει όλες τις ενδιάμεσες διευθύνσεις μεταξύ (0,0,ξ) και (ξ,0,0), στις οποίες, η ομάδα σημείου του κυματοδιανύσματος είναι η ομάδα C_s. Όλοι οι A₁ και B₁ τρόποι της διεύθυνσης (0,0,ξ) μετατρέπονται σε A' για κυματοδιάνυσμα πάνω στο επίπεδο xOz, και όλοι οι B₂ τρόποι της διεύθυνσης (0,0,ξ) σε A'' τρόπους στις ίδιες διευθύνσεις. Στους A' τρόπους [διακεκομμένες γραμμές] τα άτομα μετατοπίζονται πάνω στο επίπεδο xOz και αυτοί οι τρόποι είναι μικτοί, δηλαδή έχουν εγκάρσιες και διαμήκεις συνιστώσες ως προς την διεύθυνση διάδοσης των τρόπων. Στους A'' τρόπους τα άτομα μετατοπίζονται παράλληλα με τον άξονα Oy [συνεχείς γραμμές], και άρα οι τρόποι είναι εγκάρσιοι.

Στο σχήμα 35(d)[αριστερά] φαίνεται η διασπορά συχνοτήτων των τρόπων δόνησης της ΥΔ 1x1 [001] που διαδίδονται παράλληλα με τον άξονα Ox της κυψελίδος της ΥΔ. Η ομάδα σημείου του κυματοδιανύσματος κατά την διεύθυνση αυτή είναι επίσης η C_s και οι τρόποι ανήκουν στις μη αναγόμενες παραστάσεις A' και A''. Οι τρόποι συμβολίζονται όπως και στο μέσο του ίδιου σχήματος στις διευθύνσεις Γ-θ-Γ. Κοντά στα 100 cm⁻¹ στο μέσο σχεδόν της διεύ-



ΣΧΗΜΑ 36. Διασπορά συχνοτήτων των τρόπων δόνησης της ΥΔ $(\text{InAs})_3/(\text{GaSb})_3$ [001].



ΣΧΗΜΑ 37. Περιοχές συχνοτήτων των Διαμήκων τρόπων δόνησης των κρυστάλλων GaAs, InAs, GaSb, InSb [αριστερά]. Οι παύλες υποδηλούν τις συχνότητες των A_1 τρόπων της ΥΔ $(\text{InAs})_8/(\text{GaSb})_8(001)$ [μέση], και των Διπλωμένων διαμήκων τρόπων του InAs, GaSb [δεξιά]. Τα σύμβολα εξηγούνται στο κείμενο.

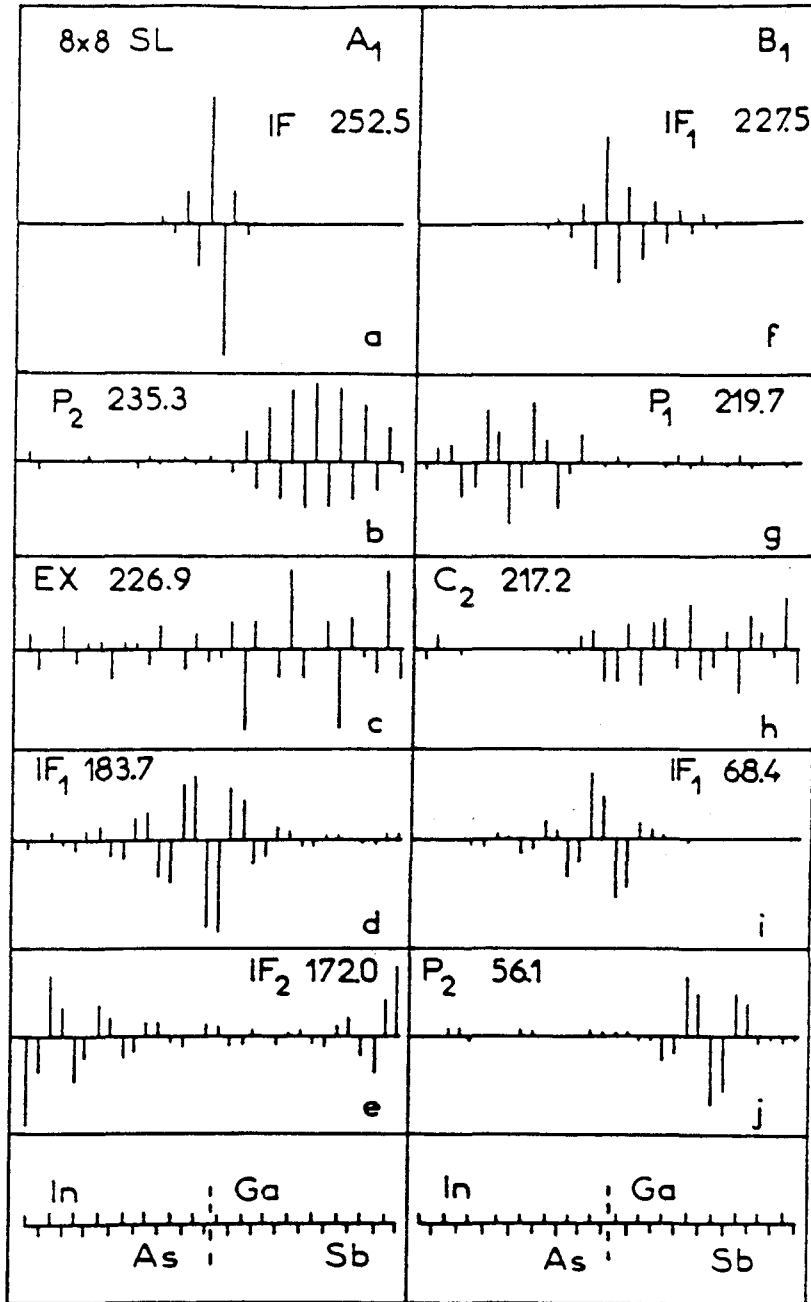
θυσης ($\xi, 0, 0$) εμφανίζονται αμοιβαίες αλλαγές κλίσης μεταξύ των κλάδων των οποίων οι τρόποι δόνησης ανήκουν στην Α' μη αναγόμενη παράσταση [branch anticrossing].

Στο Σχήμα 36 φαίνεται η διασπορά συχνοτήτων των τρόπων δόνησης της ΥΔ $(\text{InAs})_3/(\text{GaSb})_3$ [001] στις ίδιες με την 1×1 διευθύνσεις διάδοσης. Στην οπτική περιοχή δημιουργείται πυκνό φάσμα τρόπων δόνησης λόγω του αυξημένου πλήθους των τρόπων δόνησης. Οι τρόποι παρουσιάζουν τα ίδια ποιοτικά χαρακτηριστικά με την ΥΔ 1×1 όσον αφορά την διασπορά και την ανισοτροπία. Ο συμβολισμός των τρόπων δόνησης στο Σχήμα 36 είναι ίδιος με αυτόν του Σχήματος 35(d). Στην διεύθυνση $(0, 0, \xi)$, οι ενδοεπιφανειακοί A_1 και B_2 τρόποι του Ga-As, έχουν τις υψηλότερες συχνότητες απ' όλους τους υπόλοιπους τρόπους, οι οποίες στο σημείο Γ , όταν αυτό προσεγγίζεται από την διεύθυνση $(0, 0, \xi)$, είναι 252.6 cm^{-1} και 239.2 cm^{-1} αντίστοιχα. Οι δύο αμέσως επόμενοι κλάδοι A_1 τρόπων, στην ίδια διεύθυνση, έχουν κυρίως χαρακτήρα InAs και GaSb αντίστοιχα [Σχήμα 36]. Ο αμέσως επόμενος κλάδος αντιπροσωπεύει τους B_1 ενδοεπιφανειακούς τρόπους Ga-As. Στο σημείο Γ η συχνότητα αυτού του B_1 τρόπου είναι 227.5 cm^{-1} . Ο ενδοεπιφανειακός B_2 τρόπος δόνησης In-Sb στο ίδιο σημείο έχει συχνότητα 195.6 cm^{-1} . Κατά μήκος της διεύθυνσης $(\xi, 0, 0)$ εμφανίζονται αμοιβαίες αλλαγές κλίσης μεταξύ των κλάδων στους οποίους οι τρόποι δόνησης ανήκουν στην Α' μη αναγόμενη παράσταση, διότι αυτοί οι κλάδοι δεν μπορούν να τμηθούν [branch anticrossing].

5.5 Εντοπισμός φωνονίων στην Υπερδομή $(\text{InAs})_8/(\text{GaSb})_8$ [001].

Επειδή στις Υπερδομές μικρής περιοδικότητας σαφή χαρακτήρα έχουν μόνον οι οπτικοί ενδοεπιφανειακοί τρόποι Ga-As και In-Sb, θα μελετήσουμε τον περιορισμό των τρόπων δόνησης στο κέντρο της ζώνης Brillouin ζώνης στην ΥΔ $(\text{InAs})_8/(\text{GaSb})_8$, όταν το κέντρο της ζώνης προσεγγίζεται από την διεύθυνση ανάπτυξης της ΥΔ.

Στο σχήμα 37 δίνονται οι περιοχές συχνοτήτων για τους διαμήκεις τρόπους των κρυστάλλων GaAs, InAs, GaSb, InSb. Επειδή, όπως έχουμε ήδη αναφέρει [Παράγραφος 5.3], προσεγγίσαμε τις τιμές των αλληλεπιδράσεων μεταξύ Ga-As και In-Sb με τις μέσες τιμές των αλληλεπιδράσεων μεταξύ In-As και Ga-Sb και όχι με τα αντίστοιχα σύνολα παραμέτρων που προέκυψαν με προσαρμογή παραμέτρων στις πειραματικές συχνότητες των δύο υλικών, υπολογίσαμε τις συχνότητες του GaAs και InSb και με τα δύο σύνολα παραμέτρων του InAs και του GaSb [πίνακες II και I αντίστοιχα]. Στο Σχήμα 37, οι περιοχές συχνοτήτων των δύο κρυστάλλων που υπολογίσθηκαν με τα δύο σύνολα παραμέτρων, συμβολίζονται



ΣΧΗΜΑ 38. Πρότυπα μετατόπισης ορισμένων A₁ και B₁ τρόπων της ΥΔ (InAs)₈/(GaSb)₈ (001) στο κέντρο της ζώνης το οποίο προσεγγίζεται από την διεύθυνση (0,0,ξ).

με τους αριθμούς 1 και 2 αντίστοιχα. Στο ίδιο σχήμα φαίνονται οι A₁ τρόποι του κέντρου της πρώτης ζώνης της ΥΔ 8x8 μαζί με τους διαμήκεις τρόπους των κρυστάλλων InAs, GaSb στα σημεία της διεύθυνσης (0,0,ξ), όπου ξ= 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.50, 0.625, 0.75, 0.875, 1.0, 1.25, 1.375, 1.5, 1.625, 1.75, 1.875 της ζώνης Brillouin της δομής του σφαλερίτη. Τα σημεία αυτά, σύμφωνα με τις σχέσεις (3.7), (3.8) διπλώνονται στο κέντρο της πρώτης ζώνης Brillouin

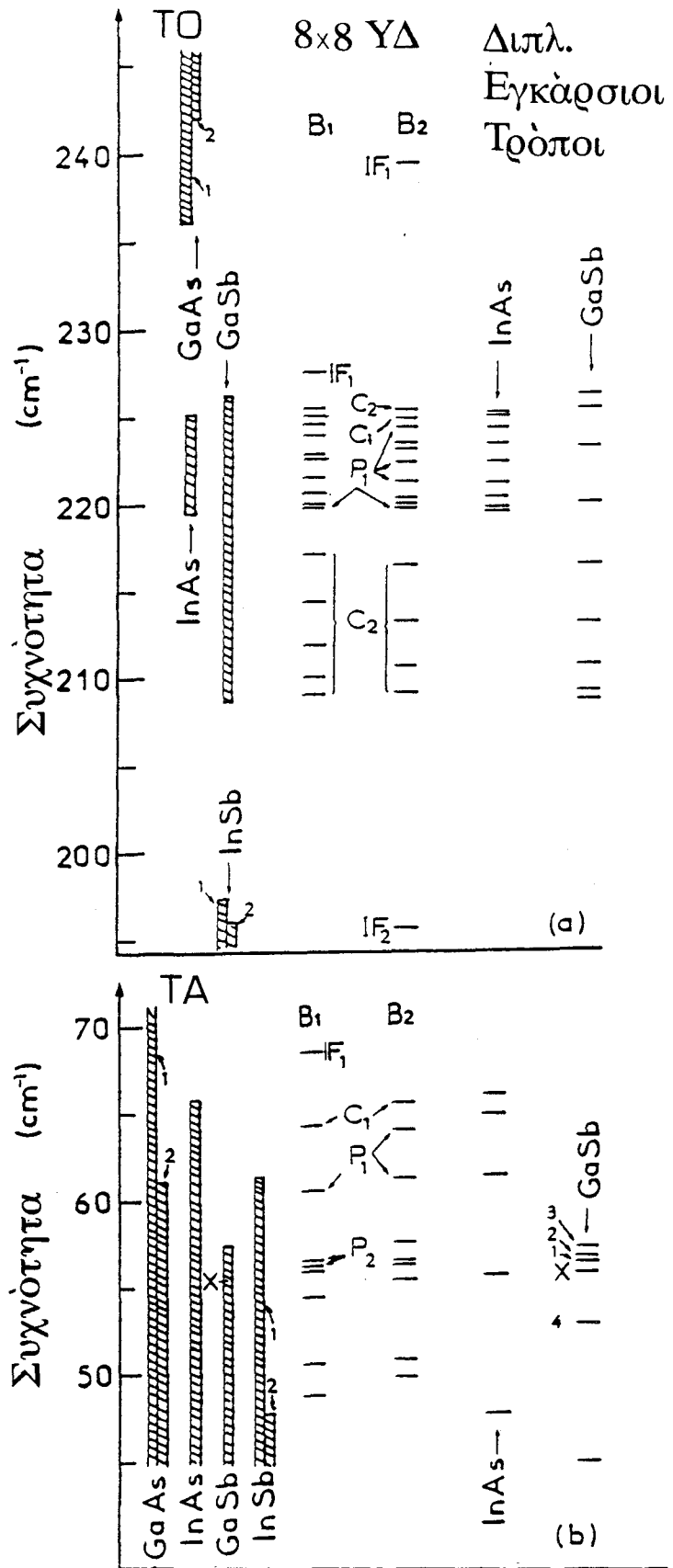
της ΥΔ και γι' αυτό τον λόγο τους αντίστοιχους τρόπους των δύο ενώσεων ονομάζουμε 'διπλωμένους' τρόπους [bulk folded modes-b.f.m].

Στην οπτική περιοχή συχνοτήτων, ο υψηλότερος σε συχνότητα A_1 τρόπος στα 252.5 cm^{-1} [IF_1 στο σχήμα 37] είναι πολύ καλά εντοπισμένος στην ενδοεπιφάνεια του Ga-As [το πρότυπο μετατόπισης των ατόμων φαίνεται στο Σχήμα 38(a)]. Η περιοχή επικάλυψης των διαμήκων οπτικών τρόπων ορίζεται από τις συχνότητες των τρόπων $LO(\Gamma)$ και $LO(X)$ του GaSb που είναι 235.9 cm^{-1} και 211.7 cm^{-1} αντίστοιχα. Στα ίδια σημεία, οι αντίστοιχοι τρόποι δόνησης του InAs έχουν συχνότητες 243.5 cm^{-1} και 202.2 cm^{-1} .

Για να χαρακτηρίσουμε τους τρόπους της ΥΔ, υπολογίσαμε το άθροισμα των τετραγώνων των μετατοπίσεων και στις δύο στρώσεις και διαιρέσαμε το άθροισμα της κάθε στρώσης με το συνολικό άθροισμα. Το ποσοστό που βρίσκεται για κάθε στρώση, θεωρείται μέτρο της 'ενέργειας' που είναι συγκεντρωμένη σε κάθε στρώση. Οι A_1 τρόποι έξω από την περιοχή επικάλυψης στα 242.6 cm^{-1} , 240.4 cm^{-1} και 207.3 cm^{-1} είναι καλά περιορισμένοι στην στρώση του InAs και συμβολίζονται με C_1 στο σχήμα 37. Σ' αυτούς τους τρόπους το ποσοστό της 'ενέργειας' στην στρώση του InAs είναι 99.6, 98.5, 97% αντίστοιχα, ενώ το μεγαλύτερο μέρος του εναπομένου ποσοστού της 'ενέργειας' είναι συγκεντρωμένο στις δύο ενδοεπιφάνειες. Ο τρόπος που συμβολίζεται P_1 στα 236.6 cm^{-1} , βρίσκεται 0.5 cm^{-1} πάνω από την περιοχή επικάλυψης και διαδίδεται με πολύ μικρό πλάτος μέσα στην στρώση του GaSb. Αντίστροφα, στον τρόπο με συχνότητα 235.3 cm^{-1} , που συμβολίζεται P_2 στο σχήμα 37, το 99.4% της 'ενέργειας' είναι συγκεντρωμένο στην στρώση του GaSb και το υπόλοιπο κατανέμεται στην στρώση του InAs. Το πρότυπο μετατόπισης των ιόντων σ' αυτόν τον τρόπο φαίνεται στο σχήμα 38(b). Η συχνότητα του P_1 τρόπου βρίσκεται πολύ κοντά σε συχνότητες 'διπλωμένων' διαμήκων τρόπων του καθαρού κρυστάλλου InAs, ενώ η συχνότητα του P_2 βρίσκεται πολύ κοντά σε συχνότητες 'διπλωμένων' διαμήκων τρόπων του καθαρού κρυστάλλου GaSb.

Απο την παρατήρηση των χαρακτηριστικών του εντοπισμού στους τρόπους δόνησης προκύπτει ότι οι τρόποι που συνήθως έχουν πάνω από 98.5% της 'ενέργειας' σε μία στρώση, εμφανίζουν μεγάλα πλάτη δόνησης σ' αυτή την στρώση και πολύ μικρά, σχεδόν μηδενικά, πλάτη δόνησης στην άλλη στρώση. Αυτοί οι τρόποι αποτελούν μια ενδιάμεση κατάσταση μεταξύ εκτεταμένων και περιορισμένων τρόπων και ονομάζονται Ψευδο-περιορισμένοι ή Ημιπεριορισμένοι τρόποι. Τρόποι με παρόμοια συμπεριφορά έχουν αναφερθεί στην εργασία 5.6. Αντίθετα, οι περιορισμένοι τρόποι εμφανίζουν μεγάλα πλάτη δόνησης στην μία στρώση τα οποία μειώνονται έως ότου μηδενισθούν στην άλλη στρώση.

