

Нормальные и “аномальные” изотопные сдвиги фононных частот в моно- и полиизотопных кристаллах германия

В. П. Глазков, А. С. Иванов*, И. Кулда*, В. И. Ожогин, В. А. Соменков¹⁾

Российский научный центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

* Институт Лауэ-Ланжевена, Гренобль, Франция

Поступила в редакцию 26 июня 2008 г.

После переработки 20 августа 2008 г.

С помощью неупругого рассеяния нейтронов изучены сдвиги фононных частот в моноизотопных кристаллах ^{70}Ge и ^{76}Ge и показано, что для всех ветвей имеют место нормальные сдвиги частот, обратно пропорциональных \sqrt{M} . В то же время ширина щели между акустическими и оптическими частотами в моноизотопных кристаллах оказалась существенно больше (\sim на 2 мэВ в направлении [111]), чем в естественных полиизотопных кристаллах, содержащих “изотопные дефекты”. При таком сопоставлении имеют место “аномальные” сдвиги фононных частот, то есть более тяжелая масса колеблется с большей частотой, а более легкая – с меньшей. Эффект находится в качественном согласии с давними теоретическими расчетами влияния массовых дефектов на фононные спектры двухатомных решеток.

PACS: 61.72.uf, 62.30.+d, 63.20.-e, 63.20.D-

Влияние изотопного состава на структуру, колебательные и другие свойства кристаллов вызывает интерес уже длительное время. В случае легких изотопов с большой относительной разницей масс изотопные эффекты велики, и их легко фиксировать [1, 2]. Оказалось [3], что они могут быть большими и в случае более тяжелых элементов (в манганитах, содержащих изотопы ^{16}O и ^{18}O), хотя природа таких гигантских эффектов не вполне ясна. Особый интерес представляет изучение изотопных эффектов в полупроводниках Ge и Si, свойства которых, в частности теплопроводность [4], существенным образом зависят от изотопного состава.

Исследование кривых дисперсии фононов в химически чистом Ge с различным изотопным составом было проведено в работе [5] на светосильном нейтронном спектрометре 2E в LLB (Сакле). В этой работе было показано, что для **оптических** фононов в Ge имеют место нормальная ($\omega \propto M^{-1/2}$) зависимость их частот от массы M изотопа и небольшой сдвиг, обусловленный изотопным беспорядком. В то же время для **акустических** ветвей была обнаружена аномальная зависимость частоты от массы, которую авторы связывали с систематической ошибкой неизвестной природы. Несколько позже было проведено исследование плотности фононных состояний $g(\omega)$ (рис.1) поликристаллических образцов ^{70}Ge (99%) и ^{76}Ge (84%) методом некогерентного рассеяния нейтронов на установке ДН-12 в ЛНФ (ОИЯИ)

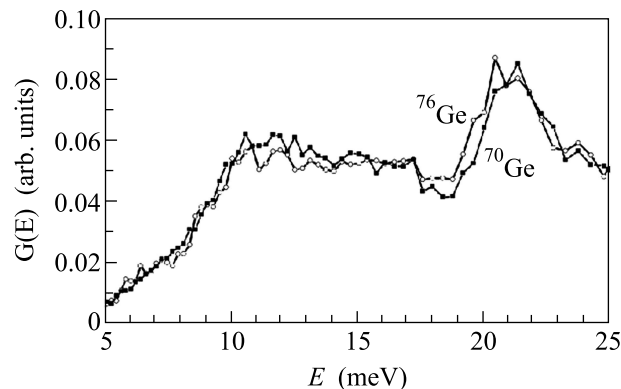


Рис.1. Экспериментальные данные для плотности состояний $G(E)$ поликристаллов ^{70}Ge (99%) и ^{76}Ge (84%) – из [5]

[6]. Из данных по $g(\omega)$ следовало, что в то время как частоты оптических фононов подчинялись нормальной (корневой) зависимости от массы изотопа, для акустических фононов экспериментальная плотность состояний была практически одинаковой для двух изотопов, и после введения массовой поправки возникал аномальный сдвиг, зависящий от энергии и означающий, что более тяжелая масса колеблется с большей частотой. Поскольку эффект наблюдался и для $\omega(q)$ и для $g(\omega)$ в экспериментах, выполненных разными методами с разными возможными систематическими ошибками, казалось целесообразным выяснить его природу. В связи с этим данная работа посвящена изучению массовых сдвигов фононных частот в Ge и возможного влияния изотопных дефектов на фононные частоты.

