

# О ВОЗМОЖНОСТИ «ГИГАНТСКОГО» ИЗОТОПИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКА В КРИСТАЛЛАХ

*И. Г. Кулеев\*, И. И. Кулеев*

*Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук  
620219, Екатеринбург, Россия*

*А. В. Инюшкин, В. И. Ожогин*

*Институт молекулярной физики Российского научного центра «Курчатовский институт»  
123182, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 21 декабря 2004 г.

Рассмотрено влияние изотопического беспорядка на поглощение ультразвука в кристаллах германия, кремния и алмаза. Предсказан «гигантский» изотопический эффект в коэффициенте поглощения ультразвука (в отличие от изотопического эффекта в теплопроводности и термоэдс) в этих кристаллах. Из известных значений модулей упругости второго и третьего порядков найдены параметры, определяющие коэффициенты поглощения ультразвука для рассмотренных кристаллов с различной степенью изотопического беспорядка. Проанализированы зависимости коэффициентов поглощения ультразвука от температуры и волнового вектора для изотопически модифицированных кристаллов. Рассмотрена возможность экспериментального наблюдения этого эффекта.

PACS: 72.80.Cw, 62.80.+f, 63.20.Ry, 72.20.Dp

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие внимание исследователей привлекает изучение свойств изотопически обогащенных кристаллов германия, кремния и алмаза [1–11]. Эти кристаллы, как и многие другие, состоят из двух или большего числа стабильных изотопов, хаотически распределенных по узлам кристаллической решетки. Параметры силового межатомного взаимодействия в изотопически разупорядоченных кристаллах практически не зависят от композиции изотопов, поскольку конфигурация электронной оболочки атома очень слабо зависит от массы ядра: масштаб эффекта — порядка отношения массы электрона к массе ядра  $\sim 10^{-4}$ – $10^{-5}$ . Зависимость атомных колебательных мод от изотопического состава возникает из-за того, что движение атома в потенциале, образованном соседними атомами, определяется, помимо всего прочего, его массой  $M_i$ . Колебания атомов в узлах кристаллической ре-

шетки можно рассматривать как движение в гармоническом потенциале, параметры которого зависят от объема элементарной ячейки кристалла, в квазигармоническом приближении частота и квадрат амплитуды колебаний атома пропорциональны  $M_i^{-1/2}$ . Как правило, влияние изотопического беспорядка на колебательные спектры кристаллов мало в силу малости отношения  $|\Delta M/\bar{M}|$ , где  $\Delta M = M_i - \bar{M}$ ,  $M_i$  — масса  $i$ -го изотопа,  $\bar{M} = \sum_i C_i M_i$  — средняя масса изотопной композиции, а  $C_i$  — концентрация  $i$ -го изотопа. Однако некоторые кинетические коэффициенты могут существенно изменяться в зависимости от изотопического состава. Связано это с тем, что изотопический беспорядок нарушает трансляционную инвариантность решетки и приводит к рассеянию фононов. Влияние изотопического беспорядка на фононы можно описать в терминах температурно-независимого изотопического рассеяния фононов. Скорость релаксации для этого процесса пропорциональна четвертой степени волнового вектора фононов и фактору изотопического беспорядка

\*E-mail: kuleev@imp.uran.ru

$$g = \sum_i C_i \left( \frac{\Delta M_i}{M} \right)^2. \quad (1)$$

Фактор  $g$  при переходе от кристаллов германия с природным составом изотопов  $^{nat}\text{Ge}$  ( $g = 5.87 \cdot 10^{-4}$ ) к кристаллам с обогащением 99.99 % по изотопу  $^{70}\text{Ge}$  ( $g = 0.816 \cdot 10^{-8}$ ) уменьшается почти на четыре порядка. Однако при этом максимальные (по  $T$ ) значения теплопроводности, согласно работам [2, 3], увеличиваются на порядок, а абсолютные значения термоэдс [7] возрастают более чем в два раза. Для кристаллов кремния с обогащением до 99.983 % по изотопу  $^{28}\text{Si}$  ( $g = 3.2 \cdot 10^{-7}$ ) максимальные значения теплопроводности, согласно работам [4, 5], увеличиваются в 7.5 раз по сравнению с их значениями для  $^{nat}\text{Si}$  с природным составом изотопов ( $g = 2.01 \cdot 10^{-4}$ ). Из этих результатов следует, что наблюдаемый рост максимальных величин теплопроводности и термоэдс существенно меньше, чем отношение факторов изотопического беспорядка для природного и обогащенного составов — как для германия, так и для кремния. Связано это с тем, что теплопроводность определяется полным временем релаксации фононов, усредненным по всем термически возбужденным фононным состояниям. Вклад в него вносит не только изотопическое рассеяние, но и процессы фонон-фононного рассеяния, связанные с ангармонизмом колебаний решетки, рассеяние фононов на границах образца и т. д.

В данной работе мы хотим обратить внимание на другой кинетический эффект — а именно, поглощение ультразвука, на которое рассеяние звуковых волн на изотопическом беспорядке может оказывать более существенное влияние, чем на теплопроводность и термоэдс.

