

## ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 538.913—405

### ИЗУЧЕНИЕ ПОСТОЯННЫХ ГРЮНАЙЗЕНА ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ МОД КВАРЦА, АЛМАЗА, КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ

Е. К. Захарова, Л. П. Осипова

(кафедра общей физики для физического факультета)

Проведен расчет значений изобарических  $\gamma_i^P$  и изотермических  $\gamma_i^T$  микроскопических постоянных Грюнайзена кристаллов кварца, алмаза, кремния и германия и разделен вклад фонон-фононных взаимодействий и теплового расширения кристалла в температурный сдвиг частоты изученных фононов.

Температурные изменения частоты нормальных колебаний решетки  $\omega_i$  являются ангармоническим эффектом. При этом температурная зависимость  $\omega_i$  определяется как тепловым расширением кристалла за счет изменения межатомных силовых постоянных, так и изменением собственной энергии фононов вследствие фонон-фононных взаимодействий (при постоянном объеме  $V$ ).

В работе [1] для учета вклада фонон-фононных взаимодействий в температурный сдвиг частоты фононов была использована теория возмущений с учетом членов 3-го и 4-го порядков в разложении потенциальной энергии решетки. Однако полученное при этом выражение довольно сложно и неудобно для сопоставления с экспериментальными данными.

Рядом авторов [2, 3]\* предложена приближенная методика оценки вклада фонон-фононных взаимодействий в температурный сдвиг  $\omega_i$  на основе введения микроскопических постоянных Грюнайзена: изохорической  $\gamma_i^V$ , изотермической  $\gamma_i^T$  и изобарической  $\gamma_i^P$ . При этом

$$\gamma_i^P = -\frac{1}{\alpha\omega_i} \left( \frac{\partial\omega_i}{\partial T} \right)_P, \quad (1)$$

где  $\alpha$  — коэффициент объемного теплового расширения,

$$\gamma_i^T = -\frac{1}{\chi_T\omega_i} \left( \frac{\partial\omega_i}{\partial P} \right)_T, \quad (2)$$

где  $\chi_T$  — изотермическая сжимаемость кристалла при постоянной температуре  $T$ , т. е.  $\gamma_i^P$  определяется температурной зависимостью  $\omega_i$ , а  $\gamma_i^T$  — зависимостью  $\omega_i$  от приложенного внешнего давления  $P$ . Микроскопическая постоянная  $\gamma_i^V$  характеризует величину фонон-фононного взаимодействия и равна

$$-\frac{1}{\alpha\omega_i} \left( \frac{\partial\omega_i}{\partial T} \right)_V.$$

\* Подробнее см. в нашей работе [4].

В квазигармоническом приближении\* между микроскопическими постоянными Грюнайзена существует следующая связь [3]:

$$\gamma_i^P = \gamma_i^V + \gamma_i^T. \quad (3)$$

Из уравнения (3), в частности, следует, что если найти значение  $\gamma_i^T$  (например, из экспериментальной зависимости  $\omega_i$  от  $P$  или теоретических оценок) и значение  $\gamma_i^P$  (например, из температурной зависимости частоты  $\nu$  линии спектра комбинационного рассеяния (КР) кристалла), то можно определить величину  $\gamma_i^V$  и, таким образом, оценить степень влияния фонон-фононных взаимодействий на температурную зависимость частоты оптического фонона.

В настоящей работе с использованием литературных данных была проведена оценка значений постоянных Грюнайзена для оптических мод алмаза, кремния и германия. Кроме того, были уточнены значения  $\gamma_i^T$  для кварца, полученные нами ранее [5, 6], с учетом последних сведений о сжимаемости кварца [7].

Кварц. В табл. 1 приведены значения  $\gamma_i^T$ , рассчитанные нами по формуле (2) с учетом зависимости  $\nu$  линий спектра КР от  $P$  из работы [8]. Значение  $\chi_T$  было принято равным  $(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$  (подробнее см. в [4]). Полученные значения  $\gamma_i^T$  хорошо согласуются со значениями  $\gamma_i^T$  из недавней работы [9], которые приведены во 2-м столбце табл. 1. В 3-м столбце даны значения  $\gamma_i^P$  из нашей работы [6], а в последнем — оценка значений  $\gamma_i^V = \gamma_i^P - \gamma_i^T$ .

