

Прямое наблюдение квантовых изотопических эффектов в изотопических чистых кристаллах германия методом рамановской спектроскопии

П. В. Энкович¹⁾, В. В. Бражкин, С. Г. Ляпин

Институт физики высоких давлений РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия

Поступила в редакцию 9 октября 2019 г.

После переработки 17 октября 2019 г.

Принята к публикации 17 октября 2019 г.

Проведены прецизионные исследования рамановского рассеяния изотопически чистыми монокристаллами германия ^{70}Ge и ^{74}Ge в диапазоне температур от 80 до 296 К. Обнаружено, что при температурах $T \leq 100$ К расхождение нормированных рамановских частот изотопов ^{70}Ge и ^{74}Ge соответствует $\sim 0.12 \text{ см}^{-1}$ при ошибке измерения $\pm 0.05 \text{ см}^{-1}$, что однозначно указывает на проявление квантовых изотопических эффектов.

DOI: 10.1134/S0370274X19220090

Введение. Различие в параметрах решетки и приведенных частотах фононных мод для двух химически идентичных кристаллов, образованных разными изотопами, является наибольшим при низких температурах и стремится к нулю при температурах существенно выше температуры Дебая. Данное различие обусловлено совместным проявлением нулевых колебаний и ангармонизмом потенциала взаимодействия атомов. Эффект влияния изотопического состава на постоянную решетки в кристаллах германия исследовался экспериментально в работах [1–5], а также теоретически в работах [6, 7], в том числе и при различных температурах. В первой экспериментальной работе [1] относительная разница параметров решетки $\Delta a/a_{\text{nat}}$ для монокристаллов германия ^{74}Ge и $^{\text{nat}}\text{Ge}$ составила $(-14.9 \pm 0.3) \times 10^{-6}$ при 78 К и $(-6.3 \pm 0.3) \times 10^{-6}$ при 300 К. Теоретические оценки, проведенные в этой же работе, дали близкие значения -12×10^{-6} при 0 К и -6×10^{-6} при 300 К. Последующие результаты измерений относительной разности параметра решетки для монокристаллов германия в работах [2, 3] дали более высокие значения. Так, в работе [2] относительная разница параметров решетки $\Delta a/a_{\text{nat}}$ для изотопов ^{76}Ge (86 % ^{76}Ge и 14 % ^{74}Ge) и $^{\text{nat}}\text{Ge}$ ($\bar{M} = 72.6$) составила -2.5×10^{-5} при 54 К и -1.1×10^{-5} при 300 К. В работе [4] относительная разность величины параметра решетки $\Delta a/a_{70} = (a_{(M)} - a_{70})/a_{70}$ в температурном диапазоне 8–10 К составила -1.77×10^{-5} – -3.27×10^{-5} и -4.49×10^{-5} для изотопов ^{73}Ge , ^{74}Ge и ^{76}Ge ,

соответственно. Следует отметить, что изотопический вклад в параметр кристаллической решетки для германия заметно меньше, чем соответствующие значения для алмаза и кремния.

Рамановская спектроскопия является чувствительным методом исследования изотопических эффектов. Однако выявление малых квантовых вкладов представляет определенные трудности, поскольку их необходимо выделить на фоне сильных классических изотопических сдвигов частот рамановских мод. Ранее метод рамановской спектроскопии был успешно нами применен для изучения квантовых изотопических эффектов в алмазе и кремнии [8, 9].

Для совершенных монокристаллов частоты колебаний могут быть определены с очень высокой точностью порядка ~ 0.01 %. Первые исследования рамановского рассеяния в германии проводились на образцах природного состава в работах [10, 11]. Позднее были изучены спектры рамановского рассеяния для чистых изотопов германия [12, 13]. В работе [12] изучались зависимости частот оптических фононов в центре зоны Бриллюэна и их полуширин от массы для изотопов германия ^{70}Ge и $^{\text{nat}}\text{Ge}$, в работе [13] похожее исследование проводилось для большего количества изотопов германия ^{70}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge , ^{76}Ge и $^{\text{nat}}\text{Ge}$. Данные исследования выявили интересную особенность, оказалось, что оптические фононы в центре зоны Бриллюэна в рамановских спектрах германия первого порядка имеют несимметричную форму линии. Несимметричность линии объясняется главным образом сильным поглощением лазерного излучения на малых длинах волн, которое

¹⁾e-mail: enkovich@hppi.troitsk.ru

происходит даже в изотопически чистых монокристаллах, и малой глубиной проникновения излучения в кристаллы германия. Также в рамановском спектре германия обнаружена дополнительная линия, связанная с колебанием, локализованным вблизи поверхности кристалла, которая меняет интенсивность при изменении длины волны возбуждающего излучения [14].