Коэффициент поглощения ультразвуковых волн  $\alpha_\lambda(\mathbf{q})$  с волновым вектором  $\mathbf{q}$  и поляризацией  $\lambda$  пропорционален скорости релаксации фононов  $\nu_{ph}^\lambda(\mathbf{q}, T)$  (см., например, [12, 13]):

$$\alpha_\lambda(\mathbf{q}, T) = \frac{\nu_{ph}^\lambda(\mathbf{q}, T)}{2s_\lambda}, \quad (2)$$

где  $s_\lambda$  — скорость фононов,  $T$  — температура. Как следует из выражения (2), процедура усреднения по фононным модам не входит в определение коэффициента поглощения  $\alpha_\lambda(\mathbf{q}, T)$ . Выражение (2) справедливо при выполнении неравенства  $\omega_{q\lambda} \tau_{ph}^\lambda(\mathbf{q}, T) \gg 1$ ,  $\tau_{ph}^\lambda(\mathbf{q}, T) = 1/\nu_{ph}^\lambda(\mathbf{q}, T)$ . Поэтому ниже мы ограничимся рассмотрением интервала

температур и волновых векторов  $\mathbf{q}$ , в котором это неравенство выполняется. Доминирующий вклад в затухание звуковых волн в этой области вносят граничное рассеяние фононов, рассеяние на дефектах, включая и изотопическое рассеяние, и нормальные процессы фонон-фононного рассеяния (см., например, [12]). Учетом этих процессов релаксации мы и ограничимся в данной работе. Экспериментальные исследования поглощения ультразвука [12, 13] показывают, что неравенство  $\omega_{q\lambda} \tau_{ph}^\lambda(\mathbf{q}, T) \gg 1$  выполняется при низких температурах, а именно, при температурах меньших 50 К, 100 К и 400 К соответственно для кристаллов германия, кремния и алмаза. Очевидно, что в указанных температурных областях процессы фонон-фононного рассеяния с перебросом неэффективны. В противоположном предельном случае,  $\omega_{q\lambda} \tau_{ph}^\lambda(\mathbf{q}, T) \ll 1$ , соответствующем механизму поглощения Ахиезера, правильнее рассматривать фононы как квазичастицы, движущиеся в плавно меняющемся поле звуковой волны. В этом случае необходимо учитывать процессы фонон-фононного переброса [12].

Заметим, что изотопическое рассеяние не зависит от температуры и вносит постоянный вклад в коэффициент поглощения ультразвука. Скорости релаксации фононных мод в ангармонических процессах рассеяния быстро убывают с уменьшением температуры, поэтому при достаточно низких температурах изотопическое рассеяние может давать главный вклад в затухание ультразвуковых волн. В этом случае для идеальных кристаллов

$$\alpha_\lambda(g_i) \approx \alpha_{0\lambda} g_i. \quad (3)$$

Поскольку фактор изотопического беспорядка уменьшается более чем в 7000 (!) раз при переходе от  $^{nat}\text{Ge}$  к  $^{70}\text{Ge}$  (99.99 %), изотопический эффект для коэффициента поглощения ультразвука может достигать «гигантских» величин, в отличие от изотопических эффектов для теплопроводности и термоэдс.

Следует отметить еще одно обстоятельство, которое значительно повышает ценность экспериментального изучения поглощения ультразвука в изотопически модифицированных кристаллах. Именно в этих структурно совершенных и химически чистых кристаллах могут проявиться тонкие особенности релаксации фононных мод, обусловленных ангармонизмом колебаний решетки.

## 2. ИЗОТОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ПОГЛОЩЕНИИ ПОПЕРЕЧНОГО УЛЬТРАЗВУКА В КРИСТАЛЛАХ ГЕРМАНИЯ, КРЕМНИЯ И АЛМАЗА

Рассмотрим для примера коэффициент поглощения поперечного ультразвука. Согласно общепринятым представлениям [1–11, 14–16], основным механизмом релаксации поперечного ультразвука в нормальных трехфононных процессах рассеяния является механизм Ландау–Румера, в котором слияние поперечного и продольного фононов порождает продольный фонон ( $T + L \rightarrow L$ ) [17]. Этот механизм релаксации считается основным и для поперечных тепловых фононов [1–11, 14–16]. Отметим, что в работе [18] для модели изотропной среды показано, что матричный элемент трехфононных процессов рассеяния для механизма релаксации поперечных фононов  $T \leftrightarrow T + T$  обращается в нуль.

Поэтому ниже предполагается, что доминирующий вклад в релаксацию поперечного звука вносит изотопическое рассеяние и нормальные процессы рассеяния фононов в механизме Ландау–Румера. Тогда, согласно правилу Маттисена,

$$\nu_{ph}^T \approx \nu_{phN}^{TLL} + \nu_{phi}^T, \quad (4)$$

где скорость релаксации поперечных фононов при рассеянии на изотопическом беспорядке

$$\nu_{phi}^T \approx B_i T^4 z_1^A, \quad z_1 = z_{qT} = \frac{\hbar \omega_{qT}}{k_B T}, \quad (5)$$

$$B_i = g \left( \frac{\hbar}{k_B} \right)^4 \frac{V_0}{4\pi s_T^3}.$$

Здесь  $V_0$  — объем, приходящийся на один атом,  $s_T$  — скорость поперечных фононов.

