

Особенности неупругого рассеяния нейтронов на ТА фононах в сильно легированном арсениде галлия

© С.А. Борисов, С.Б. Вахрушев, А.А. Набережнов, Н.М. Окунева

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 28 июня 2004 г.)

Представлены результаты исследования температурной зависимости формы линии неупругого рассеяния нейтронов на ТА фононах в GaAs, сильно легированном Te, в интервале температур от 363 до 253 К. Показано, что легирование теллуром (при концентрации носителей $N_e \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) приводит к появлению дополнительного вклада в рассеяние в области ТА фононных резонансов со стороны высоких энергий при значениях приведенного волнового вектора $q < 0.1a^*$. Ниже 320 К наблюдается резкий рост интенсивности этой дополнительной компоненты, а ниже 273 К основной ТА пик и дополнительное плечо практически полностью сливаются. Полагаем, что дополнительное рассеяние связано с индуцированной дефектами модой, которая может быть ответственна за наблюдаемые аномалии физических свойств в этом кристалле.

Настоящая работа проводилась при поддержке гранта президента РФ НШ-2168.2003.2 Программы ОФН РАН, Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-16695) и CRDF RP1-2361-ST-02.

1. Введение

Одной из наиболее интересных проблем физики твердого тела до настоящего времени остается вопрос о существовании фазового перехода (ФП) в системе дипольных центров. Действительно, согласно теории Ланжевена–Дебая, в которой взаимодействие описывается в рамках модели самосогласованного поля, следует ожидать неограниченного возрастания поляризуемости подобных соединений („поляризационной катастрофы“) при понижении температуры. Однако уже в ранних экспериментах [1,2] на галогенно-щелочных кристаллах, содержащих дипольные примеси, существования сегнетоэлектрического ФП обнаружено не было. Позднее было показано [3], что причина такого расхождения между теорией и экспериментом лежит в специфике диполь-дипольного взаимодействия: не только величина, но и знак взаимодействия зависят от относительной пространственной ориентации и расположения диполей. В системах, содержащих примеси, это приводит к значительным флуктуациям локальных полей, действующих на диполи, и приближение самосогласованного поля оказывается неприменимым. Было также показано, что пространственные флуктуации значительно уменьшают эффективную поляризуемость и предупреждают появление сегнетоэлектрической неустойчивости. Такой вывод совершенно справедлив в случае непьезоэлектрических кристаллов.

С другой стороны, пьезоэлектрические кристаллы характеризуются линейной связью поляризации и упругих деформаций решетки. Подобное линейное стрикционное взаимодействие подавляет длинноволновые флуктуации поля упорядочения, и при достаточно высокой концентрации дипольных примесей можно ожидать появления упорядоченного состояния даже для слабо поляризу-

емых кристаллов. Как показано в работе [4], при легировании полупроводниковых соединений типа A^3B^5 элементами 6-й группы образуются сложные заряженные комплексы „донор–вакансия“, состоящие из атомов примеси и собственных дефектов структуры, согласно реакции $V_{Ga}^- + Te_{As}^+ + e^- \Rightarrow (Te_{As}V_{Ga})^-$, где V_{Ga} означает вакансию на месте Ga. Такие комплексы могут проявлять свойства дипольных центров [5], обладать большими дипольными и упругими моментами и эффективно взаимодействовать с упругими деформациями решетки.

Теоретически вопрос о возможности существования ФП в подобных системах рассматривался в работах [6,7], и в рамках феноменологической теории было показано, что свободная энергия такого легированного кристалла в зависимости от поляризации может быть представлена в виде

$$F(P) = F(0) + 1/2\alpha'P_\beta^2 + b_1P_\beta^4 + 1/2(b_2 + b_d)P_\beta^2P_d^2, \quad (1)$$

