

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА НА ЛОКАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЯХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$

В. А. Гайслер, О. А. Кузнецов, И. Г. Неизвестный,
Л. К. Орлов, М. П. Синюков, А. Б. Талочкин

Система $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ представляет собой твердые растворы во всем диапазоне x ($0 < x < 1$). Фононные спектры этих растворов изучались методами комбинационного рассеяния света (КРС) [1-3] и ИК поглощения [4, 5]. Установлены основные типы решеточных колебаний, а также исследована эволюция их частот с изменением состава. В настоящей работе исследованы спектры КРС первого порядка на оптических фононах твердых растворов $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$, которые в отличие от [1-3] представляли собой гетероэпитаксиальные монокристаллические пленки.¹ Целью работы было исследование локальных колебаний атомов кремния в указанных растворах. В спектрах нами были обнаружены дополнительные особенности, анализ которых позволил получить дополнительную информацию о природе этих локальных колебаний.

В экспериментах были использованы гетероэпитаксиальные пленки $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$, полученные при малых x (до 0.4) газовым гидридным методом. Он состоит в разложении германа GeH_4 и силана SiH_4 на германиевых подложках и подробно изложен в [6]. Пленки с большим содержанием Si (> 0.4) были получены методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Рентгенодифракционные исследования показали, что пленки обоих типов являются монокристаллическими и значения механических напряжений не превышают 10 кбар. Эти напряжения обусловлены различием постоянных решеток пленки твердого раствора и подложки. Начиная с толщины ~ 0.1 мкм они частично снимаются за счет образования дислокаций несоответствия. В экспериментах нами были использованы достаточно толстые пленки (0.5—3 мкм) с низким уровнем механических напряжений (< 10 кбар). В связи с тем что такие напряжения слабо влияют на фононные частоты, ими в дальнейшем будем пренебрегать.

Спектры КРС возбуждались светом с длиной волны $\lambda = 488$ нм при $T = 300$ К и регистрировались с помощью спектрометра ДФС-52. На рис. 1 представлены спектры твердых растворов различного состава. В них проявляются две основные линии: Ge—Ge и Si—Si, частоты которых и их эволюция с изменением состава совпадают с данными, полученными в [1-3]. Эти линии 300 см^{-1} (Ge—Ge) при $x=0$ и 520 см^{-1} (Si—Si) при $x=1$ соответствуют рассеянию на оптических фононах германия и кремния. С увеличением концентрации атомов второго компонента (в одном случае Si, в другом — Ge) они смещаются в низкочастотную область, что обусловлено влиянием дефектов массы (изотопического типа) на частоты оптических фононов Ge и Si [2].

Наряду с модами Ge—Ge и Si—Si в колебательных спектрах растворов наблюдаются промежуточные линии на частотах $400, 440$ и 460 см^{-1} (рис. 1). Они впервые наблюдались и были интерпретированы в работе [1]. Пик 400 см^{-1} , появляющийся в спектрах уже при достаточно низкой концентрации атомов Si, связан с колебаниями изолированных атомов Si в решетке германия. Он отсутствует только в спектрах чистого германия. Линии же 440 и 460 см^{-1} , отмеченные на рис. 1 звездочками, наблюдаются при $0.2 < x < 0.7$. В отличие от пика $\sim 400 \text{ см}^{-1}$ эти линии в соответствии с [1] обусловлены колебаниями изолированных пар атомов Si, причем

¹ В [1-5] исследовались аморфные и поликристаллические пленки твердых растворов, характеризующиеся значительной концентрацией дефектов, наличие которых приводит к уширению спектральных линий.