Скорость релаксации поперечных фононов в механизме Ландау–Румера для кристаллов кубической симметрии имеет вид

$$\nu_{phN}^{TLL} = T^5 z_1 B^T(z_1, T),$$

$$B^T(z_1, T) = \frac{k_B^5 S^{*2} (1 - S^{*2})}{16\pi \hbar^4 \rho^3 s_T s_L^8} \frac{\text{sh}(z_1/2)}{(z_1/2)} J_z(z_1, T). \quad (6)$$

Коэффициент  $B^T(z_1, T)$  определен в работе [19]. В длинноволновом пределе,  $z_1/z \ll 1$ , при температурах, значительно меньших температуры Дебая, выражение (6) переходит в формулу Ландау–Румера [17] с коэффициентом  $B^T = B_{T0}$ , который не зависит от волнового вектора фононов и температуры и для кубических кристаллов имеет вид

$$B_{T0} = \pi^3 k_B^5 S^{*2} (1 - S^{*2}) [15 \hbar^4 \rho^3 s_T s_L^8]^{-1} \times$$

$$\times \{ A^2 + A [2S^{*2}(2\tilde{c}_{155} + \Delta C) + 3\tilde{c}_{155}(1 - S^{*2})] +$$

$$+ (2\tilde{c}_{155} + \Delta C)^2 S^{*4} + 3(2\tilde{c}_{155} + \Delta C)\tilde{c}_{155} S^{*2} (1 - S^{*2}) +$$

$$+ 2.5\tilde{c}_{155}^2 (1 - S^{*2})^2 \}. \quad (7)$$

Здесь

$$\Delta C = c_{11} - c_{12} - 2c_{44}, \quad \tilde{c}_{155} = c_{155} - c_{144} - 2c_{456},$$

$$S^* = \frac{s_T}{s_L}, \quad A = c_{12} + 3c_{44} + 2c_{144} + 4c_{456},$$

$s_L$  и  $s_T$  — скорости продольных и поперечных фононов, а  $c_{ij}$  и  $c_{ijk}$  — термодинамические модули упругости соответственно второго и третьего порядков. В отличие от работы [19], где для модулей упругости использовалась нормировка Таккера и Рэмптона [13], здесь используется нормировка, принятая в работах [20–22]. Переход к нормировке Таккера и Рэмптона [13] осуществляется путем подстановки  $c_{ijk}^{TR} = (1/6)c_{ijk}$ . Заметим, что модули упругости  $\Delta C$  и  $\tilde{c}_{155}$  характерны для кубических кристаллов и отличают их от изотропной среды. Равенство нулю этих модулей означает переход к модели изотропной среды. Поэтому первое слагаемое в выражении (7) соответствует изотропному рассеянию, второе — интерференции изотропного и анизотропного рассеяния, а три последних слагаемых — вкладу, связанному с кубической анизотропией.

Величины термодинамических модулей третьего порядка экспериментально определены в работах [20, 21] в нормировке, принятой Браггером [22], и приведены в табл. 1. Переход к нормировке Бирча  $c_{ijk}^B$  [23] осуществляется подстановкой

$$c_{111} = 6c_{111}^B, \quad c_{112} = 2c_{112}^B, \quad c_{123} = 2c_{123}^B,$$

$$c_{144} = \frac{1}{2}c_{144}^B, \quad c_{155} = \frac{1}{2}c_{155}^B, \quad c_{456} = \frac{1}{4}c_{456}^B. \quad (8)$$

Отметим, что в обзоре [20] для термодинамического модуля упругости  $c_{456}$  ошибочно приведен коэффициент перехода к нормировке Бирча:  $1/8$  вместо  $1/4$  (см. [22, 24]). Этот коэффициент был использован в работе [19] для расчета скоростей релаксации фононов в механизме Ландау–Румера. Для исправления этой неточности необходимо значения модуля  $c_{456}$ , приведенные в табл. 1 работы [19] в нормировке Таккера и Рэмптона [13], умножить на два. Это исправление не приводит к качественному изменению результатов, полученных в работе [19] для частот релаксации в кристаллах германия, кремния и алмаза (ср. рис. 3а, б и 5 при  $g = 0$  данной работы с рис. 4 работы [19]). При этом изменяются количественные соотношения между величинами параметров  $A$  и  $\tilde{c}_{155}$ , характеризующих вклады изотропного

**Таблица 1.** Величины термодинамических модулей упругости для кристаллов германия, кремния и алмаза, согласно работам [19, 20], в нормировке [21] в единицах  $10^{12}$  дин/см<sup>2</sup>

	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{44}$	$c_{111}$	$c_{112}$	$c_{123}$	$c_{144}$	$c_{155}$	$c_{456}$
Германий	1.289	0.483	0.671	-7.10	-3.89	-0.18	-0.23	-2.92	-0.53
Кремний	1.657	0.638	0.796	-8.25	-4.51	-0.64	0.12	-3.10	-0.64
Алмаз	10.76	1.25	5.758	-62.6	-22.6	1.12	-6.74	-28.6	-8.23

