

## АНГАРМОНИЗМ КОРОТКОВОЛНОВЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ФОНОНОВ В КРЕМНИИ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В.В.Бражкин, С.Г.Ляпин<sup>+</sup>, И.А.Троян, Р.Н.Волошин, А.Г.Ляпин,  
Н.Н.Мельник\*

Институт физики высоких давлений РАН  
142092 Троицк, Московская обл., Россия

<sup>+</sup> Clarendon Laboratory, Physics Department, University of Oxford  
Oxford OX1 3PU, England

\* Физический институт РАН, 117924 Москва, Россия

Поступила в редакцию 13 июля 2000 г.

В кристаллическом Si проведено детальное исследование рамановских спектров 2-го порядка, соответствующих поперечным акустическим фононам, в температурном интервале 20 ÷ 620 °С. Обнаружено, что на границе зоны Бриллюэна наибольшее относительное смягчение и ангармонизм наблюдаются для TA(X)-моды. Экстраполяция частоты TA(X)-моды в область высоких температур указывает на то, что динамическая неустойчивость решетки Si должна наблюдаться при температурах порядка удвоенной температуры плавления. Установлено, что главный вклад в смягчение поперечных акустических фононов в кремнии дает собственный ангармонизм, не связанный с объемным расширением.

PACS: 63.20.Ry

1. С увеличением амплитуды колебаний атомов в кристалле возникает необходимость учета ангармонических членов в разложении потенциальной энергии кристалла по степеням отклонений атомов от равновесных положений, выходя за рамки хорошо известного гармонического приближения [1, 2]. Учет ангармонизма становится особенно важным, когда амплитуда колебаний атомов или определенных колебательных мод (мягких мод) становится сравнимой с межатомным расстоянием, например, в квантовых кристаллах, вблизи температуры плавления или при структурных фазовых переходах. Несмотря на значительные успехи в теоретическом описании сильно ангармонических кристаллов (см. работы [3–5] и ссылки в них), задача строгого учета ангармонизма в области фазового перехода, например при плавлении вещества или при приближении к точке неустойчивости кристаллической решетки, далека от разрешения. Следует отметить, что ряд работ указывает на взаимосвязь между плавлением, неустойчивостью решетки, вызываемой увеличением тепловых колебаний атомов, и ангармонизмом межатомного взаимодействия [4–7].

С экспериментальной точки зрения прямая информация об ангармонизме кристалла может быть получена из температурных зависимостей таких величин, как межатомные расстояния, упругие константы и фононные частоты в точках высокой симметрии. При рассмотрении колебательных мод простейший анализ ангармонизма основывается на известном термодинамическом соотношении [8]

$$\left(\frac{\partial \nu}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \nu}{\partial T}\right)_V - \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{\partial \nu}{\partial T}\right)_T, \quad (1)$$

в котором изменение частоты фононной моды с изменением температуры при постоянном давлении включает две части, которые соответствуют чисто ангармоническому вкладу в изменение частоты при постоянном объеме и квазигармоническому вкладу, связанному с тепловым расширением, где  $\alpha$  представляет коэффициент объемного расширения и  $\beta$  – изотермическая сжимаемость. Подобное разложение применялось ранее для ряда молекулярных и ионных кристаллов [9], причем оказалось, что главный вклад в смягчение фононов дает квазигармоническая часть, то есть тепловое расширение вещества.

В данной работе объектом исследования выбран кристаллический кремний, один из ярких представителей класса ковалентных тетраэдрических полупроводников. Интерес к динамике решетки тетраэдрических полупроводников обусловлен рядом их необычных свойств, таких как отрицательный коэффициент теплового расширения при низких температурах и отрицательные параметры Грюнайзена (соответственно отрицательные производные частот по давлению) для поперечных акустических фононов [9]. Известно также, что тетраэдрические полупроводники относятся к веществам с так называемым “аномальным” плавлением: при переходе кристалл – жидкость плотность вещества возрастает, что связано с более плотной упаковкой атомов в соответствующих расплавах по сравнению с кристаллами [10]. В отличие от большинства кристаллов температура плавления таких веществ уменьшается с изменением давления в соответствии с уравнением Клапейрона – Клаузиуса. Уместно отметить, что плавление большинства веществ (металлы, щелочно-галогидные кристаллы, инертные твердые газы) соответствует смягчению упругих констант и акустических фононных частот на 20 ÷ 50% [11 – 13], в то время как для тетраэдрических полупроводников смягчение упругих констант и частот оптических фононов при температуре плавления составляет всего 5 ÷ 10% [13].