Несмотря на наличие у германия большого количества изотопов и, несмотря на отдельные работы по их изучению методом рамановской спектроскопии, в том числе и при низких температурах, систематических исследований квантового изотопического эффекта методом рамановского рассеяния для изотопически чистых монокристаллов ранее не проводилось. Среди исследований, направленных на изучение изотопических эффектов для монокристаллов германия при помощи рамановского рассеяния, следует отметить лишь работу [15]. В данной работе исследовалось рамановское рассеяние в изотопах германия ^{70}Ge , ^{72}Ge , ^{74}Ge и германии природного изотопического состава под давлением при комнатной температуре. Точность экспериментальных данных оказалась недостаточной для обнаружения квантовых эффектов в германии. Это в большей степени было связано не только с экспериментальными возможностями установки, но и с тем, что комнатная температура, при которой проводились измерения, сравнима с Дебаевской температурой для германия ($\theta_D = 373\text{ K}$). Вопрос о величине квантовых эффектов в германии и о возможности их прямого наблюдения методом рамановского рассеяния до сих пор оставался открытым.

Цель настоящей работы состояла в сравнительном изучении рамановских спектров для изотопически чистых монокристаллов германия ^{70}Ge и ^{74}Ge в широком температурном интервале от 80 до 296 К.

1. Описание эксперимента. В настоящей работе использовались монокристаллы германия ^{70}Ge (96.88 %) и ^{74}Ge (99.19 %), подробное описание которых приводится в работе [15]. Точный анализ изотопического состава [15] позволяет уточнить среднюю массу “условного” ^{70}Ge как $^{70.1}\text{Ge}$, а ^{74}Ge как $^{73.985}\text{Ge}$. В дальнейшем для удобства мы будем продолжать обозначать данные изотопы как ^{70}Ge и ^{74}Ge , но в расчетах изотопических эффектов будем учитывать реальную среднюю массу данных изотопов. Поскольку примесь посторонних изотопов для монокристаллов ^{70}Ge и ^{74}Ge не велика ($\sim 3.1\%$ и $\sim 0.8\%$, соответственно), то данные кристаллы можно считать изотопически чистыми, а эффектами изотопического беспорядка можно пренебречь. Для из-

мерений от монокристаллов откалывались небольшие кусочки, которые затем помещали на медный диск и фиксировали при помощи вакуумной смазки (см. вставку на рис. 1).

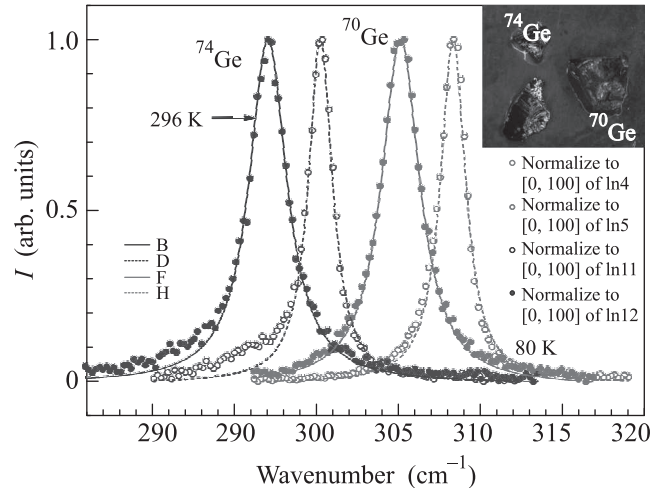


Рис. 1. (Цветной онлайн) Рамановские спектры германия ^{70}Ge и ^{74}Ge , измеренные при температурах 296 и 80 К. На вставке показаны монокристаллы германия ^{70}Ge и ^{74}Ge , используемые в эксперименте