и анизотропного рассеяния, и, соответственно, между различными вкладами в частоты релаксации для рассматриваемых кристаллов. Исправленные значения расчетных параметров  $\Delta C$ ,  $A$  и  $\tilde{c}_{155}$  приведены в табл. 2. Проведенные нами оценки показали, что в кристаллографическом направлении [100] вклад изотропного рассеяния составляет примерно 0.1 % для германия, 6 % для кремния и 52 % для алмаза, интерференционный член дает 5 % для германия и 40 % для алмаза, а вклад анизотропного рассеяния составляет примерно 95 % для германия и 8 % для алмаза. Таким образом, наиболее анизотропным из рассмотренных кристаллов является германий. Для кристаллов германия и алмаза интерференционный член положителен, поскольку величины  $A$  и  $\tilde{c}_{155}$  имеют одинаковый знак (см. табл. 2), тогда как для кристаллов кремния величины  $A_{cub}$  и  $\tilde{c}_{155}$  имеют противоположные знаки, и интерференционное рассеяние вносит отрицательный вклад в скорость релаксации поперечных фононов, причем его абсолютная величина в три раза меньше вклада анизотропного рассеяния.

Исправленные значения параметров  $V_{T0}$  приведены в табл. 2. Оказалось, что теория упругости дает величины коэффициентов  $V_{T0}$  примерно в 40 раз большие для кристаллов германия и кремния, чем значения подгоночных параметров  $V_{T0}$ , которые использовались при анализе теплопроводности этих кристаллов с различным изотопическим составом в работах [3–7, 25, 26] (см. табл. 2 в работе [26]). Отметим, что для тепловых фононов ( $z_1 > 1$ ) скорости релаксации  $\nu_{phN}^{TLL}(z_1, T)$  оказываются существенно меньшими, чем дает теория Ландау – Румера для кристаллов германия, кремния и алмаза в температурной области  $1 \text{ К} < T < 100 \text{ К}$ . Поэтому эффективное значение параметра  $V_{T0}$  для тепловых фононов существенно меньше, чем дает теория упругости в длинноволновом приближении (см. [19]). Однако даже с учетом этого эффективные скорости релаксации  $\nu_{phN}^{TLL}$ , усредненные по тепловым фононам, для кристаллов германия и кремния с различным

изотопическим составом, рассчитанные в рамках теории упругости, оказались на порядок большими, чем полученные с помощью подгоночных параметров  $V_{T0}$  [3–5, 25, 26]. Такое расхождение результатов, полученных в рамках теории упругости, с результатами тщательной подгонки экспериментальных данных по теплопроводности кристаллов германия с различным составом изотопов [3–5, 25, 26] требует дополнительных экспериментальных исследований коэффициентов поглощения ультразвука в изотопически модифицированных кристаллах германия, кремния и алмаза.

Заметим, что при аппроксимации температурной зависимости теплопроводности в рамках релаксионного метода [3–16] обычно используются выражения для скоростей релаксации фононов в ангармонических процессах рассеяния, полученные в длинноволновом приближении для модели изотропной среды. Оба эти приближения, как показано в работе [19], не являются корректными для расчета теплопроводности кристаллов германия, кремния и алмаза, имеющих кубическую симметрию с существенной упругой анизотропией как второго, так и третьего порядков. Говорить об однозначности процедуры нахождения параметров, определяющих скорости релаксации фононов в ангармонических процессах рассеяния, полученных в некорректных приближениях, да еще при вариации четырех (!) подгоночных параметров теории, вряд ли уместно. Расчеты скоростей релаксации фононов в ангармонических процессах рассеяния из экспериментально определенных модулей упругости второго и третьего порядков для кристаллов германия и кремния дают более надежную оценку частот релаксации, поскольку в них учитывается кубическая анизотропия кристалла как для гармонической, так и для ангармонической энергии. Такие расчеты позволяют найти коэффициенты поглощения как длинноволнового, так и коротковолнового ультразвука. Кроме того, они позволяют определить эффективные процессы релаксации тепловых фононов различных поляриза-

**Таблица 2.** Величины параметров  $\Delta C$ ,  $\tilde{c}_{112}$ ,  $\tilde{c}_{111}$ ,  $\tilde{c}_{155}$ ,  $A$  и  $B_{T0}$  для кристаллов германия, кремния и алмаза в единицах  $10^{12}$  дин/см<sup>2</sup>

	$\Delta C$	$\tilde{c}_{112}$	$\tilde{c}_{111}$	$\tilde{c}_{155}$	$A$	$B_{T0}, \text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-5}$ [100]
Германий	-0.54	-3.25	28.01	-1.63	-0.08	1.2
Кремний	-0.57	-4.1	32.4	-1.9	0.71	0.099
Алмаз	-2.01	-10.24	138.1	-5.4	-27.9	0.0063

ций и существенно уменьшить число подгруппочных параметров теории при расчете теплопроводности этих кристаллов. В этом плане актуальными являются экспериментальные исследования коэффициентов поглощения продольного и поперечного ультразвука в изотопически модифицированных кристаллах германия, кремния и алмаза, а также расчеты скоростей релаксации тепловых и высокочастотных фононов различных поляризаций в ангармонических процессах рассеяния, исходя из экспериментально определенных значений модулей упругости второго и третьего порядков. Отметим, что модель анизотропного континуума ограничена волновыми векторами фононов, существенно меньшими дебаевского. Энергии таких фононов  $\hbar\omega_{qt}$  в единицах  $k_B$  составляют менее 50 К, 100 К и 400 К соответственно для германия, кремния и алмаза.