Указанные выше необычные свойства тетраэдрических полупроводников несомненно связаны с ангармонизмом их межатомного взаимодействия и особенностями фононных спектров. В то же время для рассматриваемого случая детальная информация об ангармонизме различных фононных мод в широком интервале температур в значительной степени отсутствует. Для полупроводников, в том числе и тетраэдрических, имелись лишь единичные попытки сравнительного анализа разных вкладов в смягчение фононов [8, 14].

Для алмазоподобной решетки Si особый интерес, по-видимому, представляет ангармонизм коротковолновых поперечных акустических фононов на границе зоны Бриллюэна, так как именно с этими модами связана, например, неустойчивость алмазоподобных решеток под давлением [15]. Следует также отметить, что продольные акустические моды на границе зоны Бриллюэна в Si близки к продольным оптическим модам и лежат заметно выше по энергии, чем поперечные акустические [9]. Ранее предпринимались единичные попытки исследования температурных зависимостей фононных частот на границе зоны Бриллюэна в случае тетраэдрических полупроводников методом неупругого рассеяния нейтронов, например для Ge [8], и по сдвигу двухфононных линий в рамановских спектрах 2-го порядка Si [16]. Однако эти измерения позволили определить только температурные коэффициенты фононных частот. Для Si лишь для оптических фононов в центре зоны Бриллюэна проводились систематические измерения ангармонических эффектов [17]. Целью настоящей работы являлось подробное изучение ангармонизма поперечных акусти-

ческих фононов в Si при высоких температурах методом измерения рамановских спектров 2-го порядка.

2. Нагрев образца осуществлялся с помощью вакуумируемой минипечи с непрерывной откачкой и резистивным нагревом. Температура определялась по показаниям хромель-алюмелиевой термопары, расположенной вблизи образца, с точностью порядка  $\pm 1$  К. Спектры комбинационного рассеяния были получены в геометрии обратного рассеяния от поверхности монокристалла Si (001) с использованием тройного рамановского спектрометра Jobin-Yvon T64000 с охлаждаемым азотом многоканальным ПЗС детектором. Для возбуждения использовалась линия 488 нм  $Ag^+$ -лазера. Спектры измерялись в поляризациях  $Z(XX)\bar{Z}$  и  $Z(XY)\bar{Z}$  со спектральным разрешением  $0.5 \text{ см}^{-1}$ .

3. Рамановские спектры кремния представлены на рис.1. Спектры 2-го порядка отражают плотность фононных состояний. Расчеты с использованием выражений, связывающих плотность состояний и рамановские спектры [18], показали, что аномальные точки (см. рис.1 и таблицу) в спектре смещены по частоте от действительных положений, отвечающим пикам плотности состояний, не более чем на 0.5%. При нагреве наблюдается уменьшение всех фононных частот, при этом максимальный эффект (как с точки зрения амплитуды эффекта, так и по скорости нарастания отрицательной производной) наблюдается для поперечных акустических (ТА) фононов в точке X на границе зоны Бриллюэна (рис.2). Точность измерений спектров была достаточно высока, чтобы обнаружить значительную нелинейность температурных зависимостей частот, прежде всего для ТА(X) моды. При нагревании изменяются не только характерные частоты, но и форма спектров (рис.1b), что, по-видимому, свидетельствует об изменениях в плотности фононных состояний, связанных с ангармонизмом колебаний решетки [9].