где P_β — β компонента поляризации; b_1, b_2 — ангармонические константы чистого кристалла, а b_d отражает вклад в ангармонизм 2-го порядка за счет дипольных центров; α' — перенормированный параметр, зависящий как от температуры T , так и от концентрации заряженных носителей N_e и дипольных дефектов N_d . Перенормировка значения α приводит к тому, что при определенных концентрациях N_e и N_d возникает критическая $T_0(N_e, N_d)$, при которой параметр $\alpha'(T_0)$ меняет знак, т.е. кристалл в целом теряет устойчивость относительно перехода в состояние с ненулевой поляризацией. Следует отметить, что благодаря линейной связи между компонентами вектора поляризации и тензора деформации такой ФП наряду со спонтанной поляризацией характеризуется и спонтанной деформацией и, таким образом, носит характер сегнетоэлектрического-сег-

нетоэластического перехода, индуцированного системой дипольных примесных центров.

Экспериментально возможность существования подобного ФП изучалась на пьезоэлектрических кристаллах GaAs, легированных Te и Se. В работах [6,8] исследовались концентрационные и температурные зависимости скорости продольного звука $V_L(T, N_e)$ и удельной теплоемкости C_{mol} в GaAs, легированном Se [6], и коэффициент инфракрасного поглощения $\alpha(N_e)$ в GaAs, легированном Te [8]. При 300 К в зависимостях $V_L(N_e)$ и $\alpha(N_e)$ были обнаружены особенности при $N_e \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Такой достаточно высокий уровень критической концентрации может быть объяснен тем, что, согласно работе [6], дипольные дефекты образуются только при $N_e > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, а их концентрация становится существенной при $N_e \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Измерения зависимостей $V_L(T)$ и $C_{\text{mol}}(T)$ на образце с $N_e \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ подтвердили существование аномалий при $T_c \approx 300 \text{ K}$.

Таким образом, эти результаты позволяют предположить существование специфического ФП в GaAs при указанных выше концентрации примесей и температуре. В то же время особенности динамики решетки подобных соединений в настоящее время практически не изучены, а так как при существовании такого рода ФП можно ожидать появления аномалий в низкоэнергетической части спектра, нами были проведены исследования спектра низкочастотных возбуждений и, в частности, получены данные о температурной эволюции формы линии нейтронного резонанса, соответствующего неупругому рассеянию нейтронов на поперечных акустических (ТА) фононах.

2. Методика эксперимента

Исследования проводились на монокристалле чистого GaAs неправильной формы (объемом около 4 cm^3) и на монокристалле GaAs, легированном теллуром ($N_e \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), размером $20 \times 20 \times 40 \text{ mm}$ на нейтронном спектрометре „Нейтрон-3“, расположенном на реакторе ВВР-М (ПИЯФ, г. Гатчина). Ось вращения кристалла была $[1\bar{1}0]$, длина волны падающих нейтронов составляла 2.485 \AA . В качестве монохроматора использовался пиролитический графит, а анализатора — монокристалл Cu(111). Все измерения проводились вблизи узла (220), для которого при доступных при данной длине волны нейтронов волновых векторах неупругий структурный фактор для рассеяния на акустических фононах максимален. Измерения на чистом арсениде галлия проводились только при комнатной температуре, а на легированном кристалле — в температурном интервале от 363 до 253 К для значений приведенного волнового вектора $0.06a^* < q < 0.2a^*$ (a^* — параметр обратной решетки). При q , меньших $0.06a^*$, интенсивное брэгговское рассеяние не позволяло надежно выделить слабый неупругий пик.

3. Результаты и обсуждение

В чистом арсениде галлия при всех значениях q никаких особенностей формы линии не наблюдалось, ширина фоновый резонанса практически полностью определялась энергетическим разрешением спектрометра и хорошо описывалась функцией Гаусса. Полученные данные совпадали с результатами, полученными при 12 К и приведенными в работе [9], поэтому в дальнейшем температурная зависимость формы линии не исследовалась.