Таблица 1

$\nu, \text{см}^{-1}$	$\gamma_i^T$ (при $P = 20$ кбар)	$\gamma_i^T$ [9]	$\gamma_i^P$ [6] (при $T = 500$ К)	$\gamma_i^V = \gamma_i^P - \gamma_i^T$
128	$1,7 \pm 0,25$	1,7	$7 \pm 1$	$5,3 \pm 1,3$
206	$3,8 \pm 0,3$	3,2	$11 \pm 1$	$7,2 \pm 1,3$
266	$0,9 \pm 0,4$	0,8	$2 \pm 0,3$	1,1
357	(0,06)	0	$0,7 \pm 0,3$	(0,6)
466	$0,8 \pm 0,1$	0,8	$1,0 \pm 0,1$	0,2
696	$0,5 \pm 0,2$	0,4	$0,7 \pm 0,2$	0,2
1159	(-0,1)	-0,05	—	(0,1)

Эти результаты позволяют обсудить вклад фонон-фононных взаимодействий в температурный сдвиг частоты линий, а следовательно, и оптических фононов, связанных с ними. Из табл. 1 следует, что для линий спектра КР кварца с  $\nu > 350 \text{ см}^{-1}$   $\gamma_i^T \approx \gamma_i^P$  и, следовательно, роль фонон-фононных взаимодействий мала. Для линий 128, 206 и  $266 \text{ см}^{-1}$  значение  $\gamma_i^V$  больше единицы, поэтому в температурный сдвиг частоты этих линий заметный вклад дают фонон-фононные взаимодействия. Действительно, как было показано в работе [10], температурное смещение частоты линий 128, 206 и  $266 \text{ см}^{-1}$  определяется трех- и четырехфононными взаимодействиями. Следует отметить, что линия  $206 \text{ см}^{-1}$ , которая является «мягкой модой» [11], имеет наибольшие значения  $\gamma_i^P$ ,  $\gamma_i^T$  и  $\gamma_i^V$  по сравнению с другими линиями спектра КР, что может свидетельствовать о сильной аангармоничности данного колебания.

Таким образом, с увеличением частоты линий спектра КР кварца вклад фонон-фононных взаимодействий в температурный сдвиг частоты уменьшается.

\* Это приближение применимо в случае небольших давлений, при которых зависимость  $\omega_i$  от давления линейная, и вдали от фазовых переходов.

Алмаз, кремний и германий. Имеющиеся в настоящее время теоретические и экспериментальные данные для алмаза, кремния и германия, т. е. кристаллов со структурой алмаза, позволяют оценить вклад фонов-фононных взаимодействий в температурное смещение частоты оптических фононов для этих кристаллов.

В спектре КР 1-го порядка кристаллов алмаза, кремния и германия присутствует одна линия (соответственно с частотой 1333, 525 и 306  $\text{см}^{-1}$  при температуре 0 К), которая связана с трижды вырожденным фононом из центра зоны Бриллюэна, имеющим симметрию  $\Gamma_{25}$  [12—14]. Данные о значении  $\gamma_i^P$  для оптических фононов этих кристаллов в литературе отсутствуют, тогда как значения  $\gamma_i^T$  рассчитывались или определялись экспериментально неоднократно [2, 15—19].

В частности, из работ [15—18] следует, что для алмаза при невысоких давлениях \* и комнатной температуре  $\gamma_i^T = 1,1 \pm 0,15$ . Для кремния  $\gamma_i^T = 1,00 \pm 0,05$ , а для германия  $\gamma_i^T = 1,1 \pm 0,10$  [2, 19] (подробнее см. в работе [4]).

Определение значений  $\gamma_i^P$  для оптических фононов алмаза, кремния и германия проводилось по формуле (1) с использованием экспериментальных температурных зависимостей частоты  $\nu$  линий спектра КР этих кристаллов, которые были найдены в литературе. Значения коэффициента теплового расширения  $\alpha$  брались из работы [21].

Как оказалось, для алмаза есть только две работы [22, 23], в которых были измерены зависимости  $\nu(T)$ . Однако в области высоких температур ход этих кривых несколько различен (рис. 1), поэтому для расчета  $\gamma_i^P$  нами использовались усредненные данные.