Измерения зависимости спектров изотопов кремния от температуры в диапазоне 80–300 К были выполнены с использованием криосистемы Linkam THMS600, низкотемпературный столик которой был закреплен в микроскопе Olympus BX51WI. Микроскоп, оснащенный объективом 50 \times , обеспечивал фокусировку возбуждающего лазерного излучения на образце и сбор излучения рамановского рассеяния. По нашим оценкам ошибка измерения частоты рамановского рассеяния при комнатной температуре составляла около $\pm 0.1\text{ cm}^{-1}$, а при 80 К из-за сужения контура линии – $\pm 0.07\text{ cm}^{-1}$. За счет увеличения статистики (3 независимых серий измерений) погрешность измерения частоты можно оценить как 0.05 cm^{-1} . В качестве источника возбуждения использовался Ar^+ лазер с длиной волны 488 нм и мощностью 60 мВт. Мощность излучения лазера, доходящая до образцов, составляла менее 3 мВт, что не приводило к заметному нагреву образцов. Сигнал анализировался в геометрии обратного рассеяния с помощью тройного спектрометра Princeton Instruments TriVista 555 с охлаждаемым жидким азотом CCD детектором. Спектральная ширина щелей составляла около 0.6 cm^{-1} . Калибровка спектрального положения рамановских пиков осуществлялась по положению линий неоновой лампы.

2. Результаты и их обсуждение. Рамановские частоты для изотопов германия ^{70}Ge и ^{74}Ge при комнатной температуре принимают значения 305.2 и 297.1 см^{-1} , а при температуре 80 К – 308.3 и 300.2 см^{-1} , соответственно. На рисунке 1 представлены рамановские спектры монокристаллов германия ^{70}Ge и ^{74}Ge , измеренные при комнатной температуре и температуре 80 К . Пики линий рамановского рассеяния имеют форму кривых Лоренца с полушириной $2.7\text{--}2.8 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре и $1.8\text{--}1.9 \text{ см}^{-1}$ при “азотной” температуре.

На рисунке 2 приведена зависимость положения рамановской линии для монокристаллов германия от атомной массы изотопа при комнатной и низкой температурах.

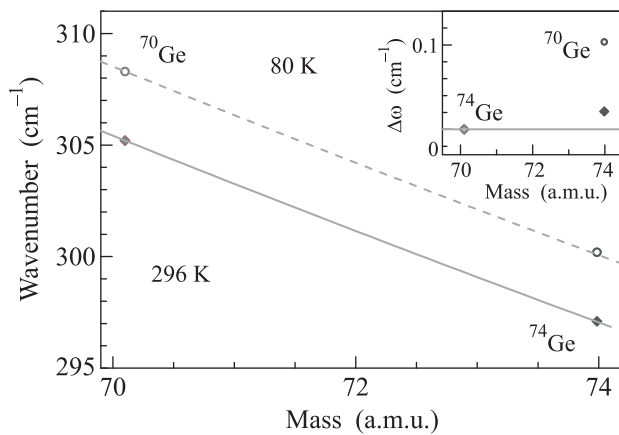


Рис. 2. (Цветной онлайн) Положение рамановской линии для изотопически чистых монокристаллов германия. Линиями показаны зависимости частоты от массы изотопов германия, полученных в рамках гармонического приближения ($\omega = \omega_0 \times \sqrt{70.1/M} \text{ см}^{-1}$) при комнатной и азотной температурах. На вставке показаны отклонения экспериментальных значений частоты изотопически чистого монокристалла германия ^{74}Ge от частоты, полученной в рамках гармонического приближения, с нормированием на частоту изотопа германия ^{70}Ge при комнатной и низкой температурах ($\Delta\omega = \omega - \omega_0 \times \sqrt{70.1/M}$). В классическом пределе эти отклонения должны быть равны нулю

Видно, что при температуре $T = 80 \text{ К}$ точка, соответствующая частоте изотопа ^{74}Ge смещена от линии, соответствующей “классическому” приближению.

Температурные зависимости для изотопически чистых монокристаллов германия представлены на рис. 3а. На данном рисунке объединены 3 серии экспериментальных данных, измеренных до температуры 80 К . Полученные данные были аппроксимированы выражениями, соответствующими ангармони-

ческому распаду оптических фононов для нормальных кристаллов без фазовых переходов. Мы использовали зависимости $\omega(T)$, определяемые вкладом в фонон-фононное рассеяние, описываемым как распад оптического фонона, соответствующего точке Γ зоны Бриллюэна, на два акустических фонона с противоположными импульсами и принадлежащими одной и той же ветви (модель Клеменса) [16]. Зависимость сдвига рамановской частоты от температуры при этом описывается выражением

$$\omega(T) = \omega_0 - A \cdot \frac{2}{e^{\hbar\omega_0/2k_B T} - 1},$$

где ω_0 – энергия фонона в точке Γ зоны Бриллюэна при $T = 0$; A – ангармонический коэффициент третьего порядка.