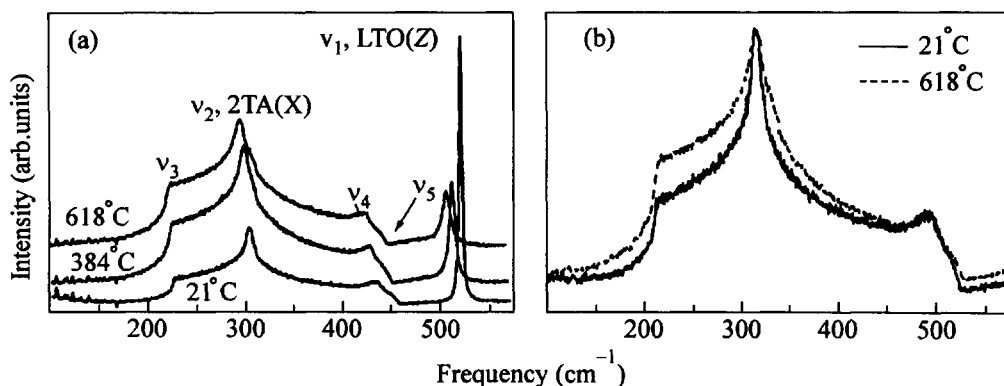


Рис.1. (а) Изменение с ростом температуры рамановских спектров 2-го порядка Si, отвечающих поперечным акустическим фононам, вместе с основной линией 1-го порядка, соответствующей оптической моде LTO(Z). Указаны характерные особенности, численный анализ которых и идентификация по данным [9, 19] представлены в таблице. Для удобства спектры сдвинуты по вертикали. (б) Изменение формы двухфононных спектров с ростом температуры. Спектры сдвинуты по оси частот и нормированы, чтобы совместить максимумы, соответствующие 2ТА(X) моде

Различные вклады в температурные коэффициенты некоторых фононных частот в Si, полученные в наших экспериментах в соответствии с уравнением (1), представлены в таблице. Квазигармонический вклад в температурные производные фононных частот в решетке Si составляет относительно малую долю – 5 ÷ 30%, причем для

акустических фононов квазигармонический вклад имеет противоположный знак, поскольку для тетраэдрических полупроводников акустические фононы под давлением ведут себя аномально – их частоты уменьшаются при сжатии [8, 9, 19, 21]. Таким образом, кристаллическая решетка Si демонстрирует сильно ангармоническое поведение при нагревании.

Температурные зависимости частот для оптической моды рамановского спектра 1-го порядка ( $\nu_1$ ) и характерных особенностей ( $\nu_2 - \nu_6$ ) двухфононных спектров, отмеченных на рис.1, а также значения температурных производных относительных значений этих частот и их разложение на ангармоническую и квазигармоническую части. Значения  $(\partial \ln \nu / \partial P)_T$  взяты из работ [9, 19], а величины  $\alpha$  и  $\beta$  из [20]

	$T$ (°C)	$\nu$ ( $\text{см}^{-1}$ ) $\pm 0.5$	$\left(\frac{\partial \ln \nu}{\partial T}\right)_P$ ( $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ )	$\left(\frac{\partial \ln \nu}{\partial T}\right)_V$ ( $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ )	$-\frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \nu}{\partial T}\right)_T$ ( $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ )
$\nu_1, \text{LTO}(Z)$	21	521.4	-4.28	-3.51	-0.77
	320	514.1	-5.04	-3.95	-1.09
	618	505.9	-5.79	-4.37	-1.42
$\nu_2, 2\text{TA}(X)$	21	303.4	-3.39	-4.71	1.32
	320	299.3	-5.71	-7.58	1.87
	618	293.4	-8.01	-10.46	2.45
$\nu_3, 2\text{TA}(L)$	21	228.4	-4.20	-4.86	0.66
	320	225.1	-4.98	-5.95	0.97
	618	221.5	-5.78	-7.04	1.26
$\nu_4, 2\text{TA}(W)$	21	436.2	-4.42	-4.54	0.12
	320	430.1	-4.86	-5.05	0.19
	618	423.7	-5.29	-5.52	0.23
$\nu_5, 2\text{A}(\Sigma, 2), 2\text{A}(L - K, 2)$	21	459.3	-2.87	-2.96	0.09
	320	454.0	-4.85	-4.98	0.13
	618	446.3	-6.74	-6.9	0.16