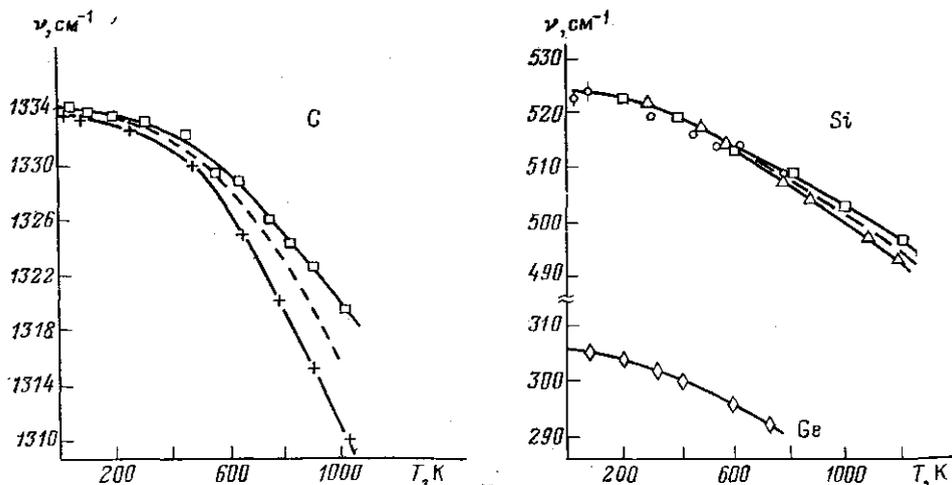


Рис. 1. Температурная зависимость частоты оптического фонона алмаза. Квадраты — данные [22], крестики — [23], пунктир — усредненная кривая

Рис. 2. Температурная зависимость частоты оптического фонона кремния и германия. Экспериментальные данные для кремния: кружочки [13], треугольники [24], квадраты [25] и для германия: ромбы [14], пунктир — усредненная кривая

\* Нелинейная зависимость частоты линий КР алмаза от давления (и как следствие, увеличение  $\gamma_i^T$ ) наблюдается при  $P > 350\text{—}400$  кбар [18, 20].

В табл. 2 представлены рассчитанные значения  $\gamma_i^P$  для алмаза для нескольких интервалов температур. Из табл. 2 следует, что для оптического фонона алмаза в интервале температур 300—900 К

Таблица 2

Т, К	0—300	300—500	500—700	700—900	800—1000
$\gamma_i^P$	$3,3 \pm 1,7$	$1,7 \pm 0,4$	$1,8 \pm 0,3$	$2,1 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,3$

$\gamma_i^P \cong 2,0 \pm 0,3$ . Сравнение этого значения  $\gamma_i^P$  со значением  $\gamma_i^T$  показывает, что величина  $\gamma_i^V$ , характеризующая фонон-фононные взаимодействия, меньше или равна  $\gamma_i^T$ . Отсюда можно сделать вывод, что до температур  $\sim 900$  К вклад фонон-фононных взаимодействий в температурный сдвиг частоты оптического фонона алмаза невелик и почти сравним с вкладом теплового расширения решетки кристалла.

На рис. 2 приведены температурные зависимости частоты линии  $525 \text{ см}^{-1}$  (для кремния) [13, 24, 25] и линии  $306 \text{ см}^{-1}$  (для германия) [14]. При расчете  $\gamma_i^P$  для кремния была использована усредненная кривая.

Таблица 3

Т, К	100—300	300—500	500—700	700—900	900—1100
$\gamma_i^P$ (Si)	$6,7 \pm 2,3$	$4,7 \pm 1,1$	$4,8 \pm 0,9$	$5,0 \pm 1,0$	$4,9 \pm 1,2$
$\gamma_i^P$ (Ge)	$2,8 \pm 0,3$	$4,35 \pm 0,9$	$4,7 \pm 0,8$	—	—

Как следует из табл. 3, для кремния  $\gamma_i^P = 4,9 \pm 1,0$  (в области 300—1100 К), а для германия  $\gamma_i^P = 4,5 \pm 0,9$  (в области температур 300—700 К).

Сравнение значений  $\gamma_i^P$  и  $\gamma_i^T$  с учетом соотношения (3) показывает, что величина  $\gamma_i^V$ , характеризующая фонон-фононные взаимодействия, составляет 3,9 для кремния и 3,4 для германия, т. е. довольно велика. Следовательно, в области температур 300—1100 К для кремния и 300—700 К для германия заметный вклад в температурное смещение частоты оптических фононов этих кристаллов дают фонон-фононные взаимодействия. Действительно, как было показано в работах [25, 26], температурная зависимость частоты оптического фонона кремния в этой области температур хорошо описывается с учетом совместных вкладов трех- и четырехфононных взаимодействий. Если учесть, что значения  $\gamma_i^T$  и  $\gamma_i^P$  для кремния и германия примерно совпадают, то очевидно, что вывод, сделанный в [25, 26] для кремния, справедлив и для германия.

Следует заметить, что величина  $\gamma_i^P$  для оптических фононов кремния и германия более чем в 2 раза больше  $\gamma_i^P$  оптического фонона алмаза. Это может служить еще одним свидетельством «жесткости» решетки алмаза. Теоретические оценки [17] также показывают, что силы между ближайшими соседними атомами в алмазе менее ангармоничны, чем в кремнии и германии.