Όλοι οι A_1 τρόποι δόνησης της ΥΔ με συχνότητες στην ακουστική περιοχή



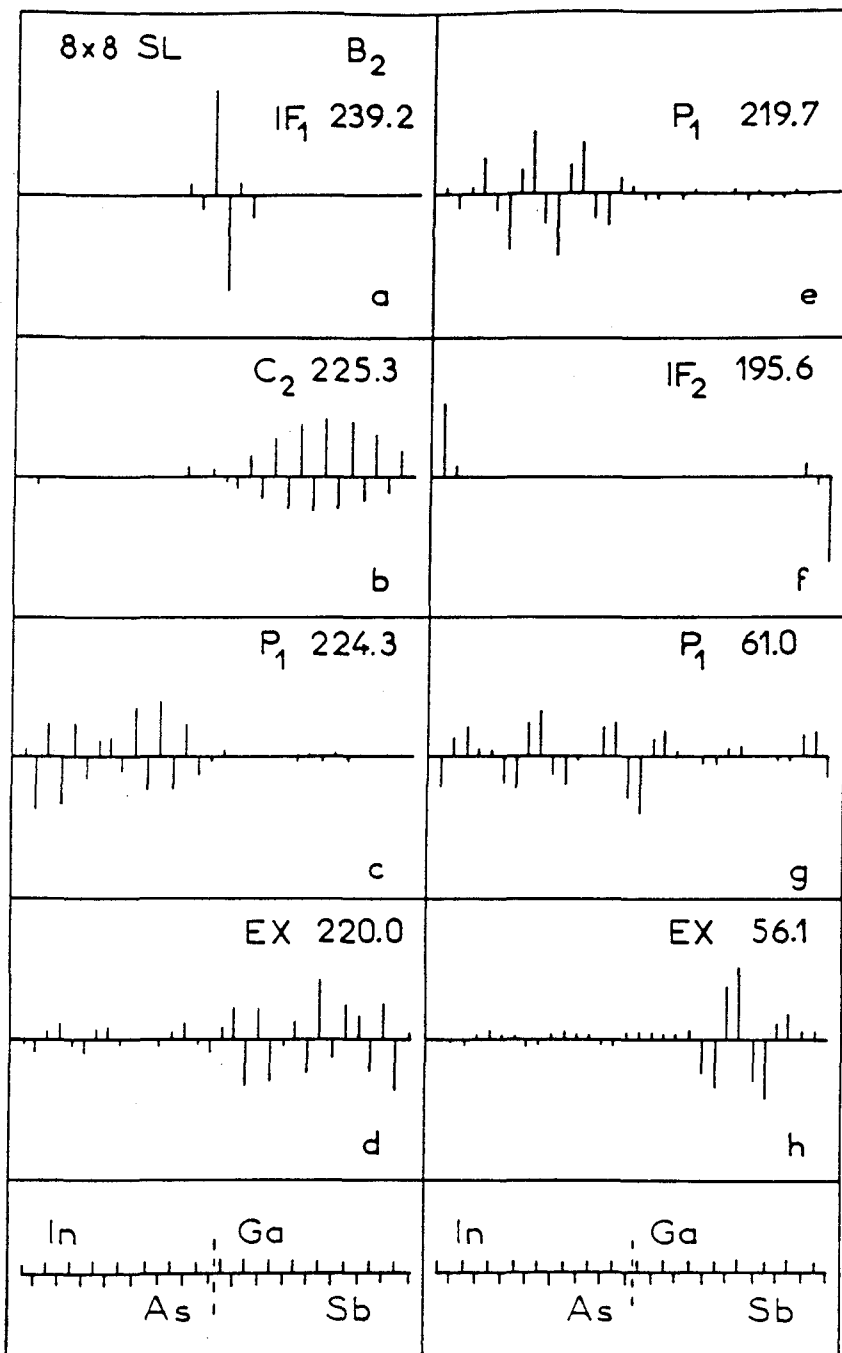
ΣΧΗΜΑ 39. Περιοχές συχνοτήτων των εγκάρσιων τρόπων των κρυστάλλων GaAs, InAs, GaSb, InSb [αριστερά]. Οι παύλες υποδηλούν τις συχνοτήτες των B₁ και B₂ τρόπων της YΔ (InAs)₈/(GaSb)₈(001) [μέση], και των διπλωμένων εγκάρσιων τρόπων του InAs, GaSb [δεξιά]. Τα σύμβολα εξηγούνται στο κείμενο.

συχνοτήτων των δύο καθαρών κρυστάλλων InAs και GaSb, είναι εκτεταμένοι και οι συχνότητες τους βρίσκονται πολύ κοντά στις συχνότητες των 'διπλωμένων' τρόπων δόνησης και των δύο συνιστωσών ενώσεων. Στην κορυφή της περιοχής αυτής βρίσκονται δύο ενδοεπιφανειακοί τρόποι δόνησης Ga-As [IF_1 , σχήμα 37] και InSb [IF_2 , ίδιο σχήμα] με συχνότητες 183.7 cm^{-1} και 172.0 cm^{-1} . Τα πρότυπα μετατόπισης αυτών των τρόπων αυτών φαίνονται στα σχήματα 38(d), 38(e) αντίστοιχα.

Στα σχήματα 39(a), 39(b), φαίνονται τα αποτελέσματα για τους διπλωμένους εγκάρσιους τρόπους των κρυστάλλων InAs και GaSb και τους εγκάρσιους τρόπους της ΥΔ. Η περιοχή επικάλυψης των διπλωμένων εγκάρσιων οπτικών τρόπων εκτείνεται από τα 225.0 cm^{-1} μέχρι τα 219.3 cm^{-1} που είναι οι τιμές των $TO(\Gamma)$ και $TO(X)$ του InAs. Οι συχνότητες των αντίστοιχων τρόπων δόνησης για το GaSb είναι 226.2 cm^{-1} και 208.9 cm^{-1} . Σ' αυτή την περιοχή υπάρχουν επτά τρόποι που προέρχονται από το InAs και μόνο δύο από το GaSb. Σε οχτώ συνολικά B_2 τρόπους της ΥΔ που έχουν συχνότητες μέσα στην ίδια περιοχή, ένας είναι καλά περιορισμένος στην στρώση του InAs [C_1 , σχήμα 39(a)] και τρεις είναι ψευδοπεριορισμένοι στην ίδια στρώση [P_1 , σχήμα 39(a)], διότι λιγότερο από 0.5% της 'ενέργειάς' τους κατανέμεται στην στρώση του GaSb. Οι συχνότητες αυτών των τρόπων βρίσκονται πολύ κοντά σε συχνότητες διπλωμένων τρόπων του InAs. Το πρότυπο μετατόπισης ενός απ' αυτούς φαίνεται στο σχήμα 40(c).

Σε εννιά συνολικά B_1 τρόπους που έχουν συχνότητες μέσα στην περιοχή επικάλυψης, μόνο ένας είναι ψευδοπεριορισμένος στην στρώση του InAs [P_1 , σχήμα 39(a)]. Οι B_1 τρόποι έξω από την περιοχή επικάλυψης είναι περιορισμένοι στην στρώση του GaSb [C_2 , σχήμα 39(a)]. Το πρότυπο μετατόπισης ενός απ' αυτούς φαίνεται στο σχήμα 38(h). Επειδή στους B_1 τρόπους τα άτομα μετατοπίζονται κάθετα στο επίπεδο yOz , οι τρόποι αυτοί 'αισθάνονται' λιγότερο την επίδραση του δεσμού Ga-As ο οποίος βρίσκεται πάνω στο επίπεδο yOz , ενώ αντίθετα στους B_2 τρόπους τα άτομα μετατοπίζονται πάνω στο επίπεδο yOz και 'αισθάνονται' περισσότερο την επίδραση του ίδιου δεσμού.

Πάνω από το ανώτερο όριο της περιοχής επικάλυψης υπάρχει ένας περιορισμένος τρόπος στην στρώση του GaSb, που συμβολίζεται με C_2 στο σχήμα 39(a). Το πρότυπο μετατόπισης αυτού του τρόπου φαίνεται στο σχήμα 40(b). Κοντά στο χαμηλότερο όριο της περιοχής επικάλυψης οι τρόποι και από τις δύο συμμετρίες, B_1 και B_2 , έχουν P_1 χαρακτήρα [Σχήματα 38(g), 40(e)]. Όπως και στους A_1 τρόπους, οι υψηλότεροι σε συχνότητα B_1 και B_2 τρόποι είναι, φυσικά, εντοπισμένοι στην ενδοεπιφάνεια του Ga-As [IF_1 , Σχήματα 38(f), 39(a), 40(a)]. Ο B_2 τρόπος που συμβολίζεται IF_2 , βρίσκεται στο χάσμα μεταξύ οπτικών και ακου



ΣΧΗΜΑ 40. Πρότυπα μετατόπισης ορισμένων B_2 τρόπων της $\gamma\Delta$ $(InAs)_8/(GaSb)_8$ $[001]$ στο κέντρο της ζώνης το οποίο προσεγγίζεται από την διεύθυνση $(0,0,\xi)$.

στικών συχνοτήτων και είναι εντοπισμένος στην ενδοεπιφάνεια του In-Sb [Σχήματα 39(a), 40(f)]. Τα διαφορετικά χαρακτηριστικά περιορισμού των εγκάρσιων τρόπων με διαφορετικές συμμετρίες αντανακλούν την ανισοτροπία της ορθορομβικής συμμετρίας της $\gamma\Delta$.

Στην ακουστική περιοχή των εγκάρσιων τρόπων δόνησης, ο B_1 τρόπος που συμβολίζεται με IF_1 , [Σχήμα 39(b)], έχει την υψηλότερη συχνότητα στην περιο-

χή αυτή, 68.4 cm^{-1} , διότι η κίνηση των ιόντων είναι εντοπισμένη στην ενδοεπιφάνεια του Ga-As [Σχήμα 38(i)]. Στον τρόπο δόνησης με συμμετρία B_2 στα 61.0 cm^{-1} [Σχήματα 39(b), 40(g)], το 30% της ενέργειας είναι συγκεντρωμένο στην ενδοεπιφάνεια του Ga-As. Και οι δύο τρόποι μπορεί να υποθεθεί ότι προέρχονται από τον διπλά εκφυλισμένο τρόπο δόνησης $TA(X)$ του GaAs. Πρέπει εδώ να τονίσουμε ότι οι εγκάρσιοι ακουστικοί τρόποι του GaSb κατά μήκος της διεύθυνσης $(0,0,\xi)$, για $\xi=0.75, 0.625, 0.875$ [συμβολίζονται με τους αριθμούς 1,2,3, δεξιά του σχήματος 39(b)], έχουν συχνότητες μεγαλύτερες από την συχνότητα του τρόπου δόνησης $TA(X)$ του GaSb. Την μεγαλύτερη συχνότητα από τους διπλωμένους εγκάρσιους ακουστικούς τρόπους έχουν οι τρόποι δόνησης στο σημείο $\xi=0.75 (56.8 \text{ cm}^{-1})$. Συνεπώς, όλοι οι τρόποι πάνω από τα 56.8 cm^{-1} είναι διπλωμένοι ακουστικοί τρόποι που προέρχονται από το InAs, αλλά μόνο δύο απ' αυτούς που βρίσκονται κοντά στην συχνότητα $TA(X)$ αυτού του υλικού, είναι καλά περιορισμένοι στην στρώση του InAs. Μόνο σε $Y\Delta$ μεγαλύτερης περιοδικότητας, οι ακουστικοί τρόποι με συχνότητα πάνω από 56.8 cm^{-1} μπορούν να περιορισθούν στην στρώση του InAs [5.7]. Κοντά στο άνω όριο της ακουστικής περιοχής επικάλυψης βρίσκουμε δύο τρόπους με B_1 συμμετρία που οι συχνότητες τους σχεδόν συμπίπτουν με τις αντίστοιχες του GaSb για $\xi=0.625$. Και οι δύο τρόποι είναι ψευδοπεριορισμένοι στο GaSb [P_2 στο σχήμα 39(b)]. Ενας απ' αυτούς φαίνεται στο Σχήμα 38(j). Ο B_2 τρόπος με συχνότητα 56.1 cm^{-1} [Σχήμα 40(h)], θεωρείται ότι αποτελεί οριακή περίπτωση εκτεταμένου τρόπου.

Τα διαφορετικά χαρακτηριστικά περιορισμού των τρόπων δόνησης μπορούν να εξηγηθούν με το εξής εξιδανικευμένο πρότυπο: Οι στρώσεις της $Y\Delta$ από τα δύο διαφορετικά υλικά μπορούν να θεωρηθούν ως δύο ανεξάρτητοι ταλαντωτές. Κάθε ταλαντωτής έχει μάζα m_j και σταθερά ελατηρίου λ_j [$j=1,2$] και δονείται με συχνότητα

$$\omega_j = \left[\frac{\lambda_j}{m_j} \right]^{1/2} \quad (5.2)$$

Οι συχνότητες ω_1, ω_2 μπορούν να θεωρηθούν ότι είναι οι συχνότητες των διπλωμένων τρόπων δόνησης των δύο καθαρών κρυστάλλων InAs και GaSb στο κέντρο της πρώτης ζώνης Brillouin της $Y\Delta$. Οι δύο ταλαντωτές είναι ασθενικά συζευγμένοι μέσω των ενδοεπιφανειακών στρώσεων με σταθερά δύναμης g . Υποθέτουμε ότι οι μετατοπίσεις των μαζών είναι της μορφής

$$x_j = A_j e^{i(\omega t - \mathbf{kx})} \quad (5.3)$$

όπου A_j , [$j=1,2$], είναι τα πλάτη δόνησης των στρώσεων της ΥΔ στον τρόπο δόνησης με συχνότητα ω . Υποθέτοντας ότι ένας τρόπος δόνησης της ΥΔ έχει συχνότητα ω , η οποία σχεδόν συμπίπτει με την συχνότητα ω_1 , τότε σ' αυτό τον τρόπο το πλάτος δόνησης A_1 του ταλαντωτή 1 είναι πολύ μεγάλο, ενώ το πλάτος δόνησης A_2 του ταλαντωτή 2 είναι πολύ μικρό. Σε προσέγγιση δεύτερης τάξης ως προς την σταθερά g , βρίσκεται ότι ο λόγος των πλατών είναι

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{2g}{M_1(\omega_1^2 - \omega^2)} \quad (5.4)$$

Όπως είδαμε, μέσα στην οπτική περιοχή επικάλυψης, οι διπλωμένοι εγκάρσιοι τρόποι που προέρχονται από το InAs, είναι τέσσερεις φορές περισσότεροι από τους αντίστοιχους τρόπους που προέρχονται από το GaSb, με αποτέλεσμα οι συχνότητες των τρόπων δόνησης της ΥΔ να βρίσκονται πλησιέστερα στις συχνότητες του καθαρού κρυστάλλου InAs. Στην ίδια περιοχή συχνοτήτων όλοι σχεδόν οι εγκάρσιοι τρόποι είναι κατά το μάλλον ή ήττον εντοπισμένοι κυρίως στην στρώση του InAs. Επιπλέον, επειδή στους B_2 τρόπους η σύζευξη μεταξύ των δύο στρώσεων είναι ασθενέστερη λόγω μεταβολής του μήκους των ενδοεπιφανειακών δεσμών, οι περισσότεροι B_2 τρόποι στην οπτική περιοχή επικάλυψης είναι ψευδοπεριορισμένοι στην στρώση του InAs. Στους B_1 τρόπους η σύζευξη είναι ισχυρότερη μεταξύ των στρώσεων λόγω κάμψης των ενδοεπιφανειακών δεσμών και γι' αυτό είναι κατά κανόνα εκτεταμένοι τρόποι παρ' ότι οι περισσότεροι έχουν μεγάλο πλάτος δόνησης στην στρώση του InAs και μικρό πλάτος δόνησης στην στρώση του GaSb.

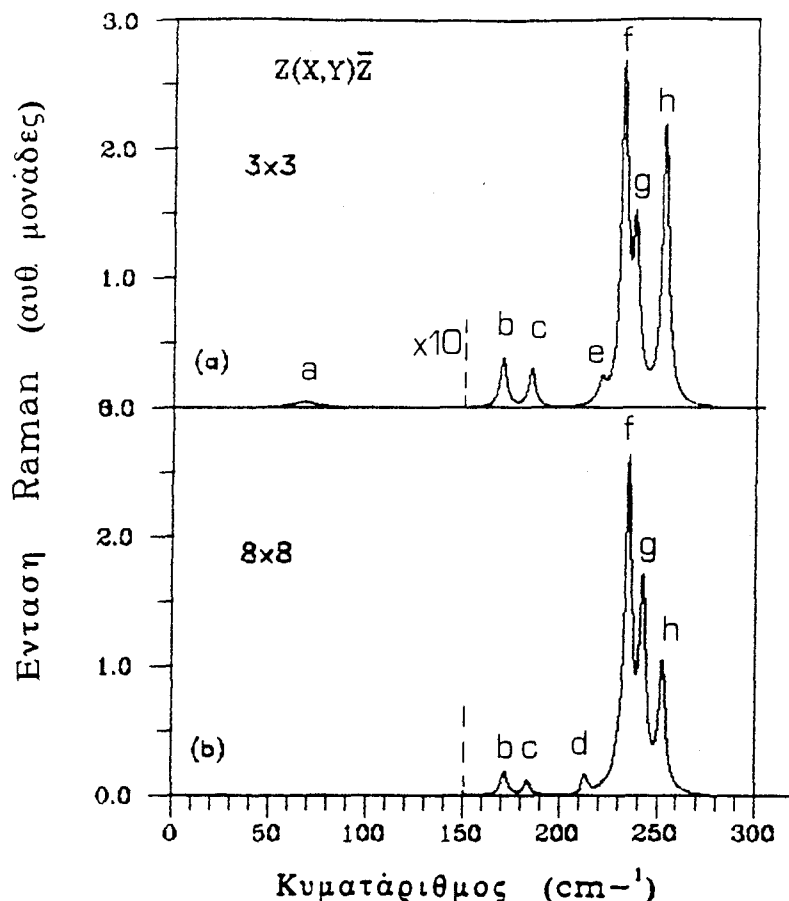
Αντίστροφα, στην ακουστική περιοχή, η σύζευξη είναι ισχυρότερη στους B_2 τρόπους απ' ότι είναι για τους B_1 τρόπους λόγω κάμψης και μεταβολής του μήκους αντίστοιχα των γειτονικών δεσμών των ενδοεπιφανειακών στρώσεων. Κατ' αυτό τον τρόπο μέσα στην περιοχή επικάλυψης εμφανίζονται ψευδοπεριορισμένοι B_1 τρόποι στην στρώση του GaSb, όσοι τρόποι έχουν συχνότητες κοντά στο άνω όριο της ίδιας περιοχής όπου δημιουργείται πυκνό φάσμα διπλωμένων τρόπων δόνησης του καθαρού κρυστάλλου GaSb. Οι B_2 τρόποι που οι συχνότητές τους βρίσκονται κοντά στις συχνότητες διπλωμένων τρόπων του GaSb, έχουν μεγάλο πλάτος δόνησης στην στρώση του GaSb και μικρό πλάτος στην στρώση του InAs, δεν είναι όμως ψευδοπεριορισμένοι, διότι η σύζευξη μεταξύ των δύο

στρώσεων είναι ισχυρότερη απ'ότι είναι για τους B_1 τρόπους.