¹⁾e-mail: somenkov@issph.kiae.ru

В качестве образцов использовали диски диаметром 16 и 22 мм, толщиной 11 мм, вырезанные из изотопически чистых (с содержанием изотопа $\sim 99\%$) монокристаллов ^{70}Ge и ^{74}Ge высокой степени совершенства и одинаковой ориентации, выращенных из изотопов, полученных в РНЦ КИ. Эксперименты проводили на спектрометре IN-8 в институте Лауэ-Ланжевена, используя стандартную процедуру измерений и обработки. Измерениями в эквивалентных точках обратной решетки при различных значениях нейтронных импульсов было установлено, что погрешность определения энергии фононов не более 0.1 мэВ. Были измерены все акустические и часть оптических ветвей в основных кристаллических направлениях решетки. Результаты измерений показали (таблица, рис.2), что при сопоставлении данных

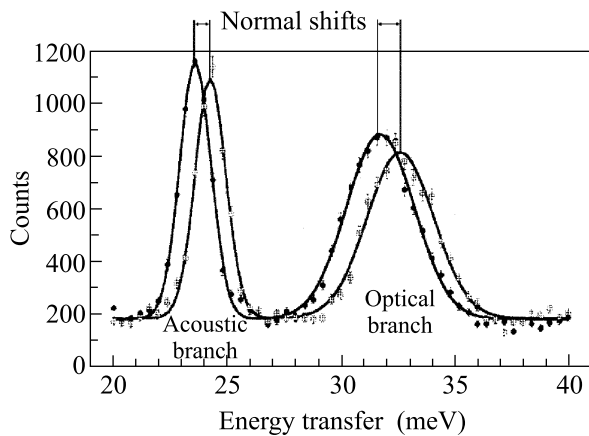


Рис.2. Интенсивность рассеянных нейтронов (в произвольных единицах) и нормальные сдвиги, то есть $\Delta\omega = (-1/2)M^{-3/2}\Delta M$, акустических и оптических фононных частот в монокристаллах ^{70}Ge (\square) и ^{74}Ge (\bullet) на границе зоны. Переданный импульс $Q = (2.4, 2.4, -2.4)$, отношения частот $\omega_{\text{ак}}(^{70}\text{Ge})/\omega_{\text{ак}}(^{74}\text{Ge}) = 1.02799$, $\omega_{\text{опт}}(^{70}\text{Ge})/\omega_{\text{опт}}(^{74}\text{Ge}) = 1.02780$ (близки к $\sqrt{74/70} = 1.02817$)

для изотопически чистых кристаллов ^{70}Ge и ^{74}Ge в пределах ошибки эксперимента имеет место нормальный корневой изотопный сдвиг как акустических, так и оптических фононных частот для всех направлений решетки и никаких аномальных сдвигов не обнаружено. Правда, отношения частот для низкоэнергетических акустических ветвей слегка возрастают с увеличением квазиимпульса фононов, однако это возрастание не выходит за пределы ошибки эксперимента, так что среднее отношение частот для данной ветви находится в хорошем согласии с корневой изотопной поправкой.

Массовые сдвиги частот для акустических и оптических ветвей монокристаллов ^{70}Ge и ^{74}Ge

Направление	IN-8	
	Среднее отношение частот $\left\langle \frac{\omega_{70}}{\omega_{74}} \right\rangle = \sqrt{\frac{74}{70}} = 1.028$	
	акустические	оптические
[111]	1.035	1.030
[110]	1.027	1.032
[100]	1.031	1.0316
Среднее по всем ветвям	1.031	1.031
Погрешность $\delta\omega \leq 0.05 - 0.1$ мэВ		

Совсем иная ситуация возникает при сопоставлении фононных спектров монокристаллов с данными для кристаллов, содержащих изотопные дефекты, в частности, для естественной смеси изотопов. Особенно показательны результаты для направлений [111] – рис.3. Из этого рисунка видно, что

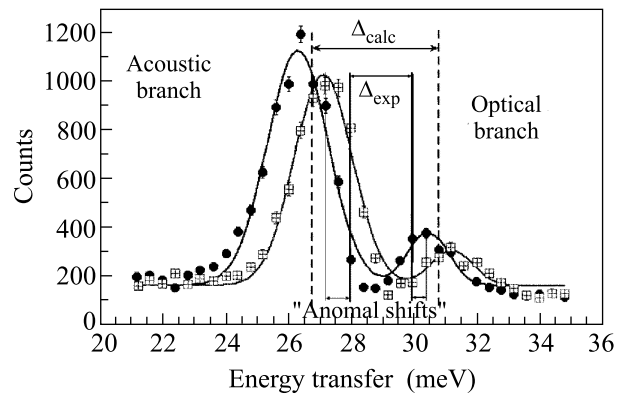


Рис.3. Интенсивность рассеяния нейтронов (в произвольных единицах) для монокристаллов ^{70}Ge (\square) и ^{74}Ge (\bullet). Переданный импульс $Q = (2.5, 2.5, -2.5)$. Штриховые вертикальные линии указывают положения частот акустических и оптических фононов на границах зон для Ge_{nat} ($M = 72.6$), ожидавшиеся из этих данных. Сплошные вертикали – то же для Ge_{nat} из экспериментальных данных [6]. Разница между расчетным Δ_{calc} и экспериментальным Δ_{exp} значениями ширины щели между акустическими и оптическими частотами в естественном (полиизотопном) Ge_{nat} составляет ≈ 2 мэВ. Сравнение положений жирных вертикалей (для $M = 72.6$) с положениями тонких вертикалей ($M = 70$ для акустической ветви и $M = 74$ для оптической) показывает, что в полиизотопном кристалле “масса” 72.6 колеблется с большей частотой, чем масса 70 для акустической ветви и с меньшей частотой, чем масса 74 для оптической. Это мы и называем “аномальными сдвигами”