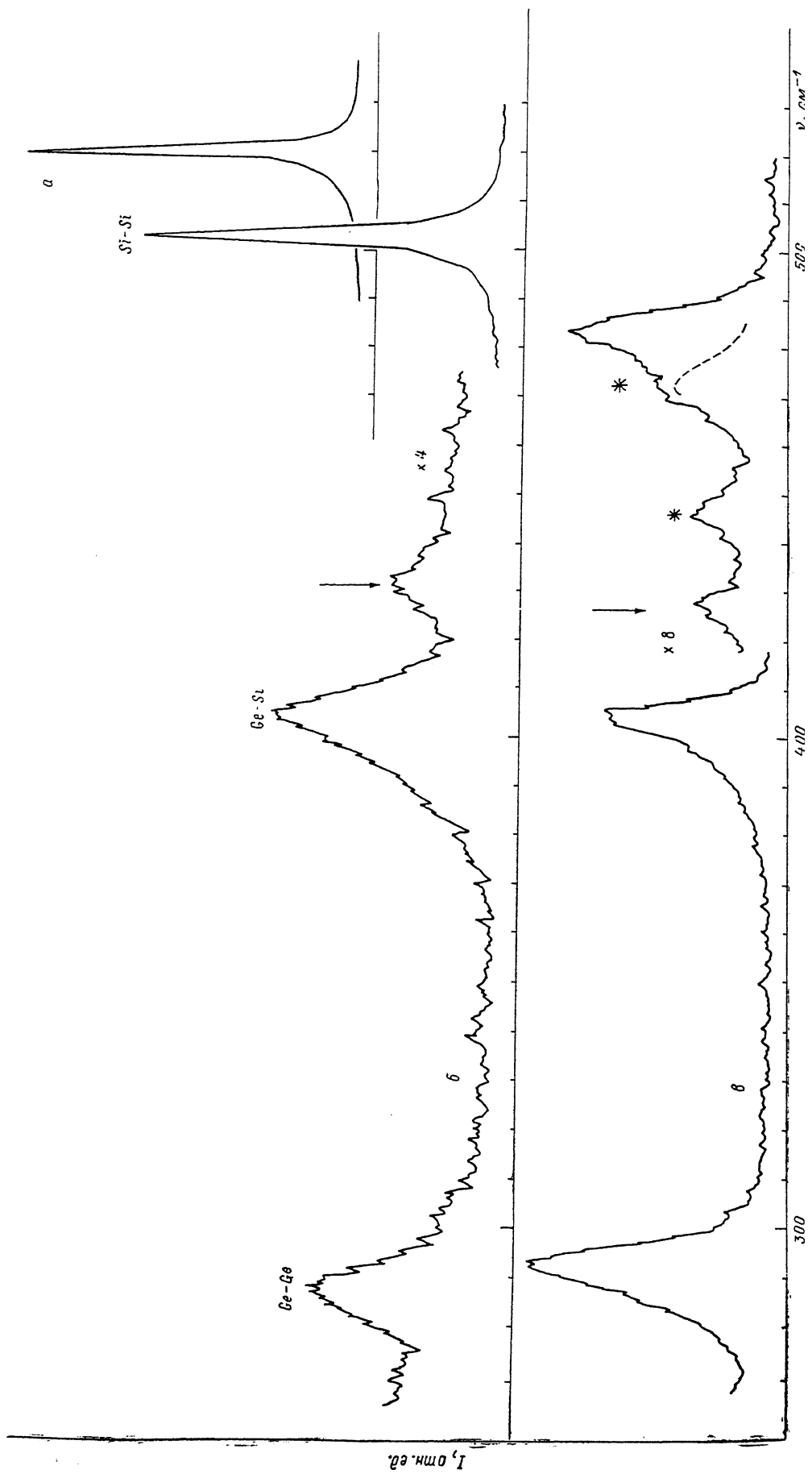
колебание 440 см^{-1} имеет симметрию A_{1g} , а 460 см^{-1} — E_g . С повышением концентрации кремния они исчезают, уступая место более высокочастотному пику 485 см^{-1} (рис. 1; $x=0.5$), соответствующему оптическим колебаниям атомов кремниевых кластеров.