В легированном GaAs при больших q при всех исследованных температурах наблюдался фоновый резонанс с шириной, определяемой энергетическим разрешением и описываемый гауссианом с параметрами, аналогичными полученным для чистого GaAs, и сопровождаемый незначительным приливом со стороны высоких энергий. При уменьшении q , как это видно из рис. 1, на котором приведены кривые неупругого рассеяния нейтронов для различных значений приведенного волнового вектора q при температуре 363 К, величина прилива возрастала.

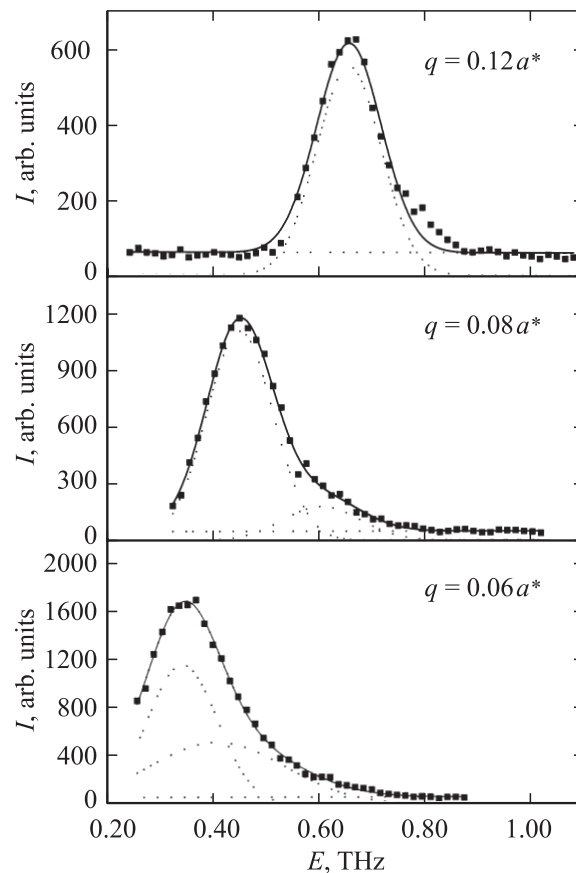


Рис. 1. Зависимость формы ТА фоновый резонанса от величины приведенного волнового вектора q в легированном GaAs вблизи узла (220) при 363 К. Сплошная линия — результат подгонки экспериментальных данных суммой гауссианов и линейного фона. Штриховые линии — вклад отдельных составляющих в наблюдаемый спектр неупругого рассеяния нейтронов.