Для исследования зависимости скорости релаксации  $\nu_{phN}^{TLL}(z_1, T)$  от приведенного волнового вектора  $z_1$  и температуры удобно ввести величины  $\nu_{TLL}^*(z_1, T) = \nu_{phN}^{TLL}(z_1, T)/(B_{T0}T^5)$ , тогда для приближения Ландау–Румера

$$\nu_{TLL}^{*LR}(z_1) = z_1. \quad (9)$$

Расчеты скоростей релаксации, проведенные в работе [19] для кристаллов германия, кремния и алмаза в кристаллографическом направлении [100], показали, что, в отличие от изотропных сред, их зависимости от волнового вектора фононов имеют немонотонный характер с двумя максимумами, второй из которых находится в области высокочастотных фононов  $\hbar\omega_{qT} \gg k_B T$ . Эти особенности скоростей релаксации  $\nu_{TLL}^*(z_1, T)$  обусловлены угловой зависимостью вероятности ангармонического рассеяния и анизотропией упругих свойств рассмотренных кристаллов. Однако в этой работе не рассматривалось влияние изотопического рассеяния и рассеяния на дефектах, которое может при достаточно низких температурах завуалировать особенности, связанные с ангармоническими процессами рассеяния. Здесь, в отличие от

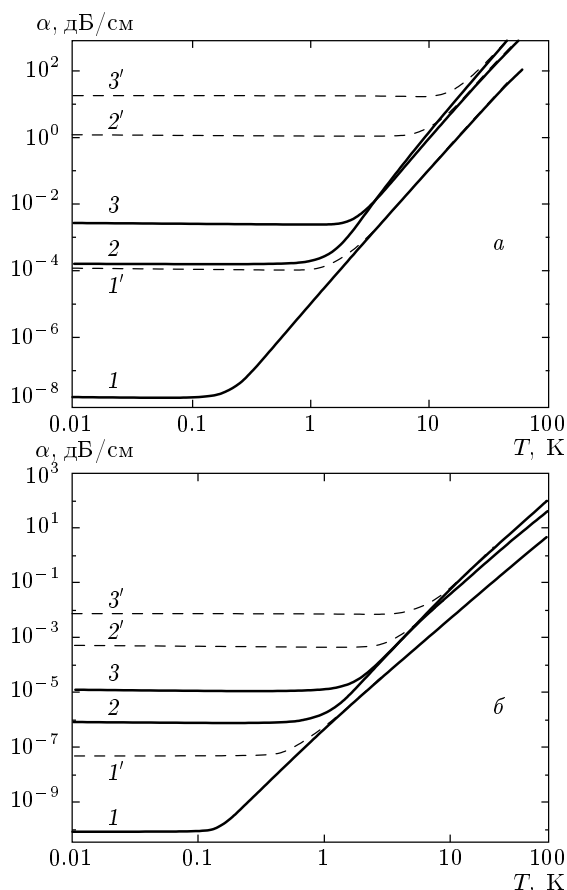
работы [19], мы проанализируем влияние изотопического рассеяния на коэффициент поглощения поперечного ультразвука. Мы покажем, что отмеченные выше особенности скорости релаксации фононов в механизме Ландау–Румера не могут наблюдаться в кристаллах германия, кремния и алмаза с природным составом изотопов. Однако они могут проявляться в изотопически высокообогащенных кристаллах, и, соответственно, зависимости коэффициентов поглощения ультразвука от волнового вектора фононов для этих кристаллов имеют качественно различный вид.

Проанализируем температурную зависимость коэффициента поглощения поперечного ультразвука при фиксированном волновом векторе в кристаллах с различным изотопическим составом. Из формул (2), (4)–(6) найдем

$$\alpha_T(z_1, T) = \frac{8.68(B_{T0}\nu_{TLL}^*T^5 + B_i T_q^4)}{2s_T} \text{ [дБ/см]}, \quad (10)$$

$$T_q \equiv \frac{\hbar\omega_{qT}}{k_B},$$

где  $T_q$  — энергия ультразвукового кванта в кельвинах. На рис. 1 приведены зависимости коэффициента поглощения поперечного ультразвука от температуры для кристаллов <sup>nat</sup>Ge и <sup>70</sup>Ge (99.99 %) и для <sup>nat</sup>Si и <sup>28</sup>Si (99.983 %) при фиксированной энергии ультразвукового кванта. Как видно на рисунках, изотопический эффект достигает достаточно высоких значений только для высокоэнергетических фононов, поскольку именно для них доминирует рэлеевское рассеяние на изотопическом беспорядке. Различные высоты полков в начале координат как раз и показывают роль изотопического рассеяния. Заметим, что при  $T < T_q$  коэффициент  $\alpha$  стремится к константе, характерной для изотопического рассеяния, а при  $T \gg T_q$  выходит на зависимость  $T^4$ , характерную для механизма Ландау–Румера. Причем максимальный изотопический эффект имеет место в области температур  $T < T_q$  ( $T_q/T = z_1 > 1$ ). При