На рисунке 3б представлены приведенные нормированные кривые аппроксимации экспериментальных частот для изотопов германия ^{70}Ge и ^{74}Ge по модели Клеменса в зависимости от температуры (частота изотопа германия ^{74}Ge нормирована на квадратный корень из обратного отношения масс $\sqrt{M/70.1}$).

Из полученных данных видно, что расхождение кривых, которое соответствует квантовому вкладу, увеличивается по мере понижения температуры. При комнатной температуре отличие нормированных частот друг от друга очень мало, $\approx 0.02 \text{ см}^{-1}$, что не превышает ошибку измерения $\pm 0.05 \text{ см}^{-1}$, тогда как при низких температурах квантовый вклад в частоты колебаний фиксируется достаточно надежно: разница частоты изотопа ^{70}Ge и нормированной частоты изотопа ^{74}Ge превышает ошибку измерения и составляет 0.12 см^{-1} . Понижение температуры ниже $80\text{--}100 \text{ К}$ слабо влияет на величину квантовых эффектов в германии. Это же также ранее наблюдалось для квантового вклада для изотопов кремния [9].

Квантовые эффекты в германии, полученные из экспериментальных данных, удовлетворительно соотносятся с эффектами, предсказанными из теоретических расчетов. Оценки возможности наблюдения квантовых эффектов в германии можно провести в рамках простой Дебаевской модели. Объемное расширение, обусловленное квантовыми эффектами, для каждого из изотопов рассчитывалось по формуле: $\Delta V/V_0 = 9/8 * \gamma * (\theta_D/k_0 V_0)$, где температура Дебая θ_D , γ – постоянная Грюнайзена ≈ 1 , и $k_0 = -V_0(\partial P/\partial V)_T$ – модуль объемного сжатия. При вычислении величины $\Delta V/V_0$ для германия были взяты следующие табличные значения: $\theta_D^{\text{nat}} = 373 \text{ К}$, $k_0 = 77.2 \text{ ГПа}$, $V_0 = 13.64 \text{ см}^3/\text{моль}$. В результа-

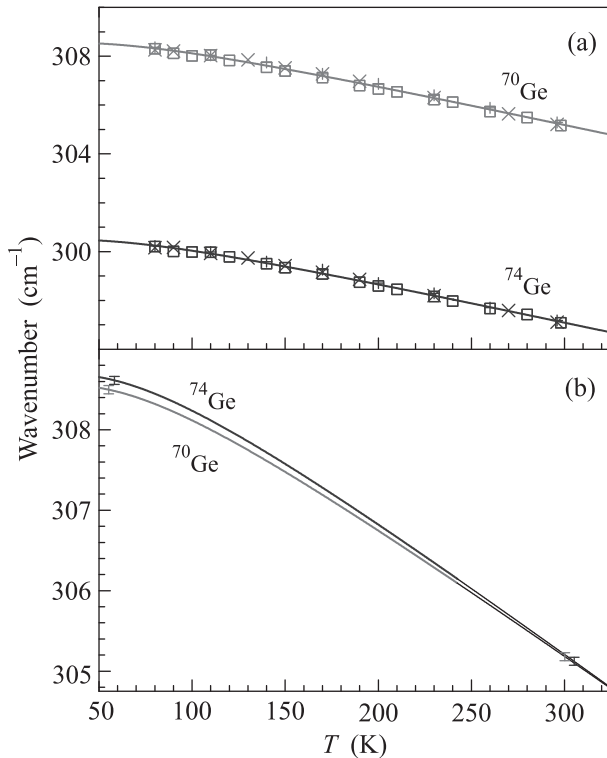


Рис. 3. (Цветной онлайн) (а) – Температурные зависимости рамановских частот изотопов германия ^{70}Ge , ^{74}Ge в диапазоне от 80 до 296 К. Сплошными линиями показаны аппроксимации по Клеменсу. Разными символами обозначены разные экспериментальные серии. (б) – Температурная зависимость рамановских частот изотопов германия ^{70}Ge и нормированная зависимость для изотопа ^{74}Ge (аппроксимация по модели Клеменса)

те теоретических оценок величины относительного изменения объема изотопов германия ^{70}Ge и ^{74}Ge , учитывая, что для изотопов $\theta_D^M \propto 1/\sqrt{M}$, имеем $\Delta V^{74-70}/V^{70} = -8.8 \times 10^{-5}$. Данные оценки неплохо соответствуют экспериментальным данным [4]. Исходя из корреляции между изотопическими эффектами для рамановской частоты и удельного объема в кремнии и алмазе, на основании наших оценок об объемном изотоп-эффекте в Ge, можно вычислить изотоп-эффект для частоты [17]. Оценка дает величину 0.13 см^{-1} , что замечательно согласуется с экспериментальными значениями.