5.6 Φάσματα σκέδασης Raman των ΥΔ InAs/GaSb [001]

Για τον υπολογισμό των εντάσεων των τρόπων δόνησης στην σκέδαση Raman θα χρησιμοποιήσουμε το Πρότυπο της Πολωσιμότητας των Δεσμών [Κεφάλαιο 1(Δ)]. Για να υπολογίσουμε τις τιμές των παραμέτρων πολωσιμότητας $a_{p,\rho}, a_{v,\rho}$ των δεσμών In-As [$\rho=1$] και Ga-Sb [$\rho=2$] αντίστοιχα, θα χρησιμοποιήσουμε την σχέση (4.11) σε συνδυασμό με το γεγονός ότι ο λόγος των δύο προηγούμενων παραμέτρων είναι ίδιος και για τα δύο είδη δεσμών, ήτοι $a_{p,\rho}/a_{v,\rho} = 1.1$ [1.32]. Για τις διηλεκτρικές σταθερές ϵ_{00} χρησιμοποιούμε τις τιμές 12.2 για το InAs και 14.4 για το GaSb. Επειδή οι τιμές των παραμέτρων $a'_{p,\rho}, a'_{v,\rho}$ κάθε δεσμού δεν είναι γνωστές, τις υπολογίζουμε από τις παραμέτρους $a_{p,\rho}, a_{v,\rho}$ των αντίστοιχων δεσμών τις οποίες διαιρούμε με το μήκος των δεσμών, ήτοι $a'_{p,\rho} = -a_{p,\rho}/r_0, a'_{v,\rho} = +a_{v,\rho}/r_0$, [r_0 το μήκος των δεσμών]. Η επιλογή των προσήμων έγινε έτσι ώστε η ένταση του $L0(\Gamma)$ να είναι περίπου ίση με την ένταση του $T0(\Gamma)$ και στους δύο κρυστάλλους InAs, GaSb. Για τους δεσμούς In-Sb και Ga-As, θα χρησιμοποιήσουμε τις παραμέτρους πολωσιμότητας των δεσμών In-As και Ga-Sb αντίστοιχα. Επιπλέον, επειδή δεν υπάρχουν αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα, θα χρησιμοποιήσουμε εύρος $\Gamma=2 \text{ cm}^{-1}$ και 7 cm^{-1} για τους τρόπους με συχνότητες μεγαλύτερες και μικρότερες αντίστοιχα από 150 cm^{-1} .

Στα Σχήματα 41(a) και 41(b) φαίνονται οι εντάσεις Raman των διαμήκων A_1 τρόπων δόνησης των ΥΔ 3×3 και 8×8 [001] αντίστοιχα, οι οποίοι μπορούν να ανιχνευθούν στην γεωμετρία οπισθοσκέδασης $z(x,y)z$. Η ασθενική κορυφή a [Σχήμα 41(a)] οφείλεται στην σκέδαση από τον εκτεταμένο τρόπο δόνησης στα 67.7 cm^{-1} . Οι κορυφές b και c [Σχήματα 41(a)-41(b)] οφείλονται στην σκέδαση από τους διαμήκεις ενδοεπιφανειακούς τρόπους InSb και GaAs αντίστοιχα με συχνότητες στην ακουστική περιοχή συχνοτήτων. Στην ΥΔ 8×8 [001] αυτοί οι τρόποι συμβολίζονται με IF_2, IF_1 [Σχήμα 37] και τα πρότυπα μετατόπισης φαίνονται στα Σχήματα 38(e), 38(f) αντίστοιχα. Η κορυφή e [Σχήμα 41(a)] οφείλεται στην σκέδαση από τον τρόπο στα 221 cm^{-1} της ΥΔ 3×3 [001] ο οποίος είναι κυρίως τρόπος δόνησης InAs αλλά είναι εκτεταμένος τρόπος δόνησης. Η ασθενική κορυφή d [Σχήμα 41(b)] οφείλεται στην σκέδαση από τον τρόπο δόνησης στα 213.5 cm^{-1} της ΥΔ 8×8 [001]. Οι κορυφές f και g [Σχήματα 41(a), 41(b)] οφείλονται στην σκέδαση από τους τρόπους που είναι παρόμοιοι με τους $L0(\Gamma)$ τρόπους των καθαρών κρυστάλλων GaSb και InAs, ενώ η κορυφή h οφείλεται στην σκέδαση από τους υψηλότερους σε συχνότητα διαμή-

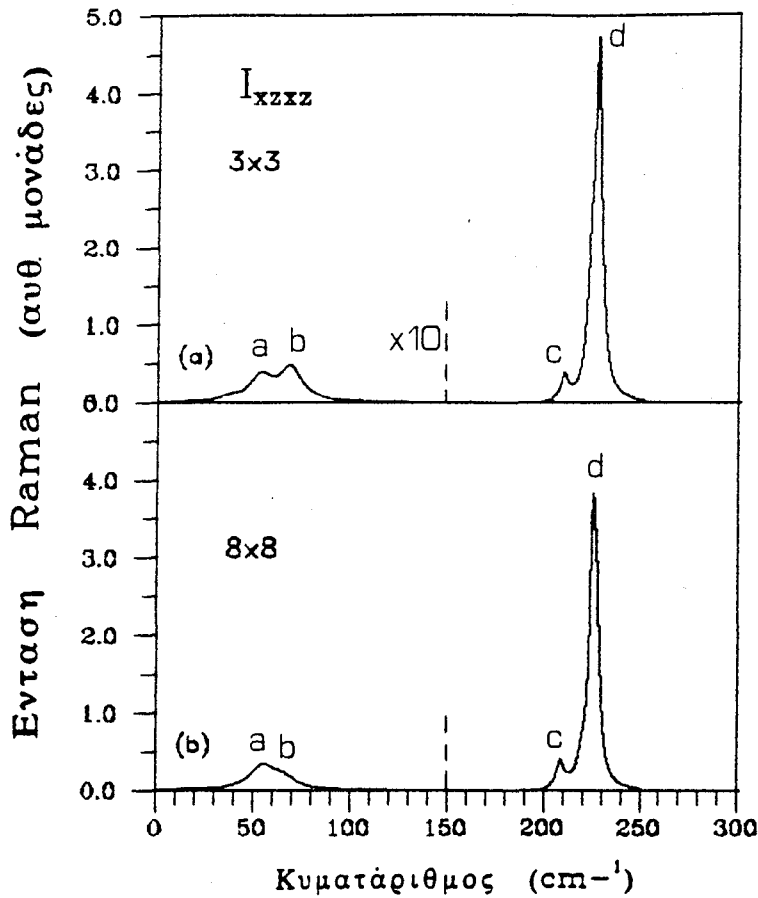


ΣΧΗΜΑ 41. Ένταση των κορυφών Raman που οφείλονται στην σκέδαση από τους τρόπους διαμήκεις A_1 τρόπους δόνησης (a) της ΥΔ 3x3 [001] (b) της ΥΔ 8x8 [001].

κεις ενδοεπιφανειακούς τρόπους του GaAs. Στην ΥΔ 8x8, το πρότυπο μετατόπισης των ατόμων στον παρόμοιο με $L0(\Gamma)$ τρόπο του GaSb [P_2 , Σχήμα 37] φαίνεται στο Σχήμα 38(b), ενώ για τον υψηλότερο σε συχνότητα ενδοεπιφανειακό τρόπο του GaAs [IF_1 , Σχήμα 37] φαίνεται στο Σχήμα 38(a).

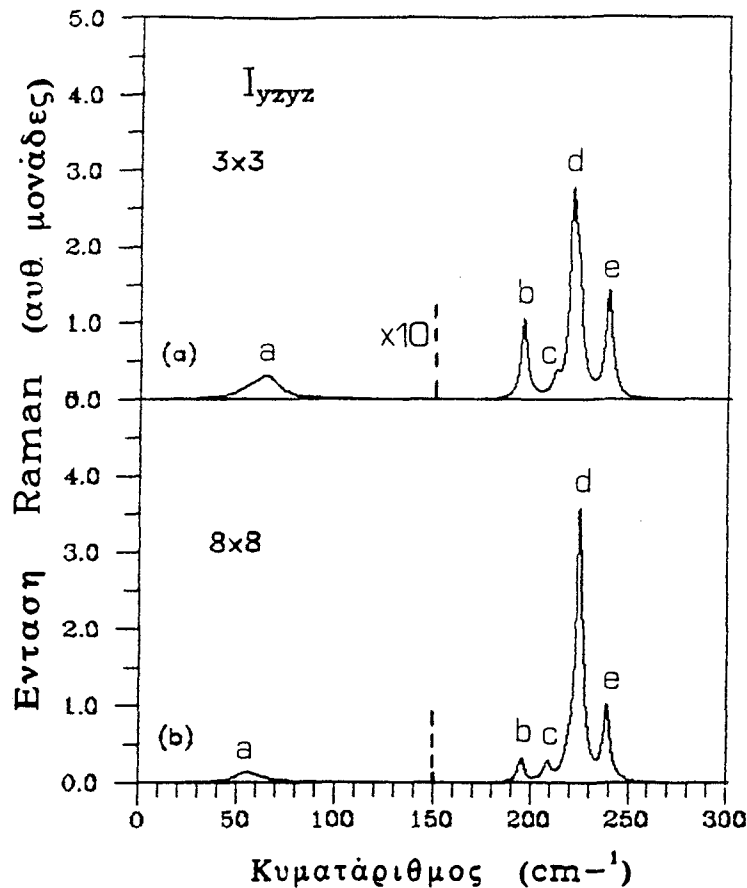
Η ένταση της κορυφής h στην ΥΔ 8x8 [001] είναι λίγο μεγαλύτερη από την ένταση της ίδιας κορυφής στην ΥΔ 3x3 [001] για όγκο σκέδασης ίσο με τον όγκο των αντίστοιχων στοιχειωδών κυψελίδων [Σχήματα 41(a), 41(b)] αλλά στην ΥΔ 8x8 [001] εμφανίζεται με μικρότερη ένταση σε σχέση με την ΥΔ 3x3 [001]. Η μείωση της έντασης οφείλεται στο γεγονός ότι οι εντάσεις των κορυφών κάθε ΥΔ, έχουν διαιρεθεί με το πλήθος των μοναδιαίων κυψελίδων της δομής του σφαλερίτη που περιέχει η αντίστοιχη στοιχειώδης κυψελίδα της ΥΔ, έτσι ώστε οι εντάσεις να αναφέρονται σε ίδιο όγκο σκέδασης. Για τον ίδιο λόγο, στην ΥΔ 8x8 εμφανίζονται με μικρότερη ένταση και οι κορυφές b και c που οφείλονται σε σκέδαση από ενδοεπιφανειακούς τρόπους.

Στα Σχήματα 42(a) και 42(b) φαίνεται η ενεργός διατομή σκέδασης I_{xzxz}



ΣΧΗΜΑ 42. Ενεργός διατομή σκέδασης I_{xzxx} των εγκάρσιων B_1 τρόπων δόνησης (a) της ΥΔ 3x3 [001] (b) της ΥΔ 8x8 [001].

στην οποία συνεισφέρουν μόνο οι B_1 τρόποι δόνησης. Οι κορυφές a [Σχήματα 42(a), 42(b)] οφείλονται σε σκέδαση από ακουστικούς τρόπους εντοπισμένους περισσότερο στην στρώση του GaSb. Ένας απ'αυτούς τους τρόπους που συνεισφέρει στον σχηματισμό της κορυφής a [Σχήμα 42(b)] είναι ψευδοπεριορισμένος στην στρώση του GaSb και το πρότυπο μετατόπισης των ατόμων φαίνεται στο Σχήμα 38(j). Οι κορυφές b [Σχήμα 42(a), 42(b)] οφείλονται σε σκέδαση από τους υψηλότερους σε συχνότητα ενδοεπιφανειακούς τρόπους στην ακουστική περιοχή. Στην ΥΔ 8x8 το πρότυπο μετατόπισης των ατόμων σ' αυτό τον τρόπο [IF_1 , Σχήμα 39(b)] φαίνεται στο Σχήμα 38(i). Η ασθενικές κορυφές c [Σχήματα 42(a), 42(b)] οφείλονται σε σκέδαση από τρόπους που είναι περιορισμένοι στην στρώση του GaSb και έχουν συχνότητες 210 cm^{-1} στην ΥΔ 3x3 και 208.9 cm^{-1} στην ΥΔ 8x8. Οι κορυφές d [Σχήματα 42(a), 42(b)] οφείλονται στην σκέδαση από τους B_1 τρόπους που είναι παρόμοιοι με τους $TO(\Gamma)$ τρόπους των κρυστάλλων InAs και GaSb καθώς και από τον υψηλότερο σε συχνότητα ενδοεπιφανειακό B_1 τρόπο του GaAs. Στην ΥΔ 8x8 το πρότυπο μετατόπισης του ενδοεπιφανειακού τρόπου του GaAs [IF_1 , Σχήμα 39] δίνεται στο Σχήμα 38(f).



ΣΧΗΜΑ 43. Ενεργός διατομή σκέδασης I_{yzyz} των εγκάρσιων B_2 τρόπων δόνησης (a) της ΥΔ 3x3 [001] (b) της ΥΔ 8x8 [001].

Στα Σχήματα 43(a), 43(b) φαίνεται η ενεργός διατομή σκέδασης I_{yzyz} στην οποία συνεισφέρουν μόνο οι B_2 τρόποι δόνησης. Η κορυφή a [Σχήμα 43(a)] οφείλεται κυρίως στην σκέδαση από τον τρόπο δόνησης στα 64.8 cm^{-1} που είναι κυρίως τρόπος δόνησης InAs. Η ίδια κορυφή στο Σχήμα 43(b) οφείλεται στην σκέδαση από τρόπους που είναι κυρίως εντοπισμένοι στο GaSb. Το πρότυπο μετατόπισης ενός απ'αυτούς φαίνεται στο Σχήμα 40(h). Οι κορυφές b [Σχήματα 43(a), 43(b)] οφείλονται στην σκέδαση από τους υψηλότερους σε συχνότητα ενδοεπιφανειακούς τρόπους του InSb, ενώ οι κορυφές c στην σκέδαση από τρόπους περιορισμένους στην στρώση του GaSb [C_2 , Σχήμα 39]. Οι κορυφές d οφείλονται σε σκέδαση από παρόμοιους με $T_0(\Gamma)$ τρόπους των κρυστάλλων InAs και GaSb, ενώ οι κορυφές e στους υψηλότερους σε συχνότητα B_2 τρόπους του GaAs. Στην ΥΔ το πρότυπο μετατόπισης των ατόμων σ' αυτό τον τρόπο [IF_1 , Σχήμα 39(a)] φαίνεται στο Σχήμα 40(a).

B) ΜΙΚΤΟΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ $In_{1-x}As_{1-x}Ga_xSb_x$.

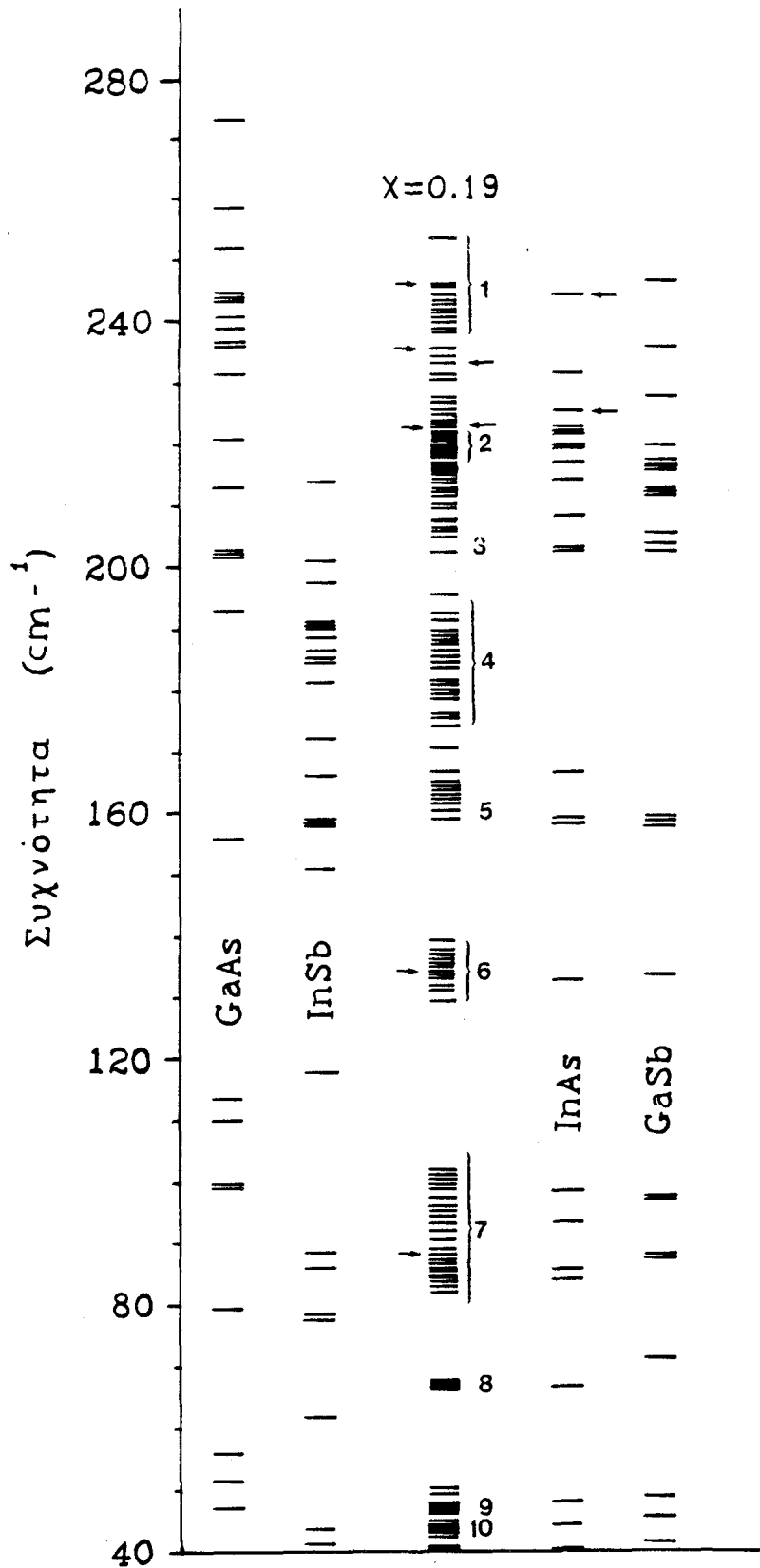
5.7 Εισαγωγή

Η Δυναμική του Πλέγματος των μικτών κρυστάλλων $In_{1-x}As_{1-x}Ga_xSb_x$ ουσιαστικά δεν έχει μέχρι τώρα μελετηθεί, αφού γι' αυτό το σύστημα υπάρχει μία μόνο πειραματική μελέτη των τρόπων δόνησης με φασματοσκοπία μακρού Υπερύθρου [5.8]. Επειδή αυτός ο μικτός κρύσταλλος εμφανίζει χάσμα αναμίξεως για συγκεντρώσεις $35\% < x < 67\%$ [5.8], έχουν παρασκευασθεί και μελετηθεί δείγματα με μεγάλη συγκέντρωση σε InAs [90%] ή GaSb [μεταξύ 80% και 90%]. Αυτός ο κρύσταλλος εμφανίζει συμπεριφορά τριών τρόπων, ήτοι ένα τρόπο GaAs, ένα τρόπο στην περιοχή επικάλυψης των οπτικών συχνοτήτων InAs και GaSb, και ένα τρόπο InSb [5.8]. Η συχνότητα του τρόπου δόνησης στην περιοχή επικάλυψης βρίσκεται κοντά στην συχνότητα του TO(Γ) των καθαρών κρυστάλλων InAs και GaSb και θεωρείται ότι είναι εκτεταμένος τρόπος InAsGaSb [5.8].