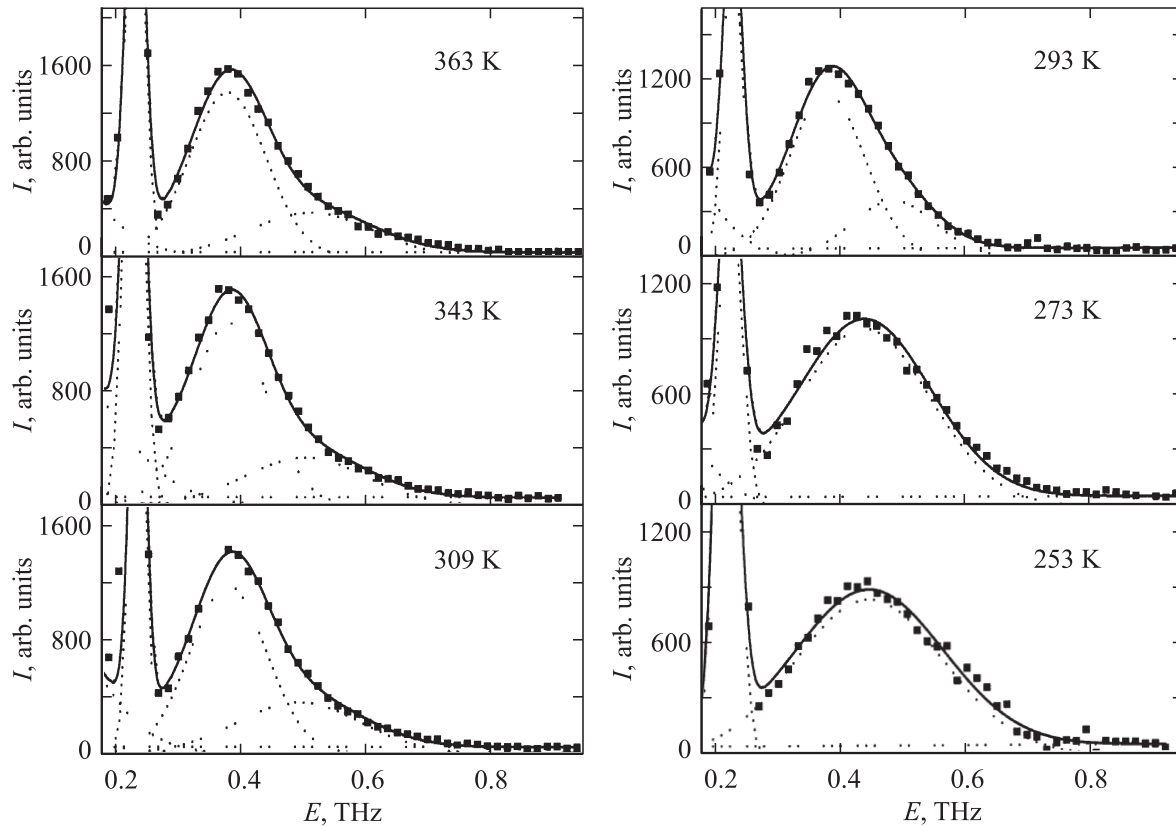


Рис. 2. Эволюция формы ТА резонанса в легированном GaAs при $Q = (220.07)$ при охлаждении. Пик при $E \approx 0.2$ THz — «хвост» упругого брэгговского рассеяния. Штриховая линия — результат подгонки по описанному в тексте методу.

Полученные спектры неупругого рассеяния описывались суммой функций Гаусса, соответствующих ТА фону, дополнительному плечу и вкладу от упругого брэгговского рассеяния, которое наблюдалось при малых q из-за недостаточно высокого разрешения (Bragg tail), и линейного фона. Процедура подгонки сходилась за несколько циклов к хорошему значению величины χ^2 .

В процессе охлаждения при $q > 0.1a^*$ форма наблюдаемого фонованного резонанса не изменялась с температурой, однако при малых q ($q < 0.1a^*$) уменьшение температуры приводило к возрастанию интенсивности дополнительного плеча, которое ниже 273 K практически полностью сливалось с основным ТА пиком. В эксперименте наблюдалось широкое колоколоподобное распределение неупругого рассеяния нейтронов; при этом однозначно разрешить ТА пик и дополнительное рассеяние уже не удавалось. На рис. 2 приведена температурная зависимость формы линии ТА резонанса вблизи узла (220); сплошная линия — результат подгонки, штриховые линии — вклад отдельных упомянутых выше компонент. Как уже отмечалось выше, начиная с 273 K основной и дополнительный пики полностью сливались, и однозначная подгонка становилась невозможной. Мы проанализировали температурную зависимость параметров ТА фонованного резонанса при $T \geq 300$ K. Как хорошо известно, в высокотемпературном приближении

($kT \gg \omega$) выполняется скейлинговое соотношение [10]