Таким образом, измерения рамановских спектров в изотопах германия показывают, что квантовые изотопические эффекты (различие между нормированными частотами изотопов германия от соответствующих значений в классическом пределе) надежно фиксируются при низких температурах и качественно согласуются с теоретическими оценками. Установ-

лено, что квантовые изотопические эффекты сильно уменьшаются при повышении температуры.

Работа П. В. Энковича (измерения, обработка данных, написание статьи) выполнена при финансовой поддержке фондов Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 18-32-00693) и Российского научного фонда (грант # 19-12-00111), работа В. В. Бражкина (написание статьи, обработка данных) выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант # 19-12-00111), работа С. Г. Ляпина (измерения) при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 18-02-00183/19).

Авторы выражают благодарность С. М. Стишову за обсуждение работы и предоставление образцов.

1. R. C. Buschert, A. E. Merlini, S. Pace, S. Rodriguez, and M. H. Grimsditch, *Phys. Rev. B* **38**, 5219 (1988).
2. A. Kazimirov, J. Zegenhagen, and M. Cardona, *Science* **282**, 930 (1998).
3. E. Sozontov, L. X. Cao, A. Kazimirov, V. Kohn, M. Konuma, M. Cardona, and J. Zegenhagen, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5329 (2001).
4. M. Y. Hu, H. Sinn, A. Alatas, W. Sturhahn, E. E. Alp, H. C. Wille, Y. V. Shvyd'ko, J. P. Sutter, J. Bandaru, E. E. Haller, V. I. Ozhogin, S. Rodriguez, R. Colella, E. Kartheuser, and M. A. Villeret, *Phys. Rev. B* **67**, 113306 (2003).
5. J. Purans, N. D. Affy, G. Dalba, R. Grisenti, S. De Panflis, A. Kuzmin, V. I. Ozhogin, F. Rocca, A. Sanson, S. I. Tiutiunnikov, and P. Fornasini, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 055901 (2008).
6. P. Pavone and S. Baroni, *Solid State Commun.* **90**, 295 (1994).
7. J. C. Noya, C. P. Herrero, and R. Ramirez, *Phys. Rev. B* **56**, 237 (1997).
8. P. V. Enkovich, V. V. Brazhkin, S. G. Lyapin, H. Kanda, A. P. Novikov, and S. M. Stishov, *Phys. Rev. B* **93**, 014308 (2016).
9. P. V. Enkovich, V. V. Brazhkin, S. G. Lyapin, A. P. Novikov, A. V. Gusev, V. A. Gavva, M. F. Churbanov, and S. M. Stishov, *J. Phys. Commun.* **1**, 055005 (2017).
10. J. H. Parker, D. W. Feldman, and M. Ashkin, *Phys. Rev.* **155**, 712 (1967).
11. F. Cerdeira and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **5**, 1440 (1972).
12. H. D. Fuchs, C. H. Grein, C. Thomsen, M. Cardona, W. L. Hansen, E. E. Haller, and K. Itoh, *Phys. Rev. B* **43**, 4835 (1991).
13. J. M. Zhang, M. Gehler, A. Gobel, T. Ruf, M. Cardona, E. E. Haller, and K. Itoh, *Phys. Rev. B* **57**, 1348 (1998).

14. V. A. Gaisler, I. G. Neizvestnyi, M. P. Singukov, and A. B. Talochkin, *JETP Lett.* **45**, 441 (1987).
15. Ю. А. Тимофеев, Б. В. Виноградов, С. М. Стишов, *Письма в ЖЭТФ* **69**, 211 (1999).
16. M. S. Liu, L. A. Bursill, S. Prawer, and R. Beserman, *Phys. Rev. B* **61**, 3391 (2000).
17. П. В. Энкович, В. В. Бражкин, С. Г. Ляпин, С. М. Стишов, *ЖЭТФ* **155**, 237 (2019).