**Рис. 1.** Зависимости коэффициента поглощения поперечного ультразвука от температуры для кристаллов германия (а) и кремния (б) в кристаллографическом направлении [100] при фиксированной энергии ультразвукового кванта:  $T_q = 1$  К — кривые 1 и 1',  $T_q = 10$  К — кривые 2 и 2',  $T_q = 20$  К — кривые 3 и 3'. Для кристаллов  $^{nat}\text{Ge}$  и  $^{nat}\text{Si}$  — штриховые линии, для  $^{70}\text{Ge}$  (99.99 %) и  $^{28}\text{Si}$  (99.983 %) — сплошные линии

этом отношении коэффициенты поглощения ультразвука для кристаллов германия  $\alpha(g_{nat})/\alpha(g_{99.99\%})$  при  $T < T_q$  стремятся к отношению факторов изотопического беспорядка  $g_{nat}/g_{99.99\%}$  (примерно 7000 для германия). Эта грубая оценка показывает, что изотопический эффект в коэффициенте поглощения ультразвука может достигать «гигантских» величин при достаточно высоких частотах и достаточно низких температурах.

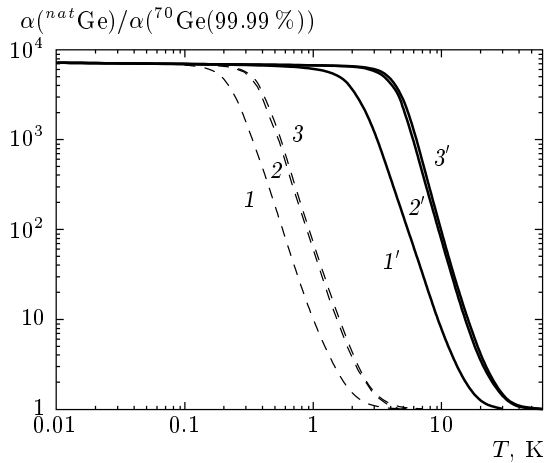
При экспериментальном изучении поглощения ультразвука в кристаллах прежде всего возникает вопрос: в каком кристаллографическом направлении величина изотопического эффекта в поглощении звука в условиях конкуренции изото-

пического и ангармонических процессов рассеяния будет максимальна? Поэтому ниже рассмотрим влияние кубической анизотропии упругих свойств на изотопический эффект в поглощении поперечного ультразвука на примере кристаллов германия. Как следует из формулы (10), величина изотопического эффекта в коэффициенте поглощения звука в условия конкуренции изотопического и ангармонических процессов рассеяния максимальна в том кристаллографическом направлении, для которого коэффициент  $B_i$  максимален, а коэффициент  $B_{T_0}$  минимален. Согласно формуле (5) коэффициент  $B_i$  максимален для направления, в котором скорость поперечных фононов минимальна. Например, для кристаллов германия  $s_T([100]) = 3.55 \cdot 10^5$  см/с,  $s_T([111]) = 3.04 \cdot 10^5$  см/с,  $s_{T1}([110]) = 2.75 \cdot 10^5$  см/с для медленной поперечной волны и  $s_{T2}([110]) = 3.55 \cdot 10^5$  см/с для быстрой поперечной волны [11]. Если в направлении [110] взять скорость звука для медленной поперечной моды, то отношение коэффициентов  $b_i = B_i(^{nat}\text{Ge})/B_i(^{70}\text{Ge}(99.99\%))$  для Ge в различных кристаллографических направлениях имеет вид  $b_i([100]) : b_i([110]) : b_i([111]) = 1.7 : 3.7 : 2.7$ . Оценки показывают, что коэффициент  $B_{T_0}$  минимален в направлении [111], а отношение коэффициентов  $B_{T_0}$  для различных кристаллографических направлений имеет вид  $B_{T_0}([100]) : B_{T_0}([110]) : B_{T_0}([111]) = 1.2 : 0.46 : 0.37$ .

Численный анализ отношения коэффициентов поглощения ультразвука  $b_\alpha = \alpha(^{nat}\text{Ge})/\alpha(^{70}\text{Ge}(99.99\%))$ , согласно выражению (10), в условиях конкуренции изотопического и ангармонических процессов рассеяния показывает (см. рис. 2), что величины отношений  $b_\alpha$  для направлений [111] и [110] (для медленной поперечной моды) близки, тогда как для направлений [100] и [110] (для быстрой поперечной волны) величины  $b_\alpha$  значительно меньше. Как видно на рис. 2, коэффициент  $b_\alpha(T)$  при  $T \gg T_q$  стремится к единице, а при уменьшении температуры ( $T < T_q$ ) быстро приближается к отношению факторов изотопического беспорядка  $g_{nat}/g_{enrich}$ . Для иллюстрации низкотемпературного поведения коэффициента  $b_\alpha(T)$  в различных кристаллографических направлениях в табл. 3 приведены его значения для разных температур и величин параметра  $T_q$  (частоте ультразвука 10 ГГц соответствует  $T_q = 0.48$  К). Из таблицы следует, что при измерении коэффициента поглощения ультразвука в кристаллах германия на частоте 10 ГГц необходимо проводить измерения при температурах существенно ниже 4 К, чтобы

**Таблица 3.** Величины коэффициентов  $b_\alpha(T)$  для кристаллов германия в различных кристаллографических направлениях для разных температур и значений параметра  $T_q$