$$I \sim T/\omega_j^2, \quad (2)$$

где I — интегральная интенсивность пика, ω_j — частота j -го фонованного резонанса, а T — абсолютная температура. Таким образом, при отсутствии сильных эффектов межмодового взаимодействия величина $I\omega_j^2/T$ не должна зависеть от температуры. На рис. 3 и 4 приведены температурные зависимости $I_{\text{ТА}}/T$ (кривая I на рис. 3) и $\omega_{\text{ТА}}$ (кривая I на рис. 4), где $\omega_{\text{ТА}}$ — частота ТА фонована, а $I_{\text{ТА}}$ — интегральная интенсивность. Хорошо видно, что даже в области 300–320 K, где суммарная интенсивность неупругого рассеяния в области ТА резонанса наиболее быстро (кривая 3 на рис. 3), приведенные выше соотношения выполняются, и как $\omega_{\text{ТА}}$, так и $I_{\text{ТА}}/T$ не зависят от температуры. Это дало основание при обработке данных для температуры ниже 293 K зафиксировать значения этих параметров и варьировать в процессе подгонки только величины, относящиеся к дополнительному рассеянию. Как видно из рис. 3 (кривая 2), интенсивность дополнительного крыла существенно возрастает при температурах ниже 320 K, т.е. именно в той области, где для сильно легированного GaAs наблюдались особенности в коэффициенте поглощения ИК-излучения [8], пик удельной

теплоемкости и минимум в скорости продольных акустических колебаний [6]. Естественно также ожидать в этом случае уменьшения скорости поперечных акустических колебаний. На рис. 5 приведены дисперсионные кривые для чистого (при комнатной температуре и при 12 К из работы [9]) и легированного GaAs. Легко видеть, что скорость поперечного звука, пропорциональная наклону дисперсионной кривой при малых q , в легированном GaAs несколько ниже, чем для чистого материала, и равна 2991 ± 149 м/с (для легированного GaAs) и 3461 ± 173 м/с (для чистого арсенида галлия). Последняя величина находится в хорошем соответствии со значением 3345 м/с, полученным при 300 К в [11].

В [6] получена температурная зависимость относительного ($\Delta V_l/V_l$) изменения скорости ультразвука частотой 12.5 МГц для продольных волн в легированном кристалле с $N_e = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и показано, что эта величина имеет локальный минимум около 300 К, соответствующий изменению $\Delta V_l/V_l$ примерно на 0.1%, и что вблизи этой температуры происходит изменение наклона температурной зависимости $\Delta V_l/V_l$. К сожалению, мы не имели экспериментальной возможности наблюдать этот эффект для поперечной акустической ветви, поскольку ожидаемое изменение слишком мало и лежит за пределами экспериментальных возможностей.

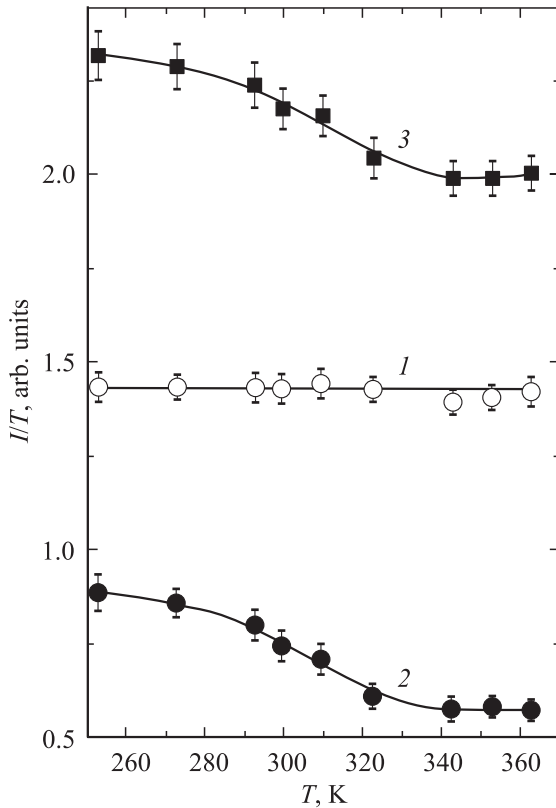


Рис. 3. Зависимости I/T (I — интегральная интенсивность, T — температура) для ТА резонанса (1), дополнительного плеча (2) и суммарной интенсивности неупругого рассеяния в области ТА резонанса (3) в случае легированного GaAs при $q = 0.07a^*$.