ширина щели между оптическими и акустическими колебаниями для моноизотопных кристаллов германия существенно (на 40%) больше, чем для естественной смеси изотопов. Данные для естественной смеси изотопов были повторены во многих работах [7] и дали хорошо совпадающие результаты, причем ширина щели оказалась слабо зависящей от температуры. Эффект имеет место и при отходе от границы зоны, хотя и уменьшается.

Теоретический анализ влияния изотопных дефектов на фононные спектры двухатомных кристаллов, к которым относятся кристаллы Ge, был проведен довольно давно аналитическими методами с использованием упрощенных моделей [8]. Согласно [8], при наличии одиночного изотопного дефекта возникают дополнительные частоты выше края зоны акустических колебаний, а также ниже нижнего и выше верхнего края зоны оптических колебаний (рис.4а).

При большом количестве дефектов дополнительные

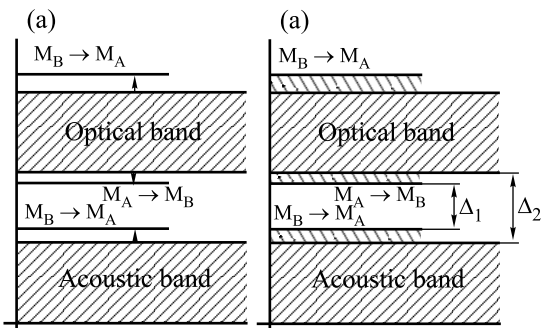


Рис.4. Дефектные изотопные моды в двухатомных решетках [8]: (а) одиночный “массовый” (в том числе изотопный) дефект ($c \ll 1$) – локализованные моды; (б) много “массовых” дефектов ($c \sim 1/2$) – полосы. Δ_1, Δ_2 – ширина щели между акустической и оптической модами в поли- и моноизотопных кристаллах. ($\Delta_1 < \Delta_2, M_A < M_B$)

уровни должны превращаться в полосы (рис.4б), что должно приводить к расширению как оптической, так и акустической зон и, соответственно, к уменьшению щели между оптическими и акустическими колебаниями в полном качественном согласии с наблюдаемыми нами эффектами.

Из полученных данных следует, что нормальные массовые сдвиги имеют место, строго говоря, только

для моноизотопных кристаллов, а в остальных случаях (то есть для подавляющего большинства кристаллов) необходимо принимать во внимание наличие массовых (изотопных) дефектов и их влияние на частоты фононов.

Наличие массовых дефектов необходимо принимать во внимание и при сопоставлении экспериментальных данных с теоретическими расчетами фононных частот. То же самое относится к сопоставлению между собой фононных частот разных кристаллов (например, Ge и Si), так как в этом случае среднеквадратичные дисперсии для массовых беспорядков в них могут быть разными. Наконец, наличие массовых беспорядков может проявляться и в свойствах, зависящих от величины щелей в фононных спектрах. Строго говоря, только моноизотопные совершенные кристаллы можно считать реальной моделью идеальной кристаллической решетки, поскольку колебательная энергия кристаллов с массовыми дефектами отлична от таковой для моноизотопного кристалла.

Авторы признательны Н.Е. Беловой и А.А. Манушкину за помощь в проверке ориентации и совершенства изотопных кристаллов. Один из авторов (В.А.С.) благодарен ИЛЛ за предоставленную возможность проведения экспериментов на спектрометре IN-8.

1. V. A. Somenkov and S. Sh. Shilstein, *Fizika Nizkikh Temper.* **15**, 651 (1975) (in Russian).
2. V. A. Somenkov and S. Sh. Shilstein, *Progr. in Material Science* **24**, 267 (1979).
3. N. A. Babushkina et al., *Nature* **391**, 159 (1998).
4. V. I. Ozhogin et al., *Pis'ma v ZhETF* **63**, 463 (1996).
5. A. Göbel, D. T. Wang, M. Cardona et al., *Phys. Rev. B* **58**, 10510 (1998).
6. V. A. Somenkov, *XII Intern. Conf. on Selected Problems of Modern Physics*, Section II, Programme and Abstracts, Dubna, JINR, 2003, p. 127. V. P. Glazkov, D. P. Kozlenko, V. I. Ozhogin et al., 2002 (not published).
7. G. Nelin and G. Nilsson, *Phys. Rev. B* **10**, 612 (1974).
8. A. A. Maradudin, P. Mazur, E. W. Montroll, and G. H. Weiss, *Rev. of Modern Phys.* **30**, 175 (1958).