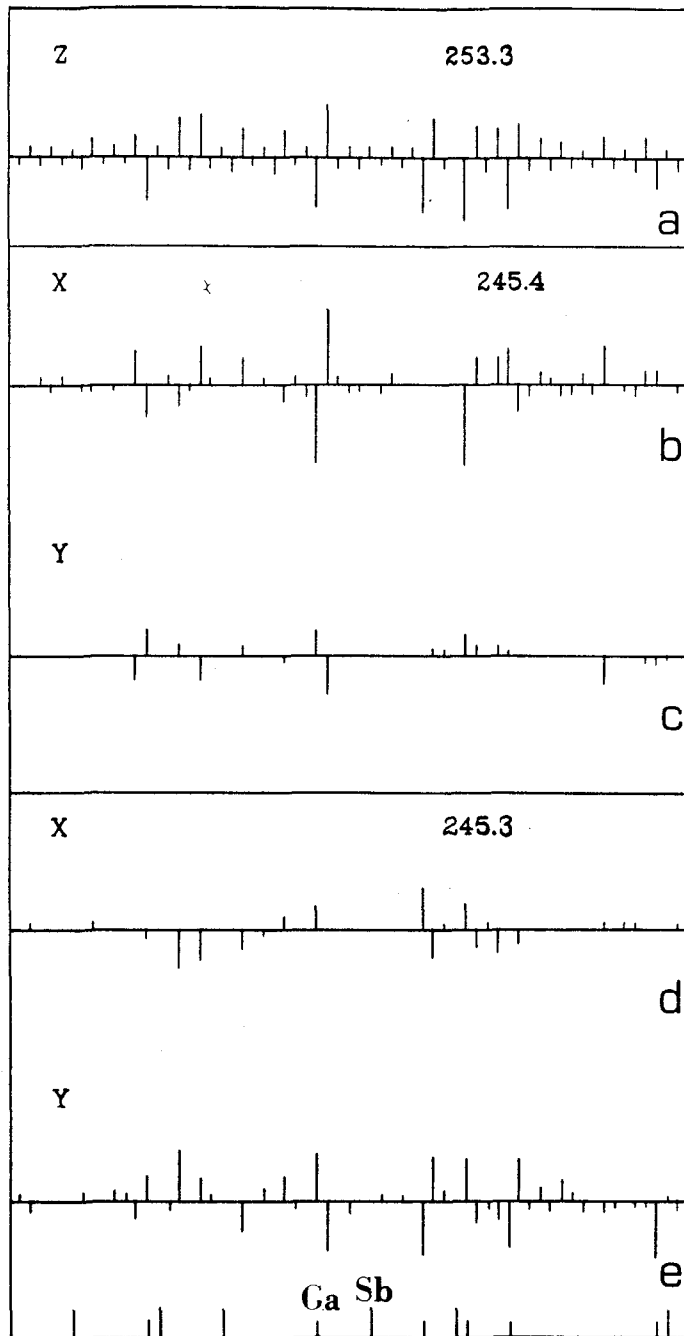
5.8 Μελέτη του εντοπισμού των τρόπων δόνησης.

Θα μελετήσουμε τον μικτό κρύσταλλο $In_{1-x}As_{1-x}Ga_xSb_x$ σε τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις $x=19\%, 34\%, 66\%, 81\%$. Υποθέτουμε ότι ο κρύσταλλος μπορεί να περιγραφεί με μια κυβική κυψελίδα 64 ατόμων στην οποία αντικαθιστούμε τυχαία άτομα In με άτομα Ga και άτομα As με άτομα Sb στα υποπλέγματα των κατιόντων και των ανιόντων αντίστοιχα. Το πλήθος των ατόμων που αντικαθιστούμε κάθε φορά είναι ανάλογο της συγκέντρωσης. Επειδή η κατασκευή του Δυναμικού πίνακα και με τα δύο σύνολα παραμέτρων GaSb και InAs [Πίνακες I και II] έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μικρών αρνητικών ιδιοτιμών, υπολογίζουμε τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων με το σύνολο των παραμέτρων του υλικού που κάθε φορά βρίσκεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση. Ο υπολογισμός των αλληλεπιδράσεων γίνεται με το βελτιωμένο πρότυπο των Δυνάμεων Σθένους-Επικάλυψης των Ηλεκτρονικών Φλοιών σε συνδυασμό με την μέθοδο που αναπτύξαμε στο Κεφάλαιο III. Σε κάθε συγκέντρωση υπολογίσαμε την σταθερά του πλέγματος του μικτού κρυστάλλου σύμφωνα με την σχέση $a_1(1-x) + a_2x$, όπου a_1 και a_2 οι σταθερές του πλέγματος των καθαρών κρυστάλλων InAs και GaSb αντίστοιχα.

Στο Σχήμα 44 φαίνονται οι συχνότητες των τρόπων δόνησης στα σημεία που διπλώνονται στο κέντρο της πρώτης ζώνης Brillouin [όπως δίνονται στον Πίνακα VIII των κρυστάλλων GaAs, InSb [πρώτη και δεύτερη στήλη] του μικτού κρυ-



ΣΧΗΜΑ 44. Συχνότητες των διπλωμένων τρόπων δόνησης των κρυστάλλων GaAs [πρώτη στήλη], InSb [δεύτερη στήλη], του μικτού κρυστάλλου $\text{In}_{1-x}\text{As}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}_x$, $x=19\%$, [τρίτη στήλη] και των κρυστάλλων InAs [τέταρτη στήλη], GaSb [πέμπτη στήλη]. Οι συχνότητες όλων των κρυστάλλων υπολογίσθηκαν με το σύνολο παραμέτρων του InAs. Τα σύμβολα εξηγούνται στο κείμενο.

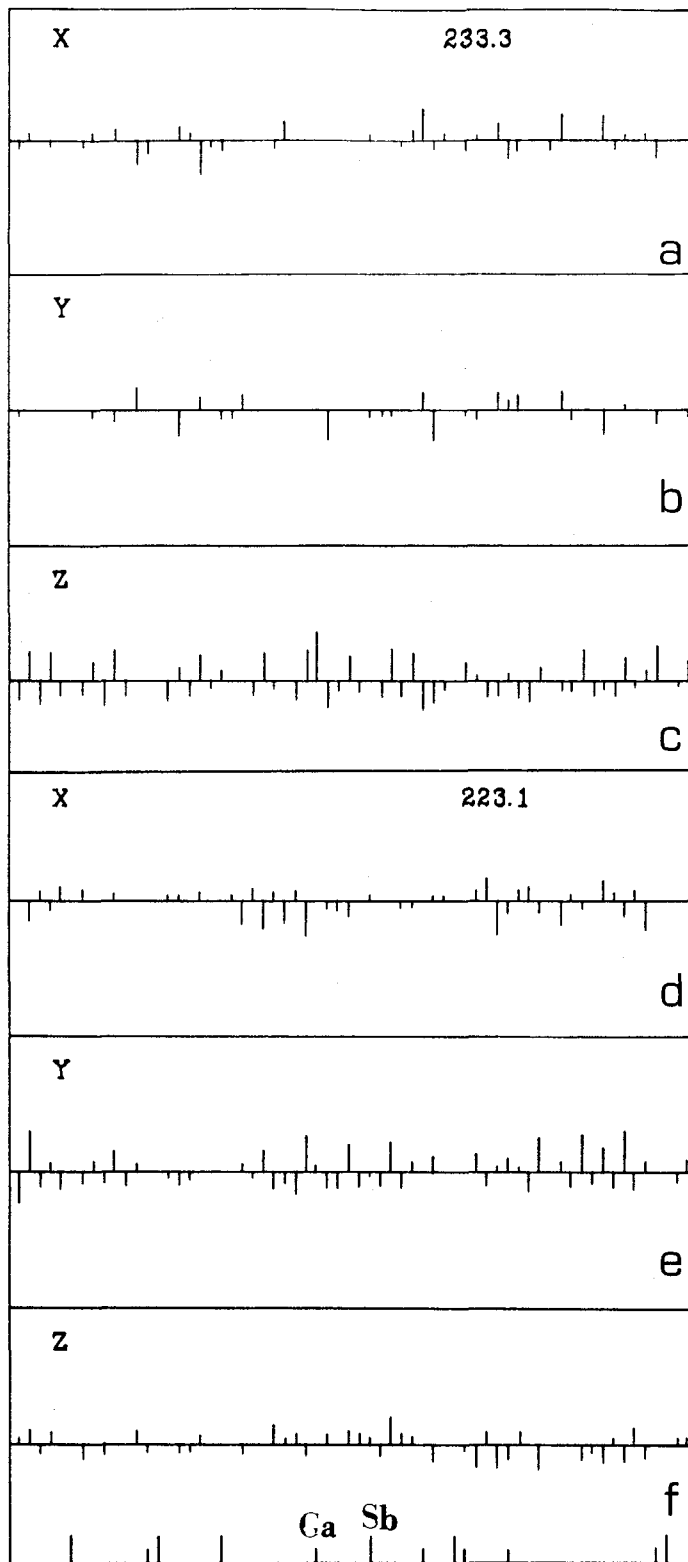


ΣΧΗΜΑ 45. Πρότυπα μετατόπισης των παρόμοιων με GaAs τρόπων δόνησης στον μικτό κρύσταλλο $\text{In}_{1-x}\text{As}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}_x$, $x=19\%$, που προσεγγίσθηκε με κυβική κυψελίδα 64 ατόμων.

στάλλου $\text{In}_{1-x}\text{As}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}_x$ για $x=19\%$ [τρίτη στήλη] και InAs και GaSb [τέταρτη και πέμπτη στήλη]. Σε όλους τους κρυστάλλους οι συχνότητες υπολογίσθηκαν με το σύνολο παραμέτρων του InAs και σταθερά πλέγματος ίση με 6.06 Å. Σε όλους τους τρόπους δόνησης με συχνότητες πάνω από τα 236 cm^{-1} [ομάδα 1, Σχήμα 44] οι μετατοπίσεις των ατόμων Ga και As σχεδόν ξεπερνούν το 80% επί του συνόλου των μετατοπίσεων και των τεσσάρων ατόμων In, As, Ga,

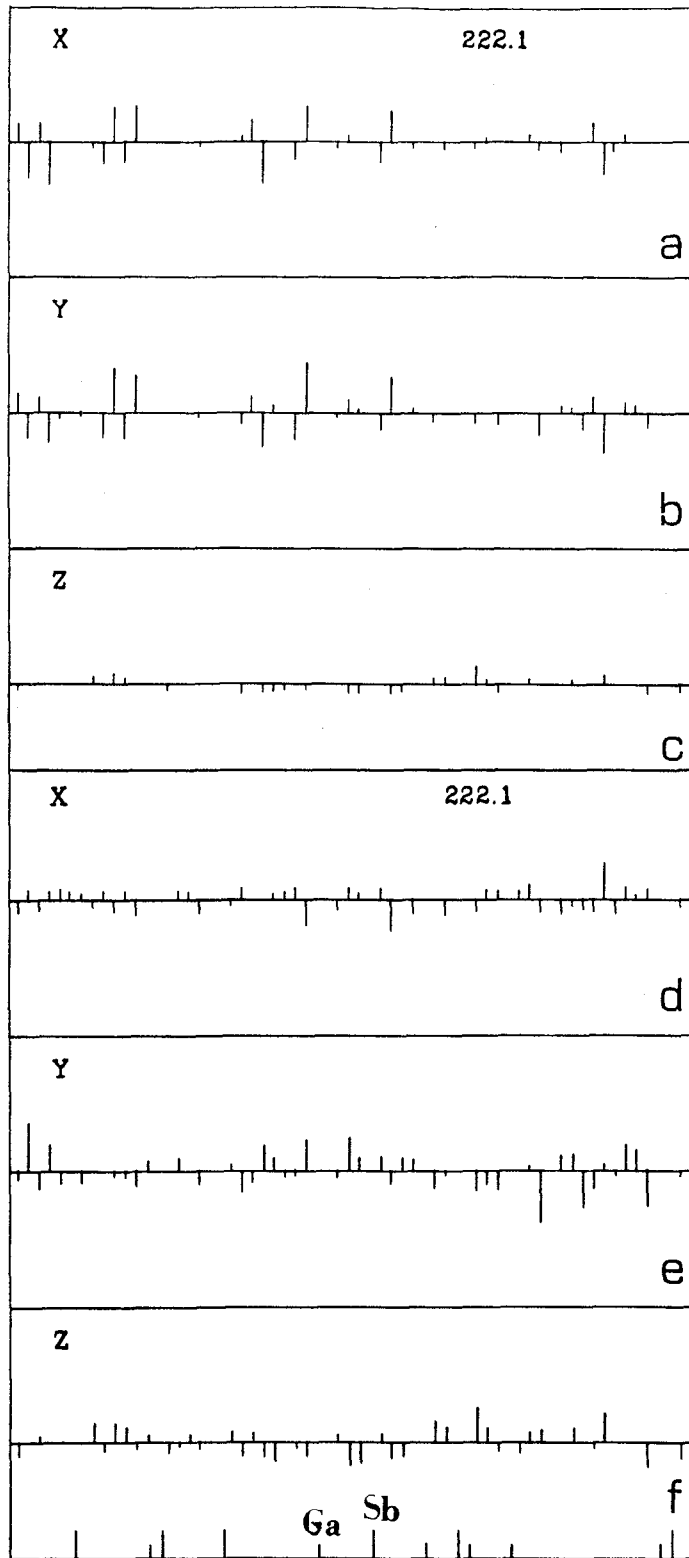
Sb. Τρεις χαρακτηριστικοί τρόποι παρόμοιοι με του GaAs φαίνονται στο Σχήμα 45. Ο υψηλότερος σε συχνότητα τρόπος στα 253.3 cm^{-1} είναι μικτός τρόπος με διαμήκη χαρακτήρα, παρόμοιος με LO(Γ) του GaAs και οι μετατοπίσεις των ατόμων κατά τις διευθύνσεις x και y είναι αμελητέες. Οι μετατοπίσεις των ατόμων κατά την διεύθυνση z γι' αυτό τον τρόπο φαίνονται στο Σχήμα 45(a). Οι δύο αμέσως μικρότεροι σε συχνότητα τρόποι στα 245.4 και 245.3 cm^{-1} είναι επίσης μικτοί τρόποι αλλά σαφώς εγκάρσιοι παρόμοιοι με TO(Γ) ο πρώτος κατά την διεύθυνση x και ο δεύτερος κατά την διεύθυνση y [Σχήματα 45(b)-45(e)]. Η συνολική μετατόπιση των ατόμων In στους τρόπους που είναι παρόμοιοι με του GaAs [ομάδα 1, Σχήμα 44] κυμαίνεται από 10-20%, ενώ η συνολική μετατόπιση των ατόμων Sb στους ίδιους τρόπους κυμαίνεται από 1-4% περίπου. Τα άτομα In στην κυψελίδα είναι συνολικά 26 ενώ τα άτομα Sb είναι 6. Άρα ο μέσος όρος μετατόπισης ανα άτομο είναι ο ίδιος σχεδόν και για τα δύο είδη ατόμων In και Sb στους τρόπους της ομάδας 1 και είναι μικρότερος από 0.7%.

Ο τρόπος στα 233.3 cm^{-1} είναι παρόμοιος με LO(Γ) του InAs. Τα πρότυπα μετατόπισης των ατόμων αυτού του τρόπου ως προς τις τρεις διευθύνσεις φαίνονται στα Σχήματα 46(a)-46(c). Επίσης οι τρόποι στα 223.1 cm^{-1} και 222.8 cm^{-1} είναι παρόμοιοι με TO(Γ) του InAs όσον αφορά τις μετατοπίσεις των ατόμων κατά τις διευθύνσεις y και x αντίστοιχα. Οι μετατοπίσεις των ατόμων στον ένα απ' αυτούς τους τρόπους φαίνεται στα Σχήματα 46(d)-46(e). Οι συχνότητες των παρόμοιων με LO(Γ) και TO(Γ) τρόπων του InAs σημειώνονται με βέλη στα δεξιά της μεσαίας στήλης στο Σχήμα 44 όπως επίσης και οι LO(Γ), TO(Γ) του InAs στα δεξιά της στήλης των συχνοτήτων του ίδιου κρυστάλλου [Σχήμα 44]. Στα αριστερά της τρίτης στήλης [Σχήμα 44] τα βέλη δείχνουν συχνότητες του μικτού κρυστάλλου που ενώ συμπίπτουν με τις συχνότητες του GaSb, οι αντίστοιχοι τρόποι δεν είναι εντοπισμένοι στο υλικό αυτό αλλά είναι τρόποι κυρίως InAs, διότι ο κρύσταλλος περιέχει InAs σε μεγάλη συγκέντρωση. Στους περισσότερους τρόπους δόνησης με συχνότητες από 216 έως 222 cm^{-1} περίπου [ομάδα 2, Σχήμα 44] οι συνολικές μετατοπίσεις των ατόμων Ga και Sb δεν ξεπερνούν το 6% επί του συνόλου των μετατοπίσεων σε κάθε τρόπο, ενώ σε όλους τους υπόλοιπους τρόπους οι μετατοπίσεις των ίδιων ατόμων φτάνουν, συνολικά, μέχρι το 20% περίπου, ήτοι όση είναι η συγκέντρωση του GaSb στον μικτό κρύσταλλο. Σ' αυτή την περιοχή συχνοτήτων δημιουργείται πυκνό φάσμα διπλωμένων τρόπων του καθαρού κρυστάλλου InAs από 68 συνολικά τρόπους ενώ στην ίδια περιοχή εμφανίζονται μόνο 20 διπλωμένοι τρόποι του καθαρού κρυστάλλου GaSb. Τα πρότυπα μετατόπισης, ως προς τις τρεις διευθύνσεις, σε δύο από τους τρόπους της ομάδας 2 φαίνονται στα Σχήματα 47(a)-



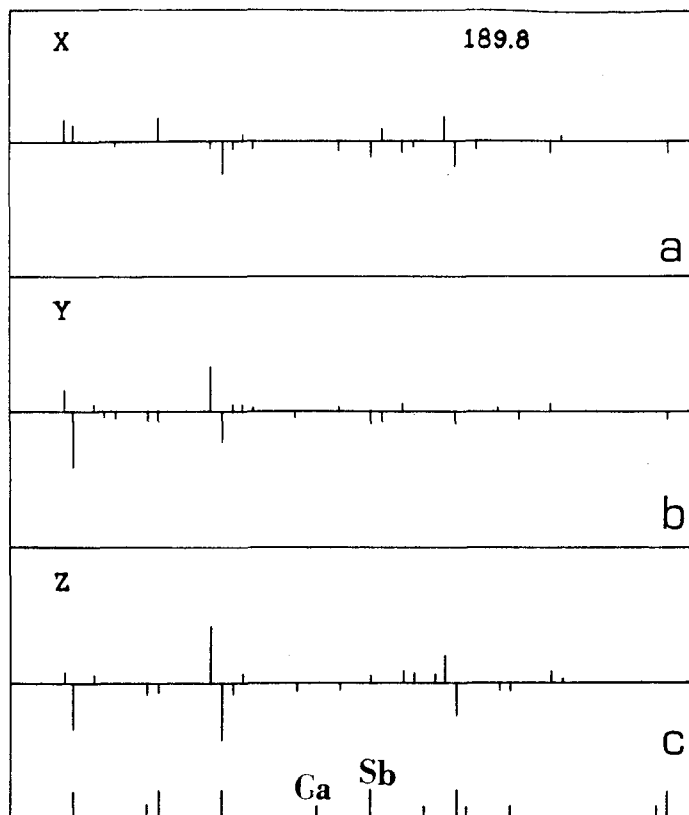
ΣΧΗΜΑ 46. Πρότυπα μετατόπισης τρόπων δόνησης στον μικτό κρύσταλλο $\text{In}_{1-x}\text{As}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}_x$, $x=19\%$, που προσεγγίσθηκε με κυβική κυψελίδα 64 ατόμων.