	$T_q = 0.48$ К			$T_q = 1$ К			$T_q = 10$ К		
	1 К	4 К	10 К	1 К	4 К	10 К	1 К	4 К	10 К
$b_\alpha$ [100]	1.92	1.003	1.00012	9.53	1.031	1.001	6791	367.1	7.79
$b_\alpha$ [110]	4.1	1.011	1.0003	59.59	1.18	1.004	7194	4966	86.65
$b_\alpha$ [111]	3.57	1.0093	1.00029	51.66	1.16	1.005	7193	4419	69.11



**Рис. 2.** Зависимости отношения коэффициентов поглощения ультразвука от температуры для кристаллов германия  $\alpha(^{nat}\text{Ge})/\alpha(^{70}\text{Ge}(99.99\%))$  при фиксированных энергиях ультразвукового кванта  $T_q = 1$  К (кривые 1, 2, 3) и  $T_q = 20$  К (кривые 1', 2', 3') в различных кристаллографических направлениях: кривые 1, 1' — для направления [100]; кривые 2, 2' — для направления [111]; кривые 3, 3' — для медленной поперечной моды в направлении [110]

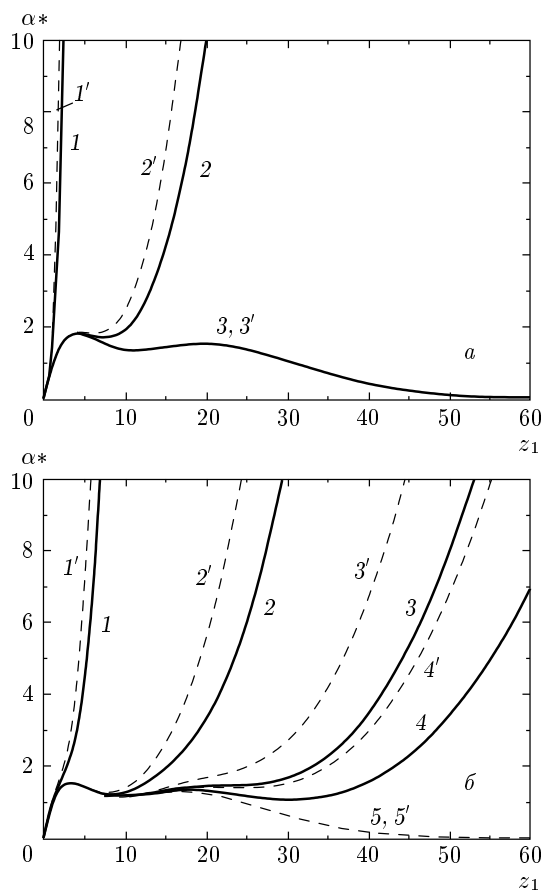
получить заметный изотопический эффект. Хотя в направлении [110] для медленной поперечной моды коэффициент  $b_\alpha$  несколько выше, чем в направлении [111], однако в направлении [111] поперечные моды вырождены, и не надо предпринимать дополнительных усилий, для того чтобы обеспечить заданную поляризацию поперечной моды. Таким образом, направление [111] для кристаллов германия и кремния оптимально для получения максимальных величин изотопического эффекта в поглощении звука в условиях конкуренции изотопического и ангармонических процессов рассеяния.

Более интересно проявляется изотопический эф-

фект на зависимости коэффициента поглощения поперечного ультразвука от приведенного волнового вектора  $z_1$  при фиксированной температуре. Для анализа этой зависимости введем безразмерный коэффициент  $\alpha_T^*(z_1, T)$ :

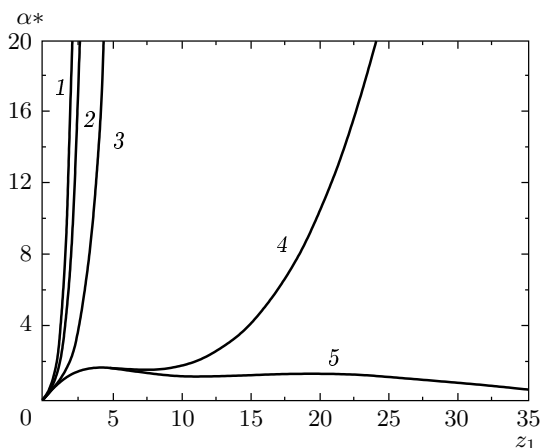
$$\alpha_T^*(z_1, T) = \frac{\alpha_T(z_1, T)2s_T}{B_{T0}T^5} = \nu_{TLL}^* + \frac{B_i}{B_{T0}T} z_1^4. \quad (11)$$