Таким образом, в настоящей работе определены изобарические микроскопические постоянные Грюнаизена  $\gamma_i^P$  для оптических мод

алмаза, кремния и германия и на основе сравнения  $\gamma_i^P$  с изотермическими микроскопическими постоянными Грюнайзена  $\gamma_i^T$  для этих мод проведено разделение вклада фонон-фононных взаимодействий и теплового расширения кристаллов в температурный сдвиг частоты оптических фононов этих кристаллов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Maradudin A. A., Fein A. E. // Phys. Rev. 1962. **128**. P. 2589. [2] Soma T. // Phys. Stat. Solidi (b). 1977. **82**. P. 319; J. Phys. Soc. Japan. 1977. **42**. P. 1491. [3] Tolpadi S. // Solid State Comm. 1975. **16**, N 1. P. 1; Indian J. Phys. 1975. **49**. P. 757. [4] Захарова Е. К., Осипова Л. П. Деп. ВИНТИ № 3650-85 Деп. М., 1985. [5] Захарова Е. К., Зубов В. Г., Осипова Л. П. Деп. ВИНТИ № 2596-76 Деп. М., 1976. [6] Зубов В. Г., Захарова Е. К., Осипова Л. П. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1977. **18**, № 4. С. 38. [7] Jorgensen J. D. // J. Appl. Phys. 1978. **49**, N 11. P. 5473. [8] Asell J. F., Nicol M. // J. Chem. Phys. 1968. **49**. P. 5395. [9] Barron T. H. K., Collins J. F., Smith T. W., White G. K. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1982. **15**. P. 4311. [10] Кундикова Н. Д. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М. (МГУ), 1979. [11] Горелик В. С., Иванова С. В., Осипова Л. П. Препринт ФИАН СССР № 58. М., 1982. [12] Solin S. A., Ramdas A. K. // Phys. Rev. 1970. **V1**. P. 1687. [13] Hart T. R., Aggarwal R. L., Lax B. // Phys. Rev. 1970. **V1**. P. 638. [14] Ray R. K., Aggarwal R. L., Lax B. // Proc. 2 Int. Conf. on Light Scatt. Solids, 1971. Paris, 1971. P. 288. [15] Mitra S. S. // J. Pure and Appl. Phys. 1971. **9**, N 11. P. 922. [16] Drickamer H. D., Lynch R. W., Clendenen R. L., Revez-Albuerno E. A. // Solid State Physics. 1966. **19**. P. 135. [17] Parsons B. J. // Diamond Res. 1976. **33**. P. 33; Proc. Roy. Soc. (London). 1977. **A352**. P. 397. [18] Александров И. В., Гончаров А. Ф., Стишов С. М. // Письма в ЖЭТФ. 1986. **44**, № 10. С. 474. [19] Buchenauer C. J., Cerdeira F., Cardona M. // Proc. 2 Int. Conf. on Light Scatt. Solids, 1971. Paris, 1971. P. 280. [20] Hanfland M., Syassen K., Fahy S., Louie S. G., Cohen M. L. // Phys. Rev. 1985. **V31**, N 10. P. 6896. [21] Новикова С. И. // Тепловое расширение твердых тел. М., 1974. С. 33. [22] Borer W. J., Mitra S. S., Namjoshi K. V. // Solid State Comm. 1971. **9**. P. 1377. [23] Anastassakis E., Hwang H. C., Perry C. H. // Phys. Rev. 1971. **V4**, N 8. P. 2493. [24] Tsu R., Hernandez J. G. // Appl. Phys. Lett. 1982. **41**. P. 1016. [25] Balkanski M., Wallis R. F., Haro E. // Phys. Rev. 1983. **V28**, N 4. P. 1928. [26] Haro E., Balkanski M., Wallis R. F. // Phys. Rev. 1986. **V34**, N 8. P. 5358.

Поступила в редакцию  
28.10.87

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1989. Т. 30, № 2

УДК 592.315

### ВЛИЯНИЕ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ФЛУКТУАЦИОННЫЙ РЕЛЬЕФ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА Si—SiO<sub>2</sub>

С. Н. Козлов, А. Ю. Потапов

(кафедра общей физики для химического факультета)

Показано, что низкоэнергетическое электронное облучение может значительно изменить флукутационный рельеф границы раздела Si—SiO<sub>2</sub> и увеличить плотность «флукутационных» поверхностных электронных состояний границы раздела.

Одним из актуальных и вместе с тем дискуссионных вопросов физики поверхности полупроводников и структур полупроводник — диэлектрик — металл является выяснение роли флукутационного рельефа поверхностного потенциала полупроводника в формировании энергетического спектра поверхностных электронных состояний (ПС). По-видимому, можно считать установленным, что для кремния — достаточно широкозонного полупроводника — область энергетического