Отметим, что в наших спектрах эти линии 440 и 460 см^{-1} проявляются более отчетливо за счет меньшей их полуширины, что подтверждает высокое кристаллическое совершенство использованных нами пленок твердых растворов. Это обстоятельство также позволило выявить некоторые детали в эволюции этих линий с изменением состава. Так, с ростом концентрации кремния обе линии смещаются в сторону высоких частот и уже при $x=0.5$ в спектре проявляется кластерный пик, который с ростом x переходит в колебание Si—Si чистого Si.

Возвращаясь к локальным колебаниям атомов Si, отметим, что соответствующая линия $\sim 400 \text{ см}^{-1}$ заметно изменяет свою форму и положение при изменении x от 0.03 до 0.2 (рис. 1). Аналогичное поведение наблюдалось и в [1]. Детальная эволюция формы этой линии исследована нами при $T=77 \text{ К}$. Соответствующие спектры приведены на рис. 2. Оказалось, что при малых x наблюдается только одна линия на частоте 390 см^{-1} . С ростом x проявляется вторая линия при 398 см^{-1} , интенсивность которой растет, а при $x=0.2$ становится преобладающей. Форма этого пика показана на рис. 2 штриховыми линиями.

Причины появления дублета в области $390\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ можно объяснить следующим образом. Из теории локальных колебаний в кристаллах (см., например, [7]) следует, что в силу значительной разницы частот Ge—Si колебаний и собственных Ge—Ge колебаний колебания атомов Si сильно локализованы. В результате их частота определяется значением силовых постоянных связей Ge—Si и массой атома Si. С ростом концентрации кремния у изолированных атомов появляются соседи в различных координационных сферах (КС): третьей, второй, первой. Они должны влиять на частоту основного колебания (390 см^{-1}). Как отмечалось выше, появление у изолированных атомов кремния ближайших соседей Si (т. е. атомов Si первой КС) приводит к возникновению колебаний пар Si—Si, линии которых проявляются на частотах 440 и 460 см^{-1} . Возникновение линии 398 см^{-1} при меньших концентрациях кремния мы связываем с влиянием атомов Si второй КС на частоту колебаний изолированных атомов Si (390 см^{-1}). Появление таких атомов приводит к возрастанию значений силовых постоянных связей Ge—Si, в результате чего частота локального колебания увеличивается. Наибольшее изменение частоты следует ожидать в том случае, когда каждая из четырех связей атома Si будет возмущена присутствием атома Si второй КС. Такая конфигурация показана на вставке рис. 2. В этом случае связи центрального атома, выделенного штриховой линией, имеют большую жесткость, чем для изолированного атома. Это обусловлено изменением объема, занимаемого второй КС, при заполнении ее атомами Si вследствие того, что ковалентный радиус атомов Si меньше, чем Ge. Исходя из этого, можно оценить изменение частоты локального колебания $\Delta \Omega$ по формуле $\Delta \Omega \approx \Delta \gamma \Delta V/V$, где Ω — частота Ge—Si колебания, γ — параметр Грюнайзена, $\Delta V/V$ — относительное изменение объема. Значение γ для этого колебания экспериментально определено в [8] и составляет 1.2 . Изменение объема можно найти с учетом того, что величина средней постоянной решетки твердого раствора линейно изменяется с составом от a_0 — постоянной решетки Ge до $0.96 a_0$ — постоянной решетки Si [9]. Для атомной конфигурации (рис. 2) при отсутствии атомов Si в третьей КС $x=0.17$. Этому значению локального состава соответствует постоянная решетки $a_1=0.993a_0$. Используя значения a_1 и γ , можно найти, что $\Delta \Omega=9.5 \text{ см}^{-1}$. Эта величина согласуется с наблюдаемым смещением, равным 8 см^{-1} .