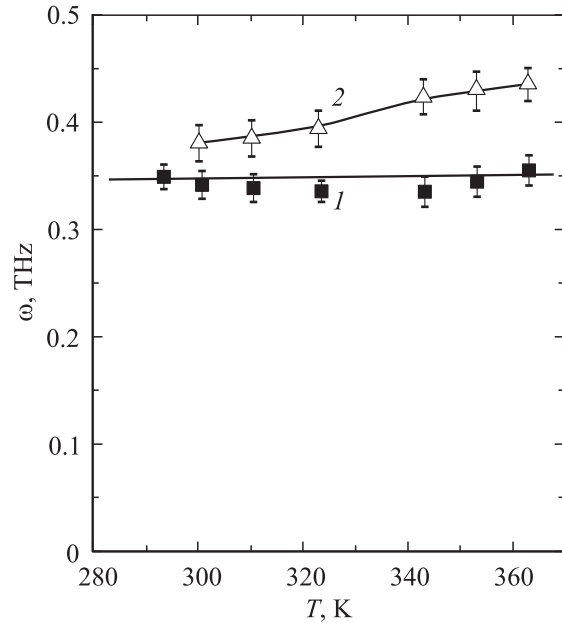


Рис. 4. Температурная зависимость частоты ТА резонанса (1) и дополнительного плеча (2) при $q = 0.07a^*$.

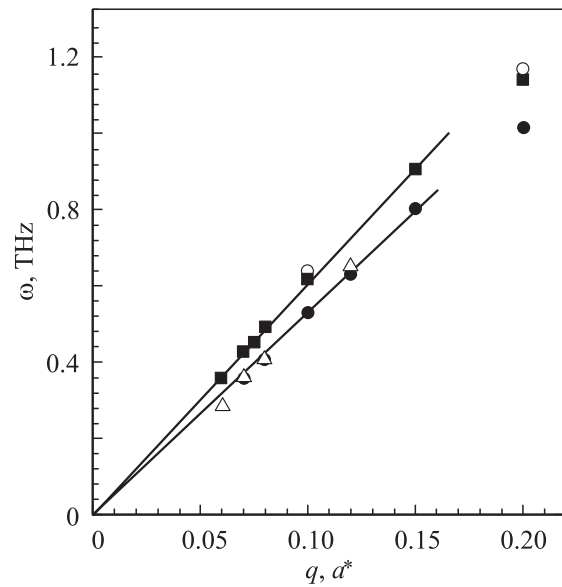


Рис. 5. Дисперсионные кривые ТА резонансов для чистого (светлые кружки — 12 К [9], темные квадраты — наши результаты, полученные при комнатной температуре) и легированного GaAs (наши данные, темные кружки — комнатная температура, светлые треугольники — 310 К).

Обсудим возможную природу происхождения наблюдаемого дополнительного плеча в спектрах неупругого рассеяния нейтронов. Как известно, колебания идеальной решетки могут быть существенно модифицированы введением, например, точечных дефектов. В частности, эта проблема достаточно детально рассмотрена в работах [12–14], где показано, что квадрат характерной частоты, связанной с дефектом, равен $\omega^2 = f_d/m_d$,

где f_d — константа взаимодействия, а m_d — масса дефекта. В зависимости от соотношения между этими параметрами возможны два различных типа новых (дополнительных) мод колебаний: локальные моды с частотой колебаний выше максимальной частоты колебаний исходной решетки (если $f_d > f$ и/или $m_d < m$) и резонансные моды $\omega \ll m_{\max}$ (если $f_d \ll f$ и/или $m_d \gg m$). Так, в работе [15] из анализа когерентного неупругого рассеяния нейтронов была определена частота локальной моды в $\text{Ta}_{88}\text{Nb}_{12}$ (атомы Nb рассматривались как легкая примесь) и показано, что эта мода наблюдается как прилив со стороны высоких энергий на поперечной $(q, 0, 0)$ моде вблизи границы зоны Бриллюэна. Позднее резонансная мода с частотой $\omega_{\max}/7$, связанная с либрацией и аксиальным движением двух соседних междоузельных атомов, образующих гантелеобразную структуру, была теоретически предсказана для случая, когда междоузельные атомы имеют ту же массу (т.е. $m_d = m$), что и атомы исходной решетки (такая ситуация возникает, например, в результате облучения образца тепловыми нейтронами) для металлов с ГЦК решеткой [16]. Было также показано [16,17], что такие резонансные моды в когерентном неупругом рассеянии нейтронов должны наблюдаться при концентрации дефектов порядка 10^{19} cm^{-3} и при малых q . Экспериментально подобная мода наблюдалась Nicklow и др. [18] в облученной меди как существенный прилив со стороны высоких частот на ТА фононном резонансе при температуре 10 К, причем положение максимума распределения существенно смещалось относительно положения поперечного акустического фонона для чистой меди в сторону более высоких энергий. Этот дополнительный прилив резко ослаблялся после отжига при комнатной температуре, но только удалял его полностью. Что касается арсенида галлия, то локальные моды и связанные с их появлением эффекты неоднократно наблюдались ранее при легировании углеродом, бором, кислородом и другими легкими элементами; результаты таких исследований приведены, например, в работах [12,19–21] (см. также ссылки в них). В исследованном образце атомы примеси Te (№ 52, атомный вес — 127.61) почти вдвое тяжелее, чем атомы Ga (№ 31, атомный вес — 69.72) и As (№ 33, атомный вес — 74.91), поэтому следовало бы ожидать появления не локальной, а индуцированной дефектами резонансной моды в области низкочастотных возбуждений. Если бы ее появление было связано с образованием ранее упоминавшихся гантелеобразных структур из атомов Ga или As, то, исходя из величины $\omega_{\max} \approx 9 \text{ THz}$ [9], для частоты подобной моды следовало бы ожидать значения $\omega_{\max}/7$ [16], что составляет примерно 1.28 THz. Для аналогичных структур из атомов Te следует ожидать понижения соответствующей частоты примерно вдвое. Действительно, как видно, например, на рис. 2, максимум распределения дополнительного плеча при $q = 0.07a^*$ и для достаточно высоких температур, для которых удается его достаточно надежно выделить,

наблюдается при $E \approx 0.6 \text{ THz}$, что хорошо согласуется с приведенной чисто качественной оценкой частоты резонансной моды. Как было указано ранее, такая мода могла бы приводить к наблюдаемому в эксперименте искажению формы ТА резонанса и сдвигу положения максимума при малых q , но эта мода должна быть бездисперсионной, если она является истинно резонансной. В то же время из приведенных рисунков хорошо видно, что данная мода имеет дисперсию, причем при малых q ее частота при понижении температуры уменьшается: для $q = 0.07a^*$ при уменьшении температуры от 363 до 300 К (где мы еще надежно определяем положение максимума дополнительного плеча) частота уменьшается примерно на 15% (кривая 2 на рис. 4). При этом следует ожидать (в соответствии с соотношением $I \sim T/\omega_f^2$) рост интенсивности рассеяния на этой моде примерно в 1.3 раза, что хорошо совпадает с результатом, приведенным на рис. 3. Поскольку данные дефекты обладают дипольным моментом, а дипольные силы являются дальнедействующими, при понижении температуры можно ожидать, как показано в работах [6,7], появления дальнего порядка в системе диполей и соответственно возможно появление некоей локализованной „мягкой“ моды, распространяющейся на конечном расстоянии и приводящей к возникновению ниже 320 К пространственно-неоднородного состояния, аналогично наблюдавшемуся в релаксоре $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ [22]. Достаточно убедительным фактом в пользу этого соображения является наблюдение в [8] резкого возрастания коэффициента поглощения ИК-излучения при концентрации носителей $N_e \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Таким образом, совпадение температуры, при которой наблюдается сильное возрастание интенсивности дополнительного плеча, с температурой наблюдения аномалий физических свойств получает достаточно логичное объяснение, и можно полагать, что данная мода ответственна за наблюдаемые эффекты.

Следует также отметить, что если подобная мода существует, то в этом случае при малых q следует ожидать резкой зависимости формы линии ТА фононного резонанса от зоны Бриллюэна, в которой проводятся измерения — как это, например, наблюдалось в BaTiO_3 [23] для случая взаимодействующих мод. Проведенные нами предварительные измерения показали, что такой эффект, по-видимому, существует, однако из-за недостаточного потока нейтронов не удалось провести полномасштабное исследование формы линии ТА резонанса в различных зонах Бриллюэна и определить параметры дефектной моды и параметры ее взаимодействия с другими фононами.

Список литературы

- [1] W. Känzig, H.R. Hart, Jr., S. Roberts. Phys. Rev. Lett. **13**, 18, 543 (1964).
- [2] U.T. Fiory. Phys. Rev. B **4**, 2, 614 (1970).

- [3] В.Е. Vougmeister, M.D. Glinchuk. *Rev. of Mod. Phys.* **62**, 4, 62 (1990).
- [4] В.Т. Бублик, М.Г. Мильвидский, В.Б. Освенский. *Изв. вузов. Физика* **1**, 7 (1980).
- [5] И.Я. Буянова, С.С. Остапенко, М.К. Шейнкман. *ФТТ* **27**, 3, 748 (1985).
- [6] В.В. Прудников, И.А. Прудникова. *Кристаллография* **37**, 5, 1093 (1992).
- [7] В.В. Прудников, И.А. Прудникова. *Изв. вузов. Физика* **9**, 105 (1989).
- [8] Е.А. Балагурова, Ю.Б. Греков, А.Ф. Кравченко, И.А. Прудникова, В.В. Прудников, Н.А. Семиколонова. *ФТП* **19**, 9, 1566 (1985).
- [9] D. Strauch, V. Dorner. *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 1457 (1990).
- [10] Ю.А. Изюмов, Н.А. Черноплеков. *Нейтронная спектроскопия*. Энергоатомиздат, М. (1983).
- [11] C.W. Garland, K.C. Park. *J. Appl. Phys.* **33**, 1, 759 (1962).
- [12] O. Madelung. *Introduction to Solid State Theory*. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–N. Y. (1978).
- [13] A.A. Maradudin. *Theoretical and Experimental Aspects of the Effects of Points Defects and Disorder on the Vibration of Crystals*. Academic Press Inc., N. Y.–London (1966).
- [14] D.A. Robbie, M.J.L. Sangster, P. Pavone. *Phys. Rev. B* **51**, 16, 10 489 (1995).
- [15] J. Als-Nielsen. *Proc. of the Fourth IAEA Symp. on Neutron Inelastic Scattering, Copenhagen (1968)*. Vol. 1. P. 35.
- [16] P.H. Dederichs, C. Lehmann, A. Scholz. *Phys. Rev. Lett.* **31**, 18, 1130 (1973).
- [17] R.F. Wood, Mark Mostoller. *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1, 45 (1975).
- [18] R.M. Nicklow, R.R. Coltman, F.W. Young, Jr., R.F. Wood. *Phys. Rev. Lett.* **35**, 21, 1444 (1975).
- [19] D.A. Robbie, R.S. Leigh, M.J.L. Sangster. *Phys. Rev. B* **56**, 3, 1381 (1997).
- [20] H.Ch. Alt, B. Dischler. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1, 61 (1995).
- [21] H.Ch. Alt, H. Mussig, H. Brugger. *Proc. of the 9th Conf. on Semiconducting and Insulating Materials (SIMC'9)*. Toulouse, France (1996). P. 155.
- [22] A. Naberezhnov, S. Vakhrushev, B. Dorner, D. Strauch, H. Moudden. *Eur. Phys. J. B* **11**, 1, 13 (1999).
- [23] J. Harada, J.D. Axe, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **4**, 1, 155 (1971).