Как видно на рис. 3, в пределе длинных волн ( $z_1 \ll 1$ ) эти зависимости для кристаллов  $^{nat}\text{Ge}$  и  $^{70}\text{Ge}$  (99.99%), как и для  $^{nat}\text{Si}$  и  $^{28}\text{Si}$  (99.983%) практически не различаются, поскольку в этой области доминирует механизм Ландау–Румера (см. формулы (9) и (11)). Однако для тепловых и высокочастотных поперечных мод при  $z_1 \gg 1$  зависимости коэффициентов поглощения ультразвука имеют качественно различный характер для природного и высокообогащенного германия. Для  $^{nat}\text{Ge}$  коэффициент поглощения  $\alpha_T^*(z_1, T)$  является монотонно возрастающей функцией приведенного волнового вектора  $z_1$ . Тогда как для высокообогащенных кристаллов  $^{70}\text{Ge}$  (99.99%) и  $^{28}\text{Si}$  (99.983%) его зависимости имеют немонотонный характер с максимумом при  $z_1 \approx 4.5$  и минимумом при  $z_1 \approx 7.5$ . И только при значениях  $z_1 > 15$  коэффициент поглощения ультразвука выходит на зависимость  $z_1^4$ , характерную для изотопического рассеяния. Однако любопытная картина возникает при более высокой степени изотопического обогащения кристаллов германия и кремния: на зависимостях коэффициентов поглощения ультразвука появляются второй максимум и второй минимум (см., например, рис. 3б, кривые 3, 3', и 4, 4' для кремния). Эти новые особенности обусловлены доминирующей ролью ангармонических процессов рассеяния по сравнению с изотопическим рассеянием для коротковолновых фононов. Рисунок 4 иллюстрирует влияние изотопического беспорядка на зависимости коэффициента поглощения ультразвука от приведенного волнового вектора  $z_1$  для



**Рис. 3.** Зависимости коэффициента поглощения поперечного ультразвука от приведенного волнового вектора  $z_1$  для кристаллов германия (а) и кремния (б) в кристаллографическом направлении [100] при фиксированных температурах (10 К — штриховые линии и 20 К — сплошные линии): а) кривые 1 и 1' — для кристаллов  $^{nat}\text{Ge}$ ; кривые 2 и 2' — для кристаллов  $^{70}\text{Ge}$  (99.99 %); кривые 3 и 3' — для моноизотопного германия  $^{70}\text{Ge}$  ( $g = 0$ ); б) кривые 1 и 1' — для кристаллов  $^{nat}\text{Si}$ ; кривые 2 и 2' — для кристаллов  $^{28}\text{Si}$  (99.983 %); кривые 3 и 3' — для кристаллов  $^{28}\text{Si}$  (99.994 %,  $g = 7 \cdot 10^{-8}$ ); кривые 4 и 4' — для кристаллов  $^{28}\text{Si}$  (99.998 %,  $g = 3 \cdot 10^{-8}$ ); кривые 5 и 5' — для моноизотопного кремния  $^{28}\text{Si}$  ( $g = 0$ )

изотопически модифицированных кристаллов германия, исследованных в работах [2, 3]. Как видно на этом рисунке, для изотопически разупорядоченных кристаллов, а также для кристаллов  $^{70}\text{Ge}$  (96.3 %,  $g = 7.57 \cdot 10^{-5}$ ) со сравнительно невысокой степенью изотопического обогащения коэффициент поглощения ультразвука является монотонно возрастающей функцией приведенного волнового вектора  $z_1$ , и осо-



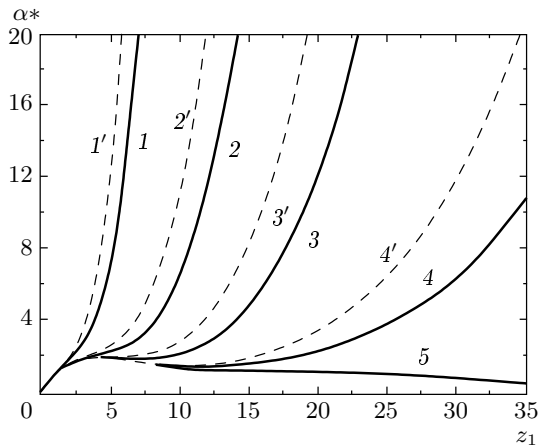
**Рис. 4.** Зависимости коэффициента поглощения поперечного ультразвука от приведенного волнового вектора  $z_1$  при температуре 20 К для кристаллов Ge с различной степенью изотопического обогащения: кривая 1 — для кристаллов  $^{70/76}\text{Ge}$  (50/50,  $g = 1.53 \cdot 10^{-3}$ ); кривая 2 — для кристаллов  $^{nat}\text{Ge}$  ( $g = 5.87 \cdot 10^{-4}$ ); кривая 3 — для кристаллов  $^{70}\text{Ge}$  (96.3 %,  $g = 7.57 \cdot 10^{-5}$ ); кривая 4 — для кристаллов  $^{70}\text{Ge}$  (99.99 %,  $g = 0.816 \cdot 10^{-7}$ ); кривая 5 — для моноизотопного германия  $^{70}\text{Ge}$  ( $g = 0$ )

бенности, связанные с ангармоническими процессами рассеяния, не проявляются в этих кристаллах.

Аналогичный тип зависимости имеет место для кристаллов алмаза с природным и изотопически обогащенными составами (см. рис. 5). Для кристаллов алмаза с природным составом изотопов  $^{12}\text{C}$  (98.9 %) и для обогащенного  $^{12}\text{C}$  (99.93 %) на коэффициенте поглощения ультразвука не будут проявляться особенности, связанные с ангармоническими процессами рассеяния. И только при содержании изотопа  $^{13}\text{C}$  меньшем, чем 0.01 %, на зависимости коэффициента поглощения ультразвука может проявиться немонотонность, характерная для ангармонических процессов рассеяния в