В заключение отметим, что при малых концентрациях кремния в твердом растворе более вероятны атомные конфигурации с меньшим числом заполнения второй КС (1, 2, 3). Для них частоты локальных колебаний расположены между 290 и 298 см^{-1} , а поскольку полуширина линий КРС



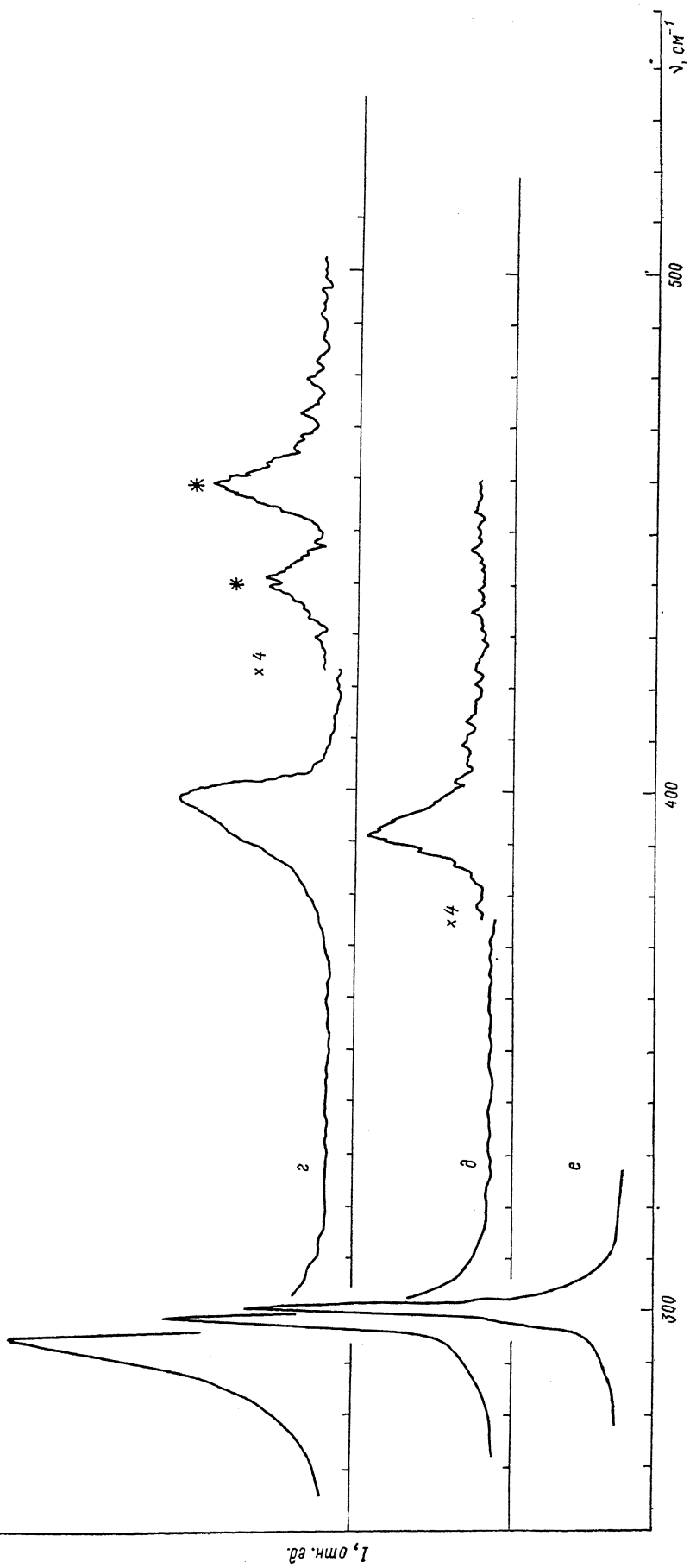


Рис. 1. Спектры КРС на оптических фоновых твердых растворах Ge_{1-x}Si_x. T=300 К.

к: а — 1, б — 0.7, в — 0.5, з — 0.2, д — 0.03, е — 0.