4. Полученные данные позволяют более детально рассмотреть неустойчивость решетки Si с ростом температуры и коснуться проблемы плавления в этой связи. Известно, что перегрев кристаллов на короткие времена выше равновесной температуры плавления возможен [22], однако ограничен линией потери устойчивости [11, 13], которая соответствует обращению в нуль определенных собственных частот колебаний решетки [1]. Однако при учете сильного ангармонизма колебаний решетки смягчение фононных мод, управляющих неустойчивостью решетки, происходит, по-видимому, не до нуля, а до конечных значений (порядка 40 ÷ 60% от начальной величины) [4–7], при этом в точке неустойчивости бесконечными становятся производные соответствующих частот (или упругих констант).

При обычном плавлении характерный ближний порядок сохраняется, и после разрушения дальнего порядка при плавлении структура жидкости становится устойчива по отношению к смягчению длинноволновых акустических фононов при дальнейшем возрастании температуры. Смена ближнего порядка в тетраэдрических полупроводниках при “аномальном” плавлении наводит на мысль о существенной роли коротковолновых фононов при распаде решетки тетраэдрических полупроводников и, в первую очередь, акустических фононов вблизи границы зоны Бриллюэна. Максимальное смягчение и ангармонизм при нагреве, наблюдаемые для  $\text{TA}(X)$ -моды, подтверждают данное предположение.

Экстраполяция частоты  $\text{TA}(X)$ -моды к температуре плавления при нормальном давлении ( $T_m = 1688 \text{ K}$ ) дает величину смягчения  $\Delta\nu/\nu \sim 0.11 \div 0.12$ , в то время как

для оптической моды в центре зоны Бриллюэна  $\Delta\nu/\nu \sim 0.07$ . Для условной температуры потери устойчивости, отвечающей условию  $\Delta\nu/\nu \sim 0.5$ , имеем  $T^* \sim 2T_m$ . Учитывая ангармонизм  $TA(X)$ -моды (рис.2) и то, что в точке неустойчивости кристалла зависимость  $\nu(T)$  имеет, по-видимому, бесконечную производную [4, 5, 7], можно

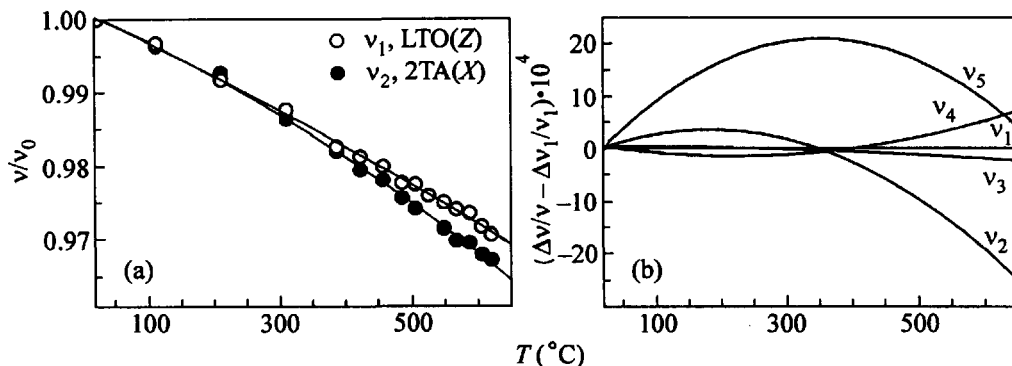


Рис.2. Температурные зависимости частот особенностей в спектрах Si, отмеченных на рис.1: (а) относительные изменения для  $LTO(Z)$  и  $2TA(X)$ -мод; (б) относительные изменения частот после вычитания кривой  $\Delta\nu_1/\nu_1(T)$ . Символы соответствуют экспериментальным точкам, линии – интерполяции

ожидать более сильного смягчения акустических фононов выше точки плавления и потерю динамической устойчивости решетки Si при еще более низких температурах.