47(f). Ειδικότερα στον τρόπο με συχνότητα 222.1 cm^{-1} τα άτομα Ga, Sb σχεδόν δεν κινούνται αφού το ποσοστό μετατόπισης και τών δυο ατόμων είναι 0.7%



ΣΧΗΜΑ 47. Πρότυπα μετατόπισης τρόπων δόνησης στον μικτό κρύσταλλο $\text{In}_{1-x}\text{As}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}_x$, $x=19\%$, που προσεγγίσθηκε με κυβική κυψελίδα 64 ατόμων.

[Σχήματα 47(a)-47(c)], ενώ στον δεύτερο τρόπο το ποσοστό μετατόπισης των i -δίων ατόμων δεν ξεπερνά το 2.3% [Σχήματα 47(d)-47(f)]. Στην περιοχή απο τα



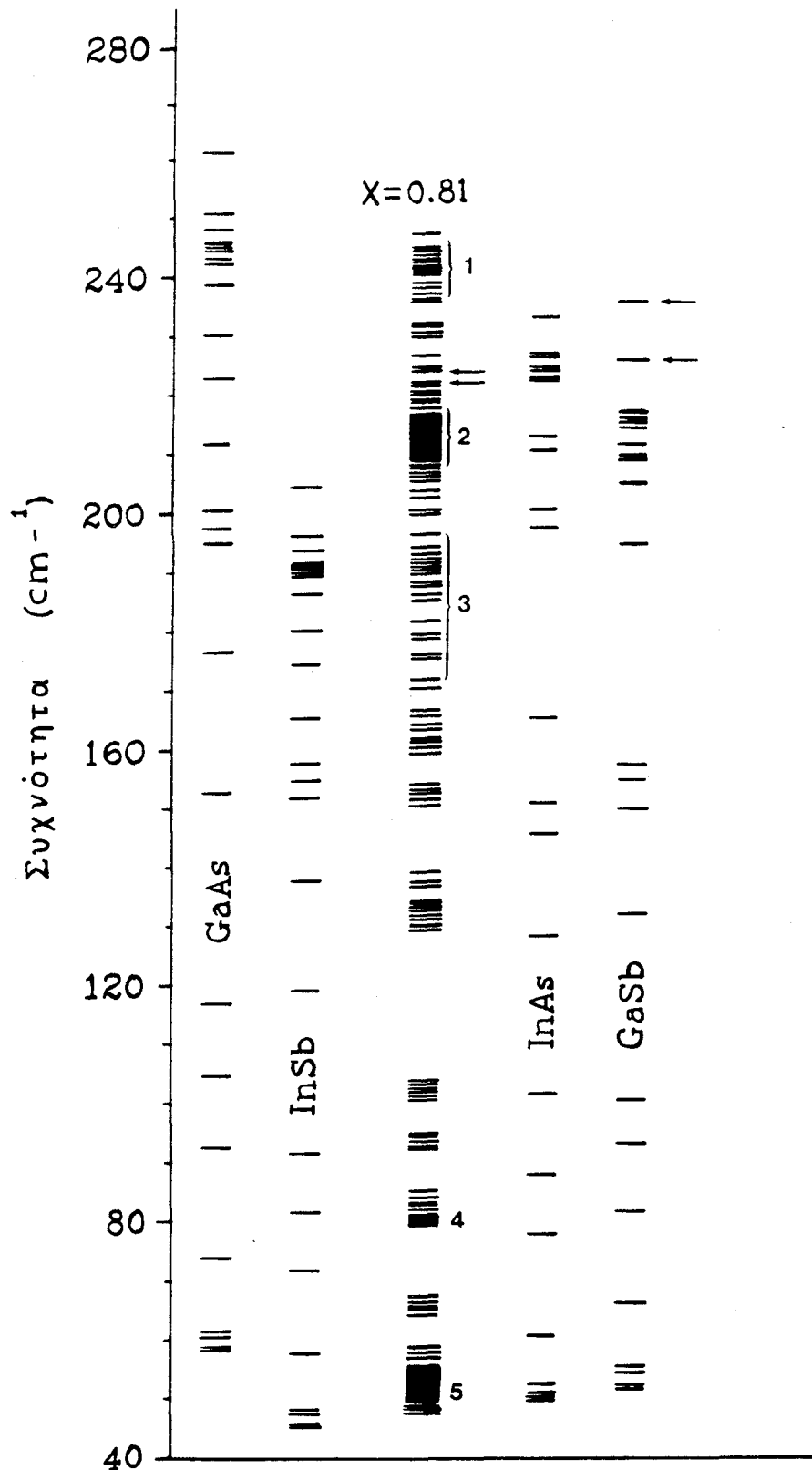
ΣΧΗΜΑ 48. Πρότυπα μετατόπισης των ατόμων σε ένα τρόπο δόνησης, παρόμοιο με του InSb, στον μικτό κρύσταλλο $\text{In}_{1-x}\text{As}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}_x$, $x=19\%$, που προσεγγίσθηκε με κυβική κυψελίδα 64 ατόμων.

200 cm^{-1} έως τα 215 cm^{-1} οι μετατοπίσεις των ατόμων Ga, Sb κυμαίνονται κατά κανόνα από 10 έως 20% περίπου.

Στους τρόπους δόνησης της ομάδας 3 [Σχήμα 44] οι μετατοπίσεις των ατόμων As είναι μεγαλύτερες από 60% με εξαίρεση τον τρόπο στα 202.4 cm^{-1} όπου οι μετατοπίσεις των ίδιων ατόμων είναι 53.3%, διότι οι τρόποι της ομάδας 3 προέρχονται από τους διπλωμένους τρόπους LO(L), $\text{O}_3(\text{W})$, LO(X) του καθαρού κρυστάλλου InAs. Στον τρόπο δόνησης LO(L) του InAs, το πλάτος δόνησης των ατόμων As είναι σχεδόν τριπλάσιο από αυτό των ατόμων In ενώ στους τρόπους $\text{O}_3(\text{W})$ και LO(X) κινούνται μόνο τα άτομα As.

Οι τρόποι της ομάδας 4 [Σχήμα 44] από τα 170.3 cm^{-1} έως τα 195.1 cm^{-1} είναι τρόποι παρόμοιοι με του InSb, αλλά κινούνται και τα άτομα Ga και As με μικρές μετατοπίσεις που είναι, κατά μέσο όρο, σχεδόν 2% ανά άτομο. Οι μετατοπίσεις των ατόμων και προς τις τρεις διευθύνσεις στον τρόπο που μπορεί να παρομοιασθεί με τον LO(Γ) του InSb ως προς τις μετατοπίσεις των ατόμων κατά την διεύθυνση z φαίνονται στο Σχήμα 48(a)-48(c).

Στους τρεις τρόπους στα 161.9 cm^{-1} , 160.3 cm^{-1} , 158.9 cm^{-1} [ομάδα 5, Σχήμ



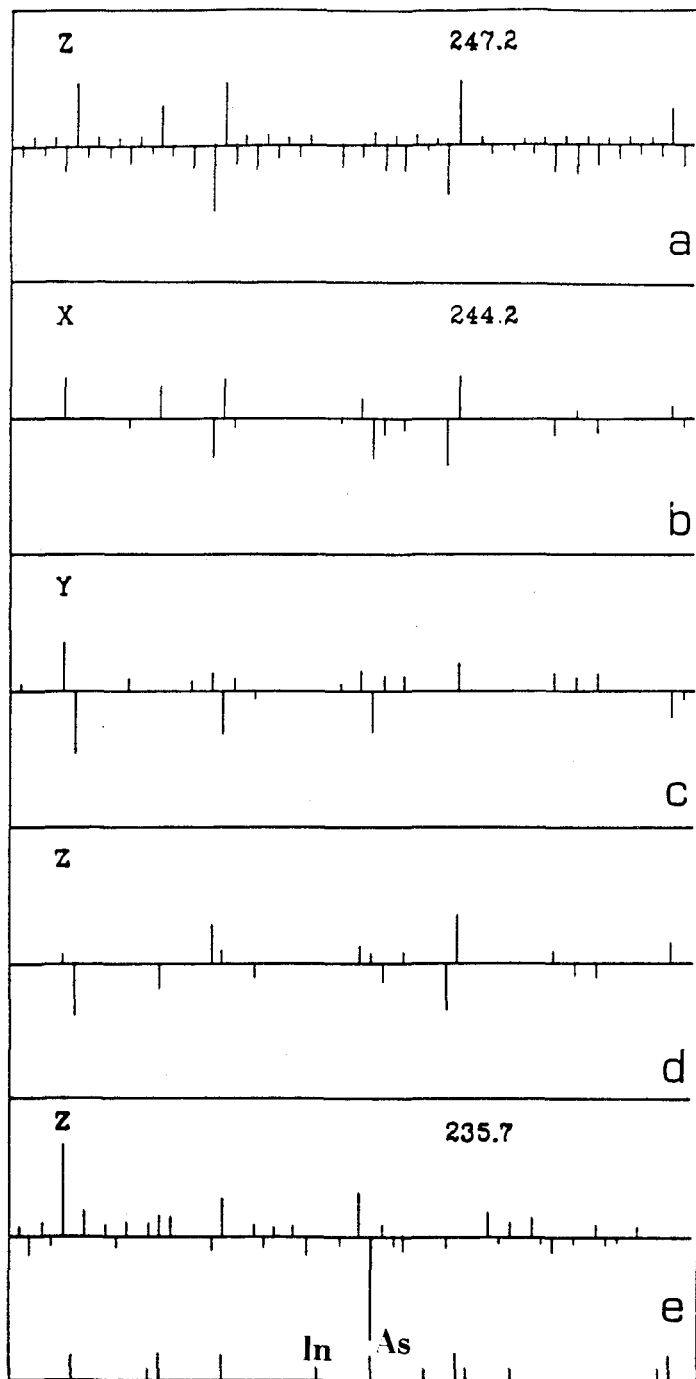
ΣΧΗΜΑ 49. Συχνότητες των διπλωμένων τρόπων δόνησης των κρυστάλλων GaAs [πρώτη στήλη], InSb [δεύτερη στήλη], του μικτού κρυστάλλου $In_{1-x}As_{1-x}Ga_xSb_x$, $x=81\%$, [τρίτη στήλη] και των κρυστάλλων InAs [τέταρτη στήλη], GaSb [πέμπτη στήλη]. Οι συχνότητες όλων των κρυστάλλων υπολογίσθηκαν με το σύνολο παραμέτρων του GaSb. Τα σύμβολα εξηγούνται στο κείμενο.

μα 44] τα άτομα του In κινούνται με μετατοπίσεις πάνω από 66%. Στην ίδια περιοχή σε διάστημα 1 cm^{-1} εμφανίζονται 18 διπλωμένοι τρόποι του καθαρού κρυστάλλου InAs, ήτοι οι τρόποι δόνησης LA(X), LA(L), $A_1(W)$. Στους τρόπους δόνησης LA(X) και $A_1(W)$ κινούνται μόνο τα ιόντα του In, ενώ στον LA(L) το πλάτος δόνησης των ίδιων ατόμων είναι τετραπλάσιο του πλάτους δόνησης των ατόμων As.

Οι τρόποι δόνησης του μικτού κρυστάλλου με συχνότητες στην ακουστική περιοχή των καθαρών κρυστάλλων InAs και GaSb είναι όλοι εκτεταμένοι τρόποι ανεξάρτητα αν δημιουργούνται περιοχές συχνοτήτων με μεγάλη πυκνότητα τρόπων [ομάδες 7,8,9,10, Σχήμα 44] ή οι συχνότητές τους συμπίπτουν με συχνότητες διπλωμένων τρόπων ενός από τα δύο υλικά InAs ή GaSb.

Στην συγκέντρωση $\chi=34\%$ αυξάνεται η συχνότητα του παρόμοιου με LO(Γ) του GaAs ο οποίος εμφανίζεται στα 255.1 cm^{-1} λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης του GaAs και εξακολουθεί να είναι ο υψηλότερος σε συχνότητα τρόπος τόσο του μικτού κρυστάλλου όσο και της αντίστοιχης ομάδος 1. Το κάτω όριο της ίδιας ομάδος είναι μετατοπισμένο στα 230.4 cm^{-1} και ταυτόχρονα το πλήθος συχνοτήτων της ίδιας ομάδος είναι σχεδόν διπλάσιο από το πλήθος των παρόμοιων με GaAs τρόπων της αντίστοιχης ομάδος στον μικτό κρυστάλλο με συγκέντρωση $\chi=19\%$. Στην συγκέντρωση $\chi=34\%$ η επί τοις εκατό κατανομή των μετατοπίσεων των ατόμων στους τρόπους δόνησης, ανάλογα με την συγκέντρωση αναμένεται να είναι: άτομα In (ή As) 33%, άτομα Ga (ή Sb) 17%. Οι τρόποι δόνησης με συχνότητες από τα 222.1 cm^{-1} έως 229 cm^{-1} και από τα 202 cm^{-1} έως 217.7 cm^{-1} οι οποίοι βρίσκονται μέσα στην περιοχή επικάλυψης είναι τρόποι κυρίως InAs αλλά εκτεταμένοι τρόποι. Μέσα στην περιοχή επικάλυψης από τα 218 cm^{-1} έως τα 221.84 cm^{-1} οι μετατοπίσεις των ατόμων Ga και Sb δεν ξεπερνούν το 15%, διότι σ' αυτή την περιοχή υπάρχει πυκνό φάσμα τρόπων δόνησης του καθαρού κρυστάλλου InAs από 56 διπλωμένους τρόπους δόνησης, ενώ στην ίδια περιοχή υπάρχουν μόνο 12 διπλωμένοι τρόποι του κρυστάλλου GaSb μεγάλου όγκου. Όλοι οι υπόλοιποι τρόποι δόνησης του μικτού κρυστάλλου $\text{In}_{1-\chi}\text{As}_{1-\chi}\text{Ga}_{\chi}\text{Sb}_{\chi}$ με συγκέντρωση $\chi=34\%$, με εξαίρεση τους τρόπους που είναι παρόμοιοι με του InSb, είναι εκτεταμένοι τρόποι δόνησης.

Στο Σχήμα 49 [μέσον] φαίνονται οι συχνότητες των τρόπων δόνησης για συγκέντρωση $\chi=81\%$, και οι συχνότητες των τρόπων δόνησης στα σημεία που διπλώνονται στο κέντρο της πρώτης ζώνης Brillouin [όπως δίνονται στον Πίνακα VIII] των κρυστάλλων GaAs, InSb [αριστερά] και InAs, GaSb [δεξιά]. Οι συχνότητες και των πέντε κρυστάλλων υπολογίσθηκαν με το σύνολο παραμέτρων του GaSb και σταθερά πλέγματος ίση με 6.08 \AA . Σε όλους τους τρόπους δόνησης με συχνότητες πάνω από τα 236 cm^{-1} [ομάδα 1, Σχήμα 49] οι μετατοπίσεις των ατό



ΣΧΗΜΑ 50. Πρότυπα μετατόπισης των παρόμοιων με GaAs τρόπων δόνησης στον μικτό κρύσταλλο $\text{In}_{1-x}\text{As}_x\text{Ga}_{0.81}\text{Sb}_{0.81}$, $x=81\%$, που προσεγγίσθηκε με κυβική κυψελίδα 64 ατόμων.

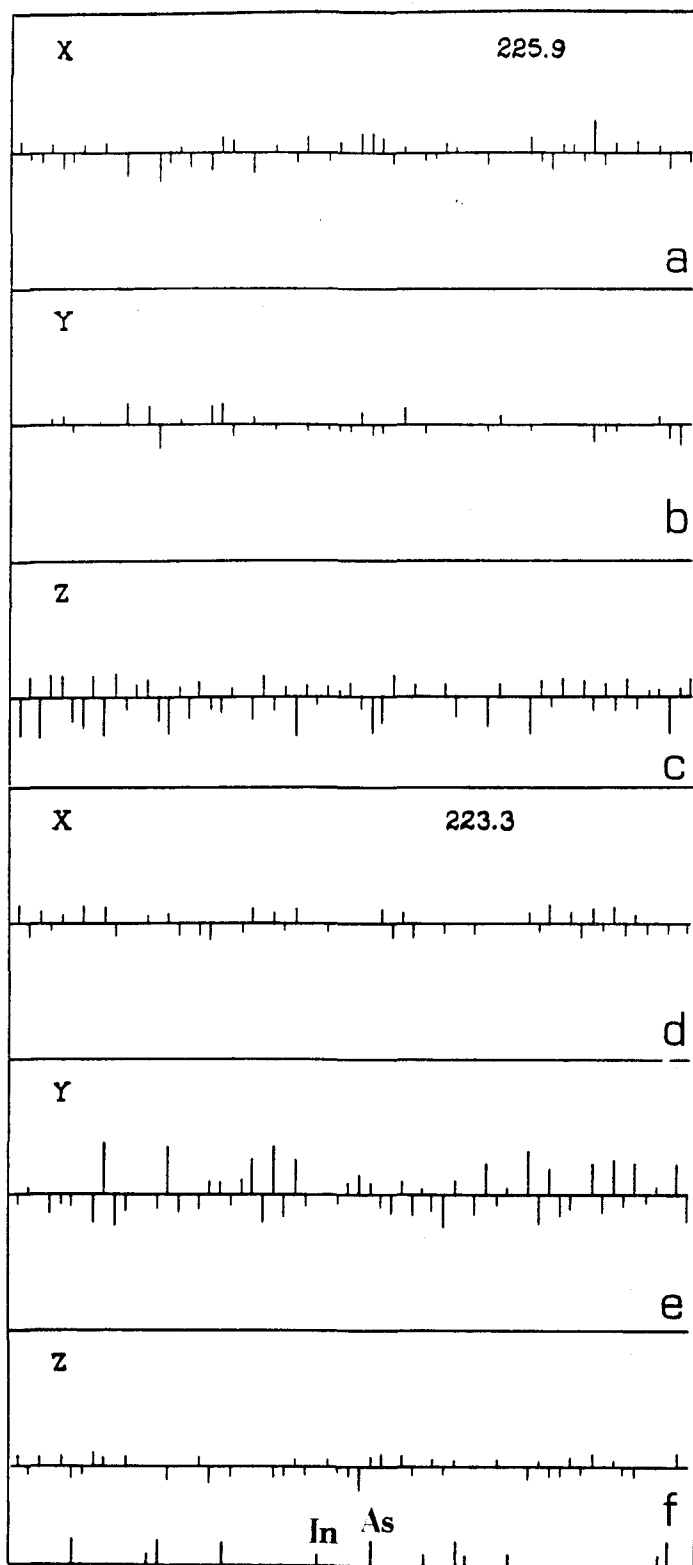
μων Ga και As, σχεδόν ξεπερνούν το 80% επί του συνόλου των μετατοπίσεων και των τεσσάρων ατόμων In, As, Ga, Sb. Ο υψηλότερος σε συχνότητα τρόπος του μικτού κρυστάλλου $\text{In}_{0.19}\text{As}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{Sb}_{0.81}$ στα 247.2 cm^{-1} είναι παρόμοιος με $\text{LO}(\Gamma)$ του GaAs. Η συχνότητά αυτού του τρόπου είναι μικρότερη κατά 6 cm^{-1} από την συχνότητα του αντίστοιχου τρόπου στην συγκέντρωση 19%, διότι με τις τιμές των παραμέτρων του GaSb η συχνότητα του $\text{LO}(\Gamma)$ του καθαρού κρυστάλλου

GaAs υπολογίζεται περίπου κατά 12 cm^{-1} μικρότερη σε σχέση με το σύνολο παραμέτρων του InAs. Το πρότυπο μετατόπισης των ατόμων κατά την διεύθυνση z στον παρόμοιο με LO(Γ) τρόπο του GaAs φαίνεται στο Σχήμα 50(a). Οι συνιστώσες μετατόπισης κατά τις διευθύνσεις x,y στον ίδιο τρόπο είναι αμελητέες. Οι δύο αμέσως επόμενοι τρόποι της ομάδας 1 έχουν συχνότητες 244.7 και 244.2 cm^{-1} και είναι παρόμοιοι με TO(Γ) του GaAs. Τα πρότυπα μετατόπισης των ατόμων στον τρόπο στα 244.2 cm^{-1} δίνονται στα Σχήματα 50(b)-50(d).

Ο τρόπος στα 235.7 cm^{-1} είναι κυρίως διαμήκης παρόμοιος με GaAs [Σχήμα 50(e)]. Ο τρόπος στα 225.9 cm^{-1} είναι παρόμοιος με LO(Γ) του GaSb ως προς τις μετατοπίσεις των ατόμων κατά την διεύθυνση z [Σχήματα 51(a)-51(c)]. Οι μετατοπίσεις των ατόμων Ga και Sb σ' αυτόν τον τρόπο είναι περίπου 80% και οι μετατοπίσεις των ατόμων In,As περίπου 20%. Οι τρόποι στα 223.3 cm^{-1} , 220.2 cm^{-1} είναι παρόμοιοι με TO(Γ) του GaSb ως προς τις μετατοπίσεις των ατόμων κυρίως κατά τις διευθύνσεις y και x αντίστοιχα. Τα πρότυπα μετατόπισης των ατόμων στον ένα απ' αυτούς τους τρόπους φαίνονται στα Σχήματα 51(d)-51(f). Τα άτομα In,As δεν είναι ακίνητα σ' αυτούς τους τρόπους, αλλά κινούνται με μικρές μετατοπίσεις μέχρι 10% περίπου.

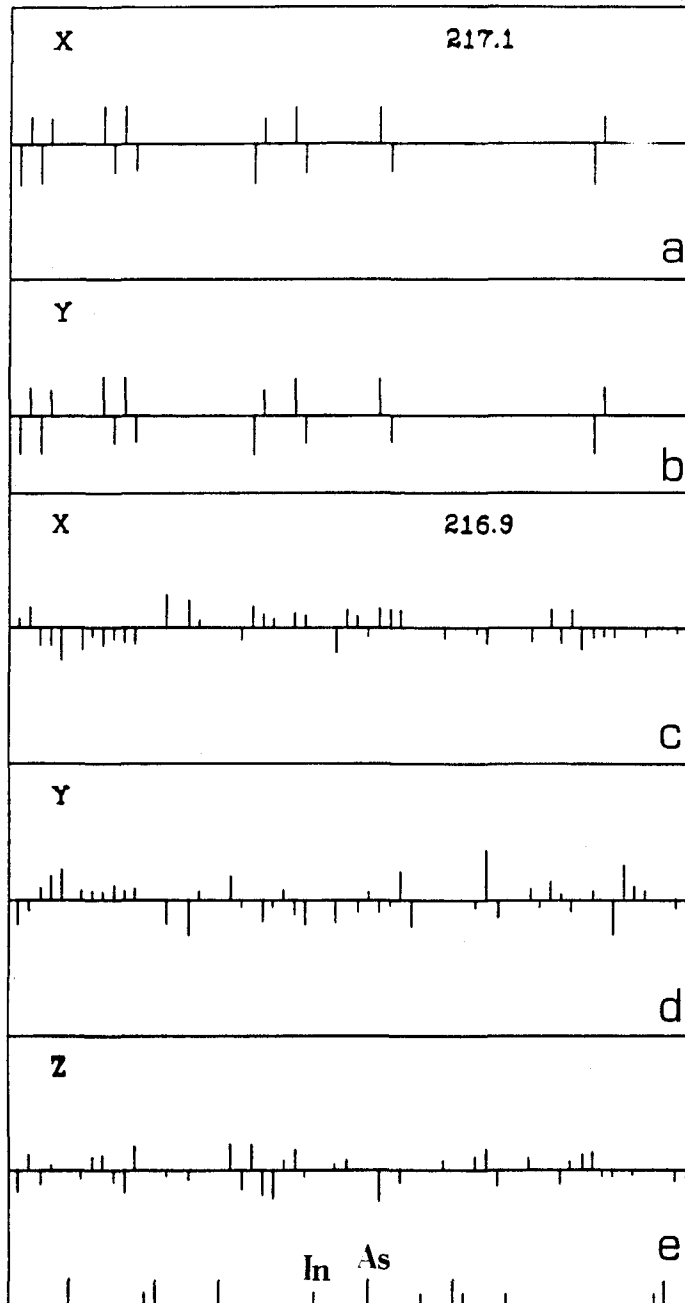
Στην περιοχή από τα 217.1 έως τα 207.2 cm^{-1} [ομάδα 2, Σχήμα 49] υπάρχει πυκνό φάσμα τρόπων δόνησης του μικτού κρυστάλλου αλλά και 'διπλωμένων' τρόπων του κρυστάλλου GaSb. Η περιοχή αυτή περιέχει 48 τρόπους του μικτού κρυστάλλου [$\chi=81\%$], 64 διπλωμένους τρόπους του καθαρού κρυστάλλου GaSb και μόνο 16 διπλωμένους τρόπους του καθαρού κρυστάλλου InAs. Οι μετατοπίσεις των ατόμων In και As στους τρόπους δόνησης της ομάδας 2, είναι μικρότερες από ότι σ' όλους τους υπόλοιπους τρόπους και δεν ξεπερνούν περίπου το 6%. Ειδικότερα στον υψηλότερο σε συχνότητα τρόπο της ομάδας 2 στα 217.1 cm^{-1} , του οποίου η συχνότητα συμπίπτει με την συχνότητα του TO(L) του GaSb, τα άτομα In και As δεν κινούνται [Σχήματα 52(a)-52(b)] ενώ στον τρόπο στα 216.9 cm^{-1} κινούνται ελάχιστα [Σχήματα 52(c)-52(d)] και το συνολικό ποσοστό και για τα δύο άτομα δεν ξεπερνά το 2% επί του συνόλου των μετατοπίσεων των ατόμων στον ίδιο τρόπο. Οι τρόποι με συχνότητες από 173.3 έως 196.2 cm^{-1} [ομάδα 3, Σχήμα 49] είναι παρόμοιοι με InSb. Όλοι οι τρόποι του μικτού κρυστάλλου με συχνότητες στην ακουστική περιοχή των καθαρών κρυστάλλων είναι εκτεταμένοι τρόποι, ανεξάρτητα από τον σχηματισμό πυκνού φάσματος τρόπων δόνησης σε ορισμένες περιοχές [ομάδες 4,5, Σχήμα 49].

Στην ακουστική περιοχή εμφανίζονται ομάδες τρόπων δόνησης των οποίων οι συχνότητες βρίσκονται κοντά στις συχνότητες των τρόπων δόνησης του καθαρού κρυστάλλου GaSb. Όμως, η υψηλότερη συχνότητα κάθε ομάδας δεν βρίσκεται πλησιέστερα στην συχνότητα του αντίστοιχου τρόπου δόνησης του GaAs, αλλά στον



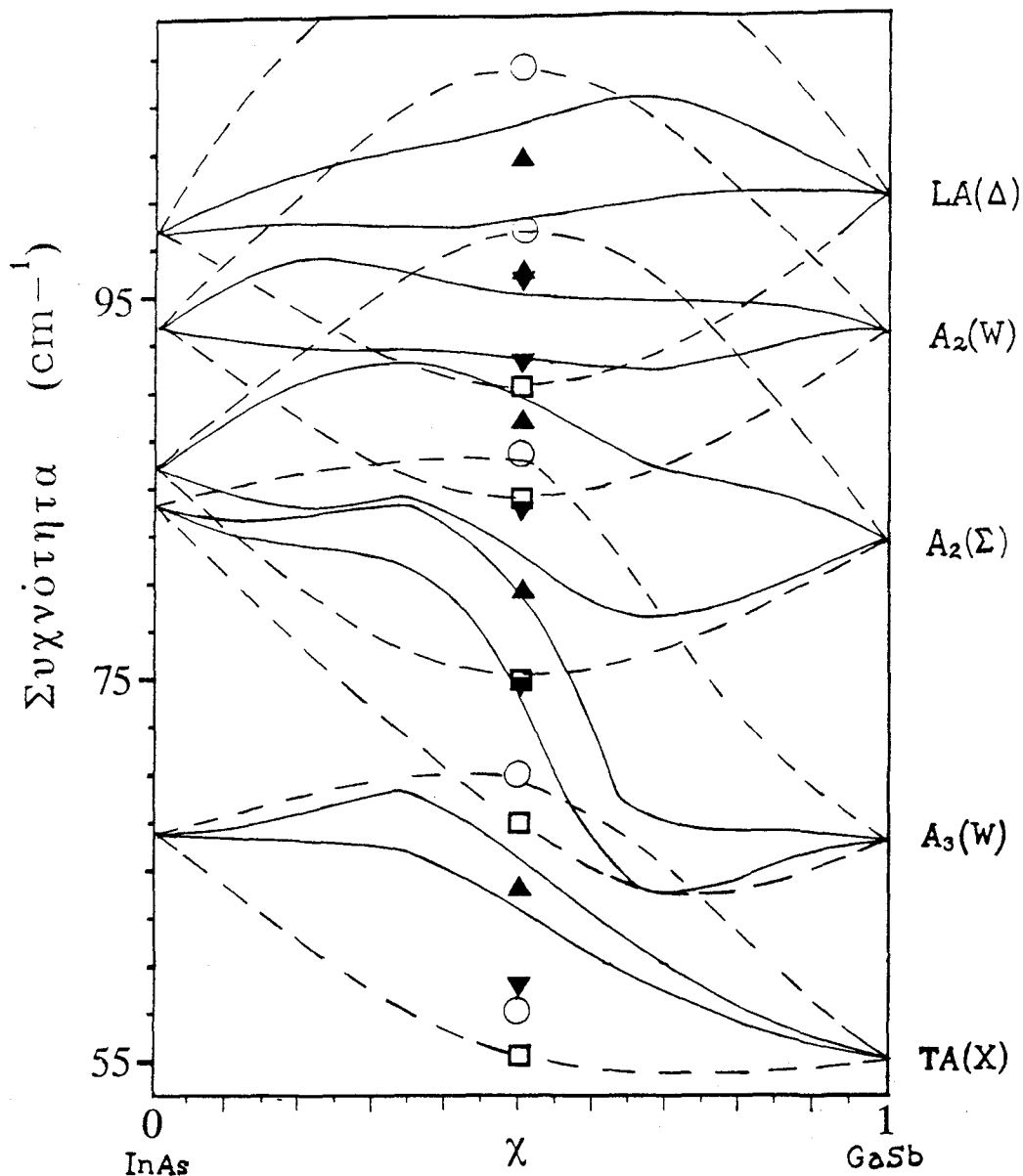
ΣΧΗΜΑ 51. Πρότυπα μετατόπισης τρόπων δόνησης στον μικτό κρύσταλλο $\text{In}_{1-x}\text{As}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}_x$, $x=81\%$, που προσεγγίσθηκε με κυβική κυψελίδα 64 ατόμων.

μέσο όρο των υψηλότερων συχνοτήτων των πλησιέστερων χασμάτων συχνότητας του GaAs και InSb και των αντίστοιχων συχνοτήτων των κρυστάλλων InAs και



ΣΧΗΜΑ 52. Πρότυπα μετατόπισης τρόπων δόνησης στον μικτό κρύσταλλο $\text{In}_{1-x}\text{As}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}_x$, $x=81\%$, που προσεγγίσθηκε με κυβική κυψελίδα 64 ατόμων.

GaSb. Αντίστοιχα, η χαμηλότερη συχνότητα κάθε ομάδος δεν βρίσκεται πλησιέστερα στην συχνότητα του αντίστοιχου τρόπου δόνησης του InSb, αλλά στον μέ



ΣΧΗΜΑ 53. Μεταβολή με την συγκέντρωση της υψηλότερης και χαμηλότερης συχνότητας [συνεχείς γραμμές] των ομάδων TA(X), LA(Δ), A₂(W), A₂(Σ), A₃(W) στον μικτό κρύσταλλο In_{1-χ}As_χGa_χSb_χ. Οι διακεκομμένες γραμμές παριστάνουν τις αντίστοιχες αναμενόμενες μεταβολές των ίδιων ομάδων. Τα σύμβολα εξηγούνται στο κείμενο.

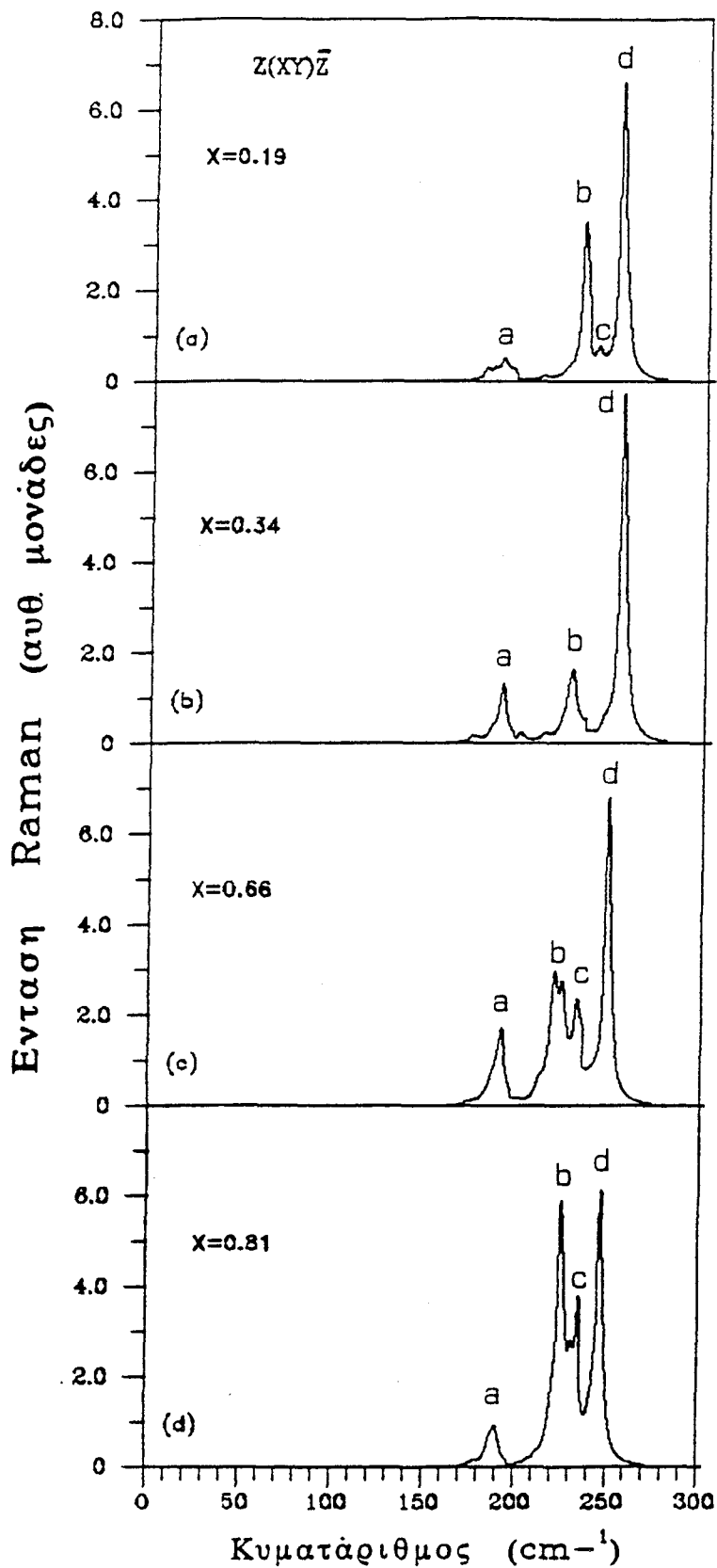
σο όρο των χαμηλότερων συχνοτήτων των πλησιέστερων χασμάτων του GaAs και InSb και των αντίστοιχων συχνοτήτων των κρυστάλλων InAs και GaSb.

Η συμπεριφορά των τρόπων δόνησης στην ακουστική περιοχή μπορεί να εξηγηθεί εξής: Όταν ο καθαρός κρύσταλλος InAs περιγράφεται με κυβική κυψελίδα 64 ατόμων, όλοι οι τρόποι δόνησης που διπλώνονται στο κέντρο της πρώτης ζώνης Brillouin είναι εκφυλισμένοι. Στην ακουστική περιοχή, αυτοί οι τρόποι, σε αύξουσα διάταξη ως προς την συχνότητα, είναι [στην παρένθεση δίνεται ο βαθμός εκφυλισμού] TA(L)(8), A₃(Σ)(12), TA(Δ)(12), TA(X)(6), A₃(W)(6), A₂(Σ)(12), A₂(W)(6), LA(Δ)(6), A₁(Σ)(12), A₁(W)(6), LA(L)(4), LA(X)(3). Με την αντικατάσταση μικρού ποσοστού ατόμων In και As από άτομα Ga και Sb αι-

ρεται ο εκφυλισμός όλων των τρόπων και σχηματίζονται 11 ομάδες τρόπων δό-
 νησης. Με την σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης οι συχνότητες των τρόπων
 δόνησης όλων των ομάδων αναμένεται να τείνουν προς τις αντίστοιχες συχνό-
 τητες των τρόπων δόνησης του καθαρού κρυστάλλου GaSb. Επιπλέον επειδή
 στους μικτούς κρυστάλλους $In_{1-x}As_xGa_xSb_x$ σχηματίζονται δεσμοί Ga-As και
 In-Sb, το πλήθος των οποίων γίνεται μέγιστο στην συγκέντρωση 50%, σε κάθε
 ομάδα, ο τρόπος με την υψηλότερη συχνότητα θα τείνει προς την αντίστοιχη
 συχνότητα του GaAs, ενώ ο τρόπος με την χαμηλότερη συχνότητα θα τείνει προς
 την συχνότητα του InSb. Στο Σχήμα 53 φαίνονται οι υπολογισθείσες μεταβολές
 της υψηλότερης και χαμηλότερης συχνότητας με την συγκέντρωση [συνεχείς
 γραμμές] των ομάδων $TA(X)$, $LA(\Delta)$, $A_2(W)$, $A_2(\Sigma)$, $A_3(W)$. Οι διακεκομμένες γραμ-
 μές [Σχήμα 53] παριστάνουν τις μεταβολές μικρότερης και μεγαλύτερης συχνό-
 τητος των ίδιων ομάδων, οι οποίες στην συγκέντρωση $x=50\%$ αναμένεται να
 είναι μέγιστες και κατά προσέγγιση, να οριοθετούνται από τις συχνότητες των
 αντίστοιχων τρόπων δόνησης GaAs [κύκλοι, Σχήμα 53] και InSb [τετράγωνα, Σχή-
 μα 53]. Οι δύο τρόποι του GaAs και του InSb έχουν πάντοτε μεγαλύτερη και
 μικρότερη συχνότητα από τους αντίστοιχους τρόπους του InAs και GaSb με
 αποτέλεσμα οι συχνότητες των τρόπων του GaAs και InSb να βρίσκονται στην
 περιοχή συχνοτήτων γειτονικών ομάδων του μικτού κρυστάλλου [Σχήμα 53].
 Επειδή όμως οι ομάδες βρίσκονται κοντά μεταξύ τους, και επειδή όλοι οι
 τρόποι του μικτού κρυστάλλου ανήκουν στην ίδια μή αναγόμενη παράσταση, οι
 κλάδοι συχνοτήτων δεν μπορούν να τμηθούν, με αποτέλεσμα την εμφάνιση αμοι-
 βαίων αλλαγών κλίσης [anticrossing] μεταξύ των κλάδων που αντιπροσωπεύουν
 την μεταβολή με την συγκέντρωση των τρόπων με την υψηλότερη και χαμηλότερη
 συχνότητα αντίστοιχα δύο γειτονικών ομάδων. Κατ'αυτό τον τρόπο, κατ'αρ-
 χήν, σε όλο το εύρος της συγκέντρωσης οι συχνότητες των τρόπων όλων των
 ομάδων περιορίζονται μεταξύ των συχνοτήτων που οριοθετούν τα πλησιέστερα
 χάσματα συχνότητας των κρυστάλλων GaAs και InSb. Επιπλέον, επειδή στην ακου-
 στική περιοχή ο μικτός κρυστάλλος $In_{1-x}As_xGa_xSb_x$ συμπεριφέρεται ως μέσος
 κρυστάλλος μεταξύ τεσσάρων κρυστάλλων, ήτοι InAs, GaSb, GaAs, InSb, η υψηλότερη
 και χαμηλότερη συχνότητα κάθε ομάδος βρίσκονται πλησιέστερα στον μέσο όρο
 των υψηλότερων και χαμηλότερων συχνοτήτων αντίστοιχα του πλησιέστερου χά-
 σματος συχνοτήτων GaAs και InSb και των συχνοτήτων των αντίστοιχων τρόπων
 δόνησης InAs και GaSb κάθε ομάδος [τρίγωνα, Σχήμα 53].

5.9 Φάσματα Σκέδασης Raman μικτών κρυστάλλων $In_{1-x}As_xGa_xSb_x$

Οι μικτοί κρυστάλλοι $In_{1-x}As_xGa_xSb_x$ δεν έχουν μελετηθεί με φασματο-



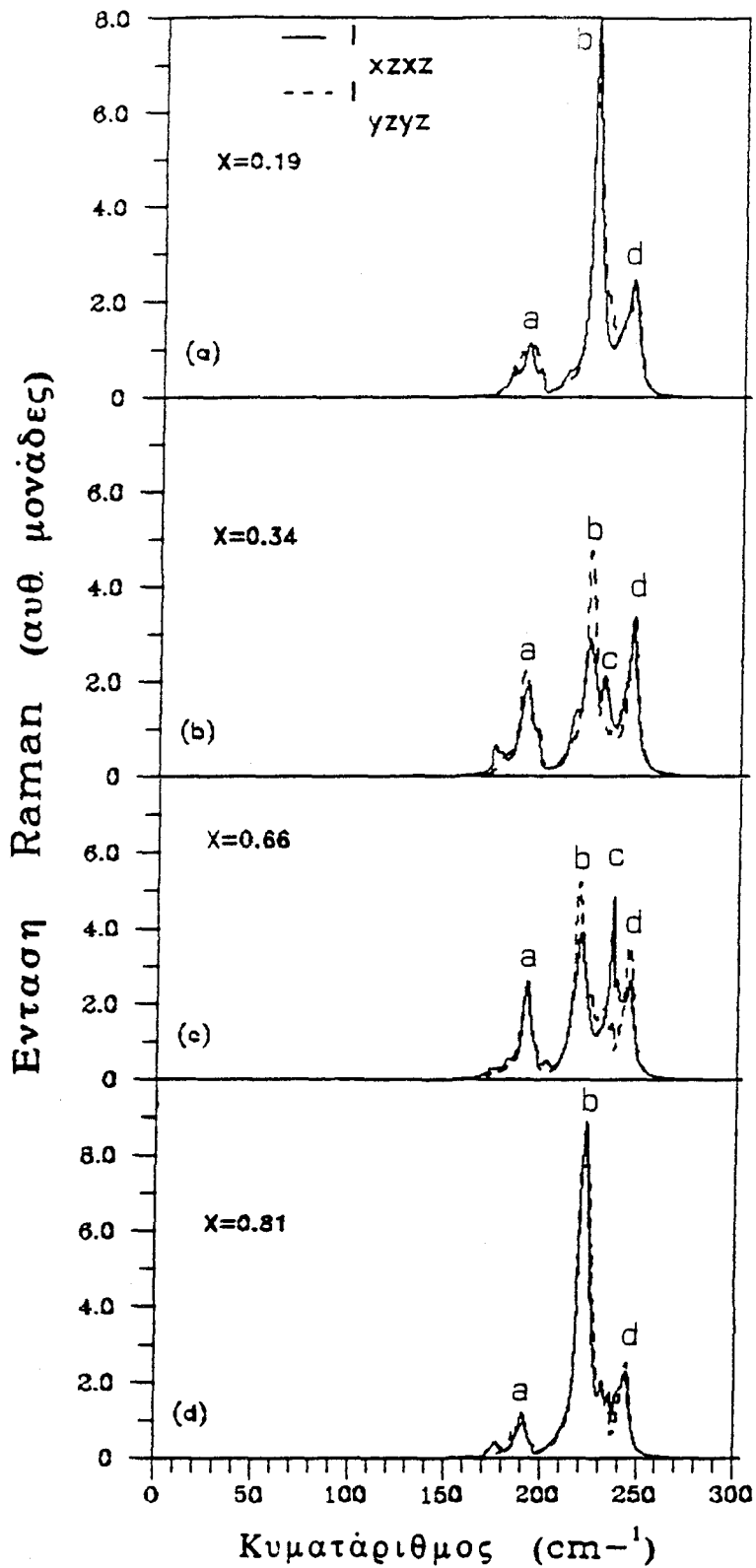
ΣΧΗΜΑ 54. Ενταση των κορυφών Raman στην γεωμετρία $z(xy)\bar{z}$ που οφείλονται σε σκέδαση από τους τρόπους δόνησης του μικτού κρυστάλλου $\text{In}_{1-x}\text{As}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_x$ [ο οποίος προσεγγίσθηκε με κυβική κυψελίδα 64 ιοντων] για $x=0.19, 0.34, 0.66, 0.81$. Οι εντάσεις υπολογίσθηκαν με μια κατανομή ατόμων.

σκοπία Raman. Για να υπολογίσουμε τις εντάσεις των τρόπων δόνησης των μικτών κρυστάλλων $\text{In}_{1-\chi}\text{As}_{1-\chi}\text{Ga}_{\chi}\text{Sb}_{\chi}$ θα χρησιμοποιήσουμε τις τιμές των παραμέτρων $a_{\rho,\rho}, a_{\nu,\rho}, a'_{\rho,\rho}, a'_{\nu,\rho}$ [$\rho=1,2$] των δεσμών In-As και Ga-Sb αντίστοιχα που χρησιμοποιήσαμε στον υπολογισμό των εντάσεων των τρόπων δόνησης των ΥΔ InAs/GaSb. Επειδή δεν γνωρίζουμε από πειραματικά δεδομένα τις τιμές του εύρους και επιπλέον δεν μπορούμε να υπολογίσουμε το εύρος των τρόπων δόνησης με το Πρότυπο της Πολωσιμότητας των Δεσμών, θα χρησιμοποιήσουμε για όλους τους τρόπους $\Gamma=2 \text{ cm}^{-1}$.

Στα Σχήματα 54(a)-54(d) φαίνεται η μεταβολή των εντάσεων με την συγκέντρωση των τρόπων δόνησης που ανιχνεύονται στην γεωμετρία σκέδασης $z(x,y)z$. Οι κορυφές a κοντά στα 190 cm^{-1} οφείλονται στην σκέδαση από τους τρόπους που είναι παρόμοιοι με του InSb. Επειδή το πλήθος των δεσμών In-Sb είναι μεγαλύτερο στις δύο συγκεντρώσεις $\chi=34\%, 66\%$, η ένταση της κορυφής a είναι μεγαλύτερη σ' αυτές τις συγκεντρώσεις από την ένταση της ίδιας κορυφής στις συγκεντρώσεις $\chi=19\%, 81\%$. Στις συγκεντρώσεις $\chi=19\%, 34\%$, η κορυφή b οφείλεται στην σκέδαση από τον παρόμοιο με LO(Γ) του InAs [Σχήματα 54(a)-54(b)], ενώ στις συγκεντρώσεις $\chi=66\%, 81\%$ οφείλεται στην σκέδαση από τον παρόμοιο με LO(Γ) του GaSb [Σχήματα 54(c)-54(d)]. Αυτοί οι τρόποι δεν είναι εντοπισμένοι στο InAs ή στο GaSb, αλλά είναι εκτεταμένοι τρόποι InAsGaSb. Η κορυφή c οφείλεται σε σκέδαση από τρόπους παρόμοιους με GaAs και έχει ασθενική ένταση όταν στον μικτό κρύσταλλο είναι σε περίσσεια το InAs [Σχήμα 54(a)], ενώ έχει σημαντική ένταση όταν είναι σε περίσσεια το GaSb [Σχήματα 54(c)-54(d)], διότι οι συχνότητες των παρόμοιων με GaAs τρόπων [ομάδα 1, Σχήμα 49] βρίσκονται πιο κοντά στις συχνότητες των παρόμοιων με GaSb τρόπων. Για την συγκέντρωση $\chi=81\%$ το πρότυπο μετατόπισης των ατόμων στον τρόπο από τον οποίο προέρχεται η κορυφή c [Σχήμα 54(d)] φαίνεται στο Σχήμα 50(e). Οι κορυφές d οφείλονται στην σκέδαση από τους παρόμοιους με LO(Γ) τρόπους του GaAs και έχουν την μεγαλύτερη ένταση σε όλες τις συγκεντρώσεις.

Στα Σχήματα 55(a)-55(d) φαίνονται οι εντάσεις των κορυφών στις διατομές σκέδασης I_{xzxz} [συνεχείς γραμμές], I_{yzyz} [διακεκομμένες γραμμές]. Στις συγκεντρώσεις $\chi=19\%, 81\%$ οι εντάσεις των κυρίως εγκάρσιων τρόπων στις δύο διατομές I_{xzxz} και I_{yzyz} ουσιαστικά συμπίπτουν μεταξύ τους. Στις ενδιάμεσες συγκεντρώσεις $\chi=34\%, 66\%$ οι εντάσεις των τρόπων στις δύο διατομές εμφανίζουν διαφορές λόγω της αύξησης της αταξίας στην κυψελίδα, η οποία έχει ως επακόλουθο την άρση της ισοδυναμίας των διευθύνσεων x και y [Σχήματα 55(b) 55(c)].

Οι κορυφές a [Σχήματα 55(a)-55(d)] οφείλονται σε σκέδαση από τους τρό-



ΣΧΗΜΑ 55. Ενταση της σκέδασης Raman απο τους τρόπους δόνησης του μικτού κρυστάλλου $\text{In}_{1-x}\text{As}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}_x$ [που προσεγγίσθηκε με κυβική κυψελίδα 64 ιοντων] για $x = 0.19, 0.34, 0.66, 0.81$. Οι συνεχείς γραμμές είναι η ενεργός διατομή σκέδασης lxzxz ενώ οι διακεκομμένες είναι η ενεργός διατομή lyzyz . Οι εντάσεις υπολογίσθηκαν με μια κατανομή ατόμων.

InAs, δεν είναι όμως ψευδοπεριορισμένοι, διότι η σύζευξη μεταξύ των δύο που είναι παρόμοιοι με του InSb. Οι εντάσεις αυτών των τρόπων είναι ασθενικές και έχουν πολλαπλασιασθεί επί 2 [όπως και στο Σχ. 54] Όπως και στην γεωμετρία σκέδασης $z(x,y)z$, οι εντάσεις των αυτών των κορυφών είναι μεγαλύτερες στις δύο ενδιάμεσες συγκεντρώσεις $\chi=34\%$ και 66% λόγω του αυξημένου πλήθους των δεσμών InSb. Επειδή οι τρόποι του InSb είναι μικτοί, οι εντάσεις των τρόπων στις διατομές I_{xzxz}, I_{yzyz} και $z(x,y)z$ σχεδόν συμπίπτουν. Οι κορυφές b οφείλονται στην σκέδαση από τους παρόμοιους με $TO(\Gamma)$ τρόπους του InAs όταν αυτό το υλικό βρίσκεται σε πλεόνασμα στον μικτό κρύσταλλο, ενώ όταν πλεονάζει το GaSb οφείλονται στην σκέδαση από τους παρόμοιους με $TO(\Gamma)$ του GaSb. Επειδή οι συχνότητες των $LO(\Gamma)$ τρόπων δόνησης των καθαρών κρυστάλλων InAs και GaSb πρακτικώς έχουν την ίδια τιμή [226.2 cm^{-1} και 225 cm^{-1} αντίστοιχα] οι συχνότητες στις οποίες εμφανίζονται οι κορυφές b , διαφέρουν μεταξύ τους το πολύ μέχρι 5 cm^{-1} . Οι κορυφές b εμφανίζονται με μεγάλη ένταση στην μικρότερη και μεγαλύτερη συγκέντρωση, ενώ στις δύο ενδιάμεσες συγκεντρώσεις $\chi=34\%$ και 66% η έντασή τους μειώνεται διότι μειώνεται το πλήθος των δεσμών InAs και GaSb αντίστοιχα.

Η κορυφή c στην συγκέντρωση $\chi=34\%$ [Σχήμα 55(b)] οφείλεται στην σκέδαση από τις μετατοπίσεις των ατόμων κατά την διεύθυνση y στον παρόμοιο με $LO(\Gamma)$ τρόπο του InAs. Η ίδια κορυφή στην συγκέντρωση $\chi=66\%$ οφείλεται σε σκέδαση από τρόπους παρόμοιους με τους τρόπους του GaAs. Ο κυρίως εγκάρσιος τρόπος στα 237.5 cm^{-1} συνεισφέρει πάνω από το 53% της έντασης στον σχηματισμό της κορυφής c [Σχήμα 55(c)]. Οι κορυφές d οφείλονται στην σκέδαση από τους παρόμοιους με $TO(\Gamma)$ τρόπους του GaAs. Οι εντάσεις πάνω από τα 238 cm^{-1} , όπως και στο Σχήμα 54, έχουν πολλαπλασιασθεί επί $1/2$.

Από τα φάσματα σκέδασης Raman των τρόπων δόνησης συμπεραίνουμε ότι ο μικτός κρύσταλλος $In_{1-\chi}As_{1-\chi}Ga_{\chi}Sb_{\chi}$ εμφανίζει συμπεριφορά τριών τρόπων δόνησης. Επιπλέον, εμφανίζονται και άλλες ασθενέστερες κορυφές, λόγω της συνύπαρξης τεσσάρων διαφορετικών δεσμών και της αταξίας του κρυστάλλου. Οι ισχυρότερες από αυτές τις κορυφές οφείλονται στην σκέδαση από κυρίως διαμήκεις τρόπους παρόμοιους με του GaAs και εμφανίζονται μεταξύ των παρόμοιων με $LO(\Gamma)$ του GaSb και GaAs στην γεωμετρία σκέδασης $z(x,y)z$ [κορυφές c , Σχήματα 54(c), 54(d)].

Γ) ΥΠΕΡΔΟΜΕΣ ΚΑΙ ΜΙΚΤΟΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ InAsGaSb: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.

Οι τρόποι δόνησης των ΥΔ $(\text{InAs})_m/(\text{GaSb})_n$ με ορθορομβική συμμετρία είναι αμιγώς εγκάρσιοι ή διαμήκεις. Στους μικτούς κρυστάλλους $\text{In}_{1-x}\text{As}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}_x$ οι τρόποι δόνησης δεν είναι αμιγώς εγκάρσιοι ή διαμήκεις ανεξάρτητα αν στις μεγάλες συγκεντρώσεις InAs [GaSb] εμφανίζονται σαφώς εγκάρσιοι ή διαμήκεις τρόποι παρόμοιοι με LO(Γ) και TO(Γ) του InAs [GaSb].

Με σταδιακή την αύξηση του πάχους των στρώσεων των δύο υλικών της ΥΔ εμφανίζονται με σαφήνεια οι τρόποι δόνησης που είναι παρόμοιοι με LO(Γ) του InAs και GaSb οι συχνότητες των οποίων τείνουν σταδιακά προς τις συχνότητες των αντίστοιχων καθαρών κρυστάλλων InAs και GaSb. Επιπλέον, ο τρόπος που είναι παρόμοιος με τον τρόπο LO(Γ) του InAs και βρίσκεται έξω από την περιοχή επικάλυψης των διπλωμένων διαμήκων τρόπων των δύο υλικών, περιορίζεται πολύ καλά στην στρώση του InAs. Ο τρόπος που είναι παρόμοιος με τρόπο LO(Γ) του GaSb η συχνότητα του οποίου είναι το άνω όριο της ίδιας περιοχής επικάλυψης είναι ψευδοπεριορισμένος στην στρώση του GaSb για $n > 7$. Με την αύξηση του πάχους των στρώσεων γίνεται σαφής ο εντοπισμός των ενδοεπιφανειακών τρόπων δόνησης, των οποίων οι συχνότητες είναι σχεδόν ανεξάρτητες από το πλήθος των στρώσεων της ΥΔ. Στις περιοχές επικάλυψης όπου υπάρχει πυκνό φάσμα τρόπων δόνησης ενός από τα δύο υλικά [InAs ή GaSb], οι τρόποι της ΥΔ εμφανίζουν προτίμηση εντοπισμού κατά το μάλλον ή ήττον στην αντίστοιχη στρώση.

Με την σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης στον μικτό κρύσταλλο χάνεται σταδιακά η σαφήνεια των παρόμοιων με LO(Γ) και TO(Γ) τρόπων του υλικού που βρίσκεται αρχικά σε περίσσεια διότι μειώνονται οι συχνότητες αυτών των τρόπων και πέφτουν μέσα στην οπτική περιοχή επικάλυψης των δύο υλικών ενώ ταυτόχρονα αυξάνονται οι συνιστώσες μετατόπισης των ατόμων κατά τις διευθύνσεις x, y και z αντίστοιχα. Στις ενδιάμεσες συγκεντρώσεις, στην οπτική περιοχή, οι κυρίως εγκάρσιοι ή διαμήκεις τρόποι είναι εκτεταμένοι τρόποι InAsGaSb και κινούνται περισσότερο τα άτομα του υλικού που βρίσκεται σε περίσσεια. Εντοπισμένοι τρόποι σε ένα από τα δύο υλικά, InAs ή GaSb, εμφανίζονται στις μεγάλες συγκεντρώσεις μόνο στην οπτική περιοχή επικάλυψης και ειδικότερα εκεί όπου υπάρχει πυκνό φάσμα τρόπων του υλικού που βρίσκεται σε περίσσεια. Στην ακουστική περιοχή δεν εμφανίζεται εντοπισμός και το ποσοστό μετατόπισης των ατόμων στους τρόπους δόνησης είναι σχεδόν ανάλογο με την συγκέντρωσή τους στον μικτό κρύσταλλο.

Στις ΥΔ InAs/GaSb εμφανίζονται ένας διαμήκης και δύο εγκάρσιοι ενδοεπι-

φανειακοί τρόποι GaAs με συχνότητες πάνω από την οπτική περιοχή επικάλυψης των τρόπων δόνησης των κρυστάλλων InAs και GaSb, λόγω της μικρής ανηγμένης μάζας του δεσμού Ga-As. Στο χάσμα συχνοτήτων μεταξύ των διπλωμένων οπτικών και ακουστικών συχνοτήτων των καθαρών κρυστάλλων InAs και GaSb εμφανίζονται δύο ενδοεπιφανειακοί τρόποι InSb, ένας διαμήκης και ένας εγκάρσιος B_2 τρόπος ενώ δεν εμφανίζεται εγκάρσιος ενδοεπιφανειακός τρόπος InSb με μετατοπίσεις των ατόμων παράλληλα με την διεύθυνση x . Η συχνότητα αυτού του τρόπου πρέπει να είναι μικρότερη από την συχνότητα του αντίστοιχου B_2 και άρα μετατοπίζεται μέσα στην ακουστική περιοχή συχνοτήτων των καθαρών κρυστάλλων InAs και GaSb. Η ανισοτροπία της ΥΔ οφείλεται στο γεγονός ότι οι δεσμοί In-Sb και Ga-As βρίσκονται πάνω στο επίπεδο yz , [Οι διευθύνσεις x και y αναφέρονται στο σύστημα συντεταγμένων της κυψελίδας της ΥΔ].

Στους μικτούς κρυστάλλους $In_{1-x}As_{1-x}Ga_xSb_x$ εμφανίζονται τρόποι παρόμοιοι με του InSb και GaAs με συχνότητες στο χάσμα των ακουστικών και οπτικών τρόπων δόνησης των δύο καθαρών κρυστάλλων InAs και GaSb και πάνω από την περιοχή επικάλυψης των οπτικών συχνοτήτων αντίστοιχα. Το πλήθος αυτών των τρόπων είναι ανάλογο του πλήθους των αντίστοιχων δεσμών στον μικτό κρύσταλλο.

Στα φάσματα σκέδασης Raman πρώτης τάξης των ΥΔ InAs/GaSb εμφανίζονται δύο ασθενικοί διαμήκεις ενδοεπιφανειακοί τρόποι InSb και GaAs στο χάσμα μεταξύ οπτικών και ακουστικών τρόπων δόνησης των κρυστάλλων InAs και GaSb και τρεις ισχυροί διαμήκεις τρόποι, ήτοι οι παρόμοιοι με $LO(\Gamma)$ του InAs και GaSb και ο υψηλότερος σε συχνότητα ενδοεπιφανειακός τρόπος του GaAs. Ισχυροί σε ένταση είναι οι εγκάρσιοι τρόποι ανεξαρτήτως συμμετρίας που είναι παρόμοιοι με $TO(\Gamma)$ των κρυστάλλων InAs και GaSb και οι υψηλότεροι σε συχνότητα ενδοεπιφανειακοί τρόποι GaAs. Ο ενδοεπιφανειακός εγκάρσιος συμμετρίας B_2 τρόπος του InSb εμφανίζεται με μικρή ένταση. Επειδή οι συχνότητες των παρόμοιων με $TO(\Gamma)$ τρόπων του InAs και GaSb σχεδόν συμπίπτουν, οι εντάσεις των αντίστοιχων τρόπων συγχωνεύονται σε μία κορυφή με αποτέλεσμα να εμφανίζονται τρεις ισχυροί οπτικοί εγκάρσιοι B_2 τρόποι. Για τον ίδιο λόγο οι εντάσεις των οπτικών εγκάρσιων B_1 τρόπων του InAs του Ga-Sb και του ενδοεπιφανειακού τρόπου του GaAs συγχωνεύονται σε μία κορυφή ισχυρή σε ένταση.

Στα φάσματα σκέδασης Raman των μικτών κρυστάλλων $In_{1-x}As_{1-x}Ga_xSb_x$, εμφανίζονται τρεις ισχυρές κορυφές που οφείλονται σε σκέδαση από παρόμοιους με $LO(\Gamma)$ ή $TO(\Gamma)$ τρόπους δόνησης του GaAs, εκτεταμένους τρόπους InAsGaSb και τρόπους παρόμοιους με του InSb. Επιπλέον, τόσο στην ενεργό διατομή σκέδασης των διαμήκων όσο και στην διατομή σκέδασης των εγκάρσιων τρόπων εμ-

φανίζονται κορυφές με σημαντική ένταση οι οποίες προέρχονται από την σκέ-
δαση τρόπων κυρίως παρόμοιων με του GaAs. Η ένταση αυτών των κορυφών είναι
πάντοτε μικρότερη από την ένταση των υψηλότερων σε συχνότητα κυρίως δια-
μήκων η εγκάρσιων τρόπων των παρόμοιων με GaAs στον μίκτο κρύσταλλο In_{1-x}
 $As_{1-x}Ga_xSb_x$.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ V

- 5.1) L.L.Chang and L.Esaki, Surf. Sci. 98,70 (1980)
- 5.2) E.E.Mendez, L.L.Chang, C.A.Chang, F.Alexander, L.Esaki, Surf. Sci. 142,
215 (1984).
- 5.3) G.Bastard, E.E.Mendez, L.L.Chang, L.Esaki, J. Vac. Sci. Technol. 21,531
(1982).
- 5.4) A.Fasolino, E.Molinari, J.C.Maan, Phys. Rev. B33,8889 (1986).
- 5.5) D.L.Rousseau, R.P.Bauman, S.P.S.Porto, J. Raman Spectr. 10,253 (1981)
- 5.6) A.Fasolino, E.Molinari, J.C.Maan, Phys. Rev. B39,3923 (1989).
- 5.7) G.Kanellis, D.Berdekas, in *Proc. NATO A.R.W. 'Light Scattering in
Semiconductor Structures and Superlattices'*, March 1990, Quebec, Ca
nada.
- 5.8) C.Pickering, J. Electron. Mater. 15,51 (1986).

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η θεώρηση ότι οι μικτοί κρύσταλλοι μπορούν να περιγραφούν με μεγάλη στοιχειώδη κυψελίδα φαίνεται ότι μπορεί να οδηγήσει σε αρκετά συμπεράσματα σχετικά με την δυναμική συμπεριφορά αυτών των συστημάτων. Τα κύρια χαρακτηριστικά των μικτών κρυστάλλων γίνονται εμφανή με την χρήση κυψελίδας όχι μεγάλων διαστάσεων λόγω της τυχαίας κατανομής ατόμων διαφορετικού είδους. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα πειραματικά δεδομένα είναι αρκετά ικανοποιητική και από ποσοτική άποψη, αν ληφθεί υπόψη η προσέγγιση στις τιμές των αλληλεπιδράσεων των ιόντων.

Η περιγραφή των μικτών κρυστάλλων με στοιχειώδη κυψελίδα σημαντικά μεγαλύτερων διαστάσεων είναι μέχρι σήμερα έξω από τις δυνατότητες των διαθέσιμων ηλεκτρονικών υπολογιστών. Η χρήση στοιχειώδους κυψελίδας μεγαλύτερων διαστάσεων είναι δυνατόν να οδηγήσει σε αποτελέσματα που οφείλονται στην ύπαρξη περιοχών με τάξη ή περιοχών μιάς από της συνιστώσες ενώσεις, κυρίως όμως αναμένεται βελτίωση στον υπολογισμό της ενεργού διατομής Raman στις διάφορες περιοχές συχνότητων λόγω της πυκνότερης κατανομής των τρόπων δόνησης στις περιοχές αυτές.

Οι μικτοί κρύσταλλοι $Al_xGa_{1-x}As$ παρουσιάζουν συμπεριφορά 'δύο τρόπων' όπως είναι γνωστό από τα πειραματικά δεδομένα, λόγω της μεγάλης διαφοράς συχνότητας των περιοχών συχνότητας των οπτικών τρόπων δόνησης GaAs και AlAs. Οι 'δύο τρόποι' είναι οι παρόμοιοι με LO(Γ) ή αντίστοιχα TO(Γ) των καθαρών κρυστάλλων GaAs και AlAs. Παρά το γεγονός ότι στους μικτούς κρυστάλλους οι τρόποι δόνησης δεν είναι αμιγώς εγκάρσιοι ή διαμήκεις, λόγω έλλειψης συμμετρίας, σε όλες τις ενδιάμεσες συγκεντρώσεις εμφανίζονται τρόποι στους οποίους οι μετατοπίσεις των ατόμων παράλληλα ή κάθετα με το διάνυσμα κύματος μοιάζουν με τις μετατοπίσεις των ατόμων στους LO(Γ) και TO(Γ) τρόπους των αντίστοιχων καθαρών συνιστωσών ενώσεων. Μόνο στις οριακές συγκεντρώσεις, ο χαρακτήρας των τρόπων του υλικού σε περίσσεια είναι σαφής και δεν φαίνεται να επηρεάζεται αισθητά από την πρόσμιξη. Στις συγκεντρώσεις αυτές εμφανίζονται τοπικοί τρόποι δόνησης ή τρόποι δόνησης χάσματος, οφειλόμενοι στην πρόσμιξη.

Αντίθετα στις ΥΔ $(GaAs)_m/(AlAs)_n$, λόγω της υψηλότερης συμμετρίας σε ορισμένες διευθύνσεις του διανύσματος κύματος, εμφανίζονται αμιγώς εγκάρσιοι και διαμήκεις τρόποι, αντίστοιχοι των τρόπων δόνησης των καθαρών ενώσεων. Η διαφορά συχνότητων των οπτικών τρόπων των δύο ενώσεων, έχει επίσης σαν συνέπεια στις ΥΔ, τον εντοπισμό των τρόπων δόνησης που προέρχονται από

αυτές τις περιοχές συχνοτήτων, στις αντίστοιχες στρώσεις της ΥΔ. Στην περίπτωση των μικτών κρυστάλλων $Al_xGa_{1-x}As$ το κοινό πλέγμα των ανιόντων (As), μετέχει στις ταλαντώσεις που προέρχονται και από τις δύο ταινίες, αν και με μικρότερο πλάτος, και συμπαρασύρει τα τυχαία κατανεμημένα ιόντα και των δύο ειδών, έτσι ώστε να χάνεται ο εντοπισμένος χαρακτήρας των αντίστοιχων ταλαντώσεων.

Η συμπεριφορά των 'δύο τρόπων' εμφανίζεται και στα υπολογιζόμενα φάσματα Raman, τόσο των μικτών κρυστάλλων όσο και των ΥΔ του συστήματος GaAs/AlAs, συγχρόνως όμως εμφανίζονται επιπλέον κορυφές με μικρότερη ένταση, τόσο στην περιοχή οπτικών συχνοτήτων όσο και στην περιοχή ακουστικών συχνοτήτων των καθαρών ενώσεων, οι οποίες παρατηρούνται και πειραματικά. Ο υπολογισμός των φασμάτων Raman διευκρινίζει την προέλευση των κορυφών αυτών και προσδιορίζει τους τρόπους δόνησης που συνεισφέρουν στην ένταση των ισχυρών κορυφών των φασμάτων και προκαλούν την παρατηρούμενη ασυμμετρία των κορυφών αυτών. Η σύγκριση με πειραματικά φάσματα Raman από ΥΔ οδηγεί στον κατά προσέγγιση ποσοτικό προσδιορισμό της αταξίας στις ΥΔ αυτές.

Οι μικτοί κρύσταλλοι $In_{1-x}As_{1-x}Ga_xSb_x$ εμφανίζουν πειραματική συμπεριφορά 'τριών τρόπων'. Αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι οι αντίστοιχες ταινίες των οπτικών τρόπων δόνησης των ενώσεων InAs και GaSb εμφανίζονται στην ίδια περιοχή συχνοτήτων και μερικώς αλληλοεπικαλύπτονται, ενώ οι ταινίες των αντιστοιχών τρόπων δόνησης των ενώσεων InSb και GaAs εμφανίζονται σε περιοχές μικρότερων και μεγαλύτερων συχνοτήτων αντίστοιχα. Στους τρόπους δόνησης των μικτών κρυστάλλων της κοινής περιοχής συχνοτήτων συμμετέχουν όλα τα ιόντα του κρυστάλλου. Στις ΥΔ $(InAs)_m/(GaSb)_n$ ορισμένοι από τους τρόπους αυτούς εμφανίζονται ψευδοπεριορισμένοι στη μία στρώση υλικού ανάλογα με τη συχνότητά τους. Οι τρόποι δόνησης στις περιοχές συχνοτήτων του InSb και του GaAs στις ΥΔ, εμφανίζονται σαν ενδοεπιφανειακοί τρόποι δόνησης, ενώ στους μικτούς κρυστάλλους και σε οριακές συγκεντρώσεις, εμφανίζονται σαν τοπικοί τρόποι δόνησης (Ga-As) ή τρόποι δόνησης χάσματος (In-Sb). Θα πρέπει να τονισθεί ότι στις οριακές συγκεντρώσεις δεν εμφανίζονται τοπικοί τρόποι ή τρόποι δόνησης χάσματος της ένωσης (InAs ή GaSb) με μικρή συγκέντρωση, ακριβώς επειδή τέτοιοι τρόποι έχουν συχνότητες στην κοινή περιοχή συχνοτήτων των δύο ενώσεων και διαδίδονται σ'όλο τον κρύσταλλο.

Πειραματικά φάσματα Raman για μικτούς κρυστάλλους ή ΥΔ του συστήματος InAs/GaSb δεν υπάρχουν. Τα υπολογιζόμενα φάσματα Raman εμφανίζουν την αναμενόμενη συμπεριφορά 'τριών τρόπων', συγχρόνως όμως εμφανίζονται και ασθενέστερες κορυφές. Στα φάσματα των μικτών κρυστάλλων εμφανίζονται

πάντοτε δύο κορυφές που οφείλονται στις ταλαντώσεις των δεσμών Ga-As και In-Sb, ενώ στις ενδιάμεσες συχνότητες εμφανίζεται κυρίως μία κορυφή που οφείλεται σε ταλαντώσεις InAs και GaSb. Μια ασθενέστερη κορυφή, στην ίδια περιοχή συχνοτήτων, οφείλεται σε ταλαντώσεις κυρίως των δεσμών Ga-As. Σε υψηλές συγκεντρώσεις Ga-As η δεύτερη κορυφή γίνεται εντονότερη. Στην περιοχή των ακουστικών συχνοτήτων των καθαρών ενώσεων δεν εμφανίζεται καμιά κορυφή, στα φάσματα των μικτών κρυστάλλων. Στις ΥΔ του συστήματος, στην οπτική περιοχή συχνοτήτων, η συμπεριφορά των 'τριών τρόπων' είναι περισσότερο καθαρή σε δύο γεωμετρικές σκέδασης, ενώ εμφανίζονται ασθενείς κορυφές σε μικρότερες συχνότητες της οπτικής περιοχής, καθώς και σε συχνότητες των ακουστικών ταλαντώσεων των καθαρών ενώσεων. Τα υπολογισμένα φάσματα Raman μπορούν να αποτελέσουν έναν πολύ χρήσιμο οδηγό για κάθε πειραματική προσπάθεια ανίχνευσης των τρόπων δόνησης του συστήματος InAs/GaSb.