сравнима с этим частотным интервалом, то линии сливаются в сплошное низкочастотное крыло дополнительного пика 298 см^{-1} . В свою очередь атомные конфигурации с большим числом атомов Si (> 4) во второй КС, по-видимому, неустойчивы и в процессе роста распадаются с образованием Si—Si пар или Si кластеров. В результате в этом случае в спектрах

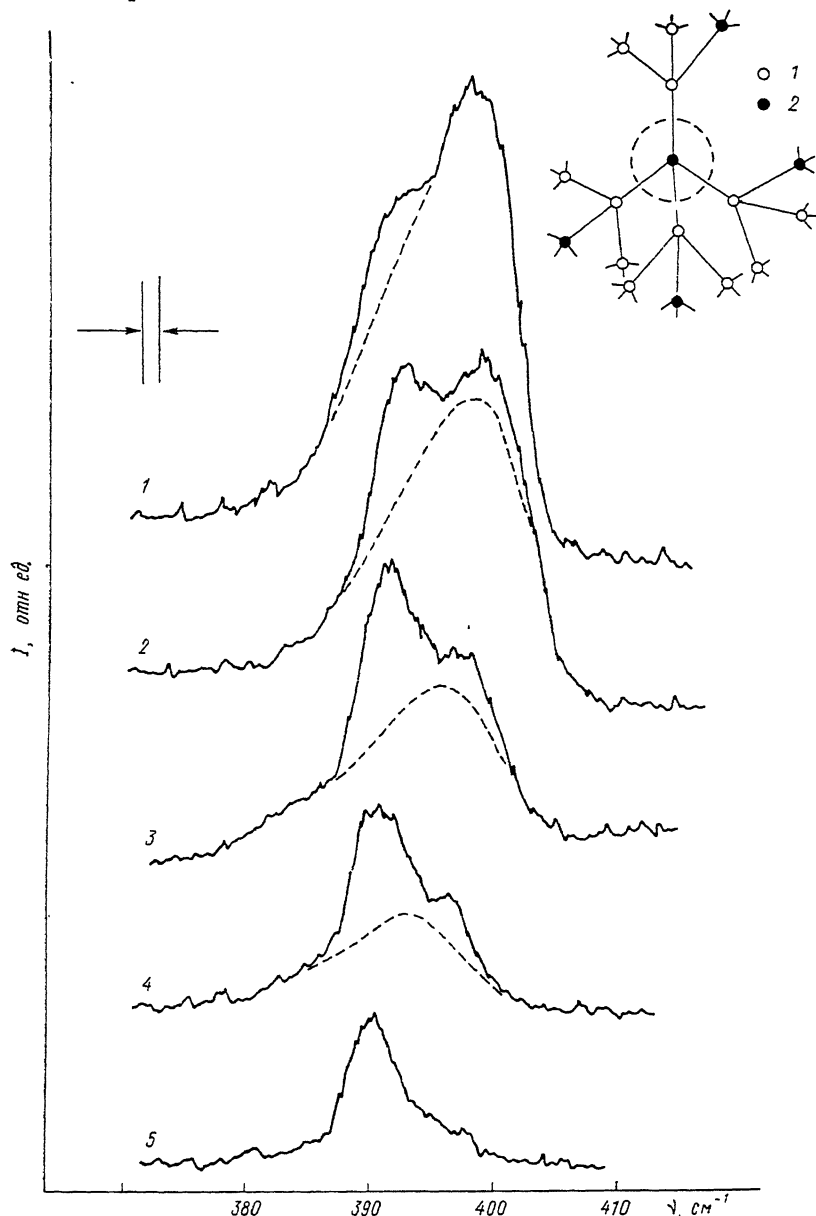


Рис. 2. Эволюция линии рассеяния на локальных колебаниях атомов кремния с изменением состава твердых растворов $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$. $T = 77\text{ К}$.

x : 1 — 0.2; 2 — 0.15; 3 — 0.1, 4 — 0.07, 5 — 0.02. На вставке — схематичное расположение атомов Ge (1) и Si (2) в твердом растворе.

должны присутствовать уже другие частоты: 440 , 460 и 485 см^{-1} . По этой причине, на наш взгляд, максимальное изменение частоты локальных колебаний (390 см^{-1}) под влиянием атомов Si второй КС составляет лишь 8 см^{-1} .