Таким образом, для Si плавление и неустойчивость при нагревании соответствует смягчению коротковолновых акустических фононов. Сильный ангармонизм и аномальное смягчение акустических фононных ветвей на границе зоны Бриллюэна связаны с большим вкладом нецентральных сил в межатомное взаимодействие в тетраэдрических ковалентных кристаллах [9, 15].

Уместно провести определенную аналогию между аномальным плавлением и явлением твердофазной аморфизации. Твердофазная аморфизация (ТФА) кристаллов происходит при изменении давления при достаточно низких температурах и сопровождается изменением структуры ближнего порядка. Есть основания полагать, что ТФА также связана со смягчением коротковолновых акустических фононов [13, 15], причем вклад нецентральных сил также, по-видимому, имеет существенное значение для механизма ТФА [15].

Для более детального изучения ангармонизма фононов и механизма аномального плавления тетраэдрических полупроводников в дальнейшем необходимо провести прецизионные исследования фононных спектров соответствующих веществ вплоть до температуры плавления.

В заключение авторы хотели бы выразить благодарность С.М.Стишову и С.В.Поповой за плодотворные дискуссии. Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 98-02-16325).

1. M.Born and K.Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford University Press, Oxford, 1954.

2. A.A.Maradudin, E.W.Montroll, and G.H.Weiss, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, New York, Academic Press, 1963.
3. П.З.Зырянов, В.В.Кондратьев, И.Г.Кулеев, *Физ. Метал. и Металловед.* **35**, 233 (1973).
4. Н.М.Плакида, *ФТТ* **11**, 700 (1969).
5. N.M.Plakida and T.Siklós, *Phys. Stat. Sol.* **39**, 171 (1970).
6. Y.Ida, *Phys. Rev.* **187**, 951 (1969).
7. K.Ishizaki, P.Bolsaitis, and I.L.Spain, *Phys. Rev.* **B7**, 5412 (1973).
8. G.Nelin and G.Nilsson, *Phys. Rev.* **B10**, 612 (1974).
9. B.A.Weinstein and R.Zallen, in *Light Scattering in Solids*, Part IV, Eds. M.Cardona and G.Cuntherrodt, Berlin, Springer-Verlag, 1984.
10. С.М.Стишов, *УФН* **96**, 467 (1968).
11. А.Р.Убеллоде, *Расплавленное состояние вещества*, Москва, Металлургия, 1982 [A.R.Ubbelohde, *The Molten State of Matter*, John Wiley, 1978].
12. V.G.Vaks, S.P.Kravchuk, and A.V.Trefilov, *J. Phys* **F10**, 2105 (1980).
13. V.V.Brazhkin and A.G.Lyapin, *High Press. Res.* **15**, 9 (1996).
14. H.D.Hochheimer, M.L.Shand, J.E.Potts et al., *Phys. Rev.* **B14**, 4630 (1976).
15. A.G.Lyapin and V.V.Brazhkin, *Phys. Rev.* **B54**, 12036 (1996).
16. R.Tsu and J.G.Hernandez, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 1016 (1982).
17. M.Balkanski, R.F.Wallis, and E.Haro, *Phys. Rev.* **B28**, 1928 (1983).
18. G.A.N.Connell, *Phys. Stat. Sol.* **B69**, 9 (1975).
19. B.A.Weinstein and G.I.Piermarini, *Phys. Rev.* **B12**, 1172 (1972).
20. М.Е.Дриц, *Свойства элементов, справочник*, Москва, Металлургия, 1985.
21. S.Klotz, J.M.Besson, M.Braden et al., *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1313 (1997).
22. R.W.Cahn, *Nature* **323**, 668 (1986).