Авторы выражают благодарность Г. Н. Горшенину за предоставление образцов растворов с большим содержанием кремния, а также Ю. Н. Дроздову за проведение рентгенодифракционных исследований.

- [1] Feldman D. W., Askin M., Parker H. Jr. // Phys. Rev. Lett. 1966. V. 17. N 24. P. 1209—1212.
 [2] Brya W. J. // Sol. St. Comm. 1973. V. 12. N 4. P. 253—257.
 [3] Renucci M. A., Renucci J. B., Cardona M. // Light Scattering in Solids / Ed. Balkansky. Flammarion, Paris, 1971. P. 326—330.
 [4] Braunstein R. // Phys. Rev. 1963. V. 130. N 3. P. 879—891.
 [5] Shen S. C., Cardona M. // Sol. St. Comm. 1980. V. 36. N 4. P. 327—330.
 [6] Кузнецов О. А., Пискарев В. И. // Многослойные полупроводниковые структуры и сверхрешетки. Горький, 1984. С. 20—37.
 [7] Лифшиц И. М. // ЖЭТФ. 1947. Т. 17. № 12. С. 1017—1025.
 [8] Renucci J. B., Renucci M. A., Cardona M. // Sol. St. Comm. 1970. V. 9. N 19. P. 1651—1654.
 [9] Soma T., Kitani Y., Kadoya M. // Sol. St. Comm. 1984. V. 50. N 11. P. 1007—1010.

Институт физики полупроводников
СО АН СССР
Новосибирск

Горьковский государственный университет
ГИФТИ
Горький

Поступило в Редакцию
22 августа 1988 г.
В окончательной редакции
30 мая 1989 г.

УДК 537.622

Физика твердого тела, том 31, в. 11, 1989
Solid State Physics, vol. 31, № 11, 1989

ОБНАРУЖЕНИЕ НЕМАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ КОБАЛЬТА В МАГНИТНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$

А. К. Курприянов, С. А. Никитин, А. В. Сальникова, З. С. Умхаева

В соединениях RCO_2 , где R — редкоземельный металл, атомы кобальта оказываются очень чувствительными к изменению окружения редкоземельными ионами. Наибольший интерес представляют соединения с гадолинием, поскольку ион Gd^{+3} находится в S-состоянии и эффекты кристаллического поля можно не принимать во внимание.

Изучение квазибинарных соединений $Gd_{1-x}Y_xCo_2$ показало [1-3], что обменное расщепление атомных уровней кобальта обусловлено междоузельным обменным взаимодействием. Соединения вблизи YCo_2 являются зонными парамагнетиками, для которых не выполняется критерий Стонера [4]. В связи с изложенным представляет интерес определить влияние четырехвалентного циркония на магнитное состояние кобальта в системе $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$, так как наличие добавочного 4d-электрона может изменить плотность состояний в гибридной d-зоне сплава.

Образцы системы $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$, где $0 \leq x \leq 0.5$, были выплавлены методом дуговой плавки в атмосфере очищенного аргона и отожжены в течение 180 ч при 850 °C и 10^{-6} мм рт. ст. Рентгеновский и металлографический анализы показали однофазность полученных образцов с кубической структурой фазы Лавеса $C15$.

Поведение атомов кобальта при замещении гадолиния немагнитными ионами Zr^{+4} изучалось с помощью ядерного спинового эха при температуре 78 К. Знак сверхтонкого поля на ядрах кобальта определялся наложением внешнего магнитного поля.

На рис. 1 представлены изменение положения центра тяжести спектров ЯМР кобальта (1), а также концентрационная зависимость двух сателлитов (2 — первого, 3 — второго), наблюдавшихся в этих спектрах. На рис. 2, а изображен спектр ЯМР ^{59}Co для образца $Gd_{0.6}Zr_{0.4}Co_2$ в отсутствие внешнего поля. При разбавлении гадолиниевой подрешетки атомами циркония центр тяжести спектров ЯМР ^{59}Co смещается вниз по частоте почти линейно

$$H_{ст}(x) = \gamma^{-1}ax + H_0, \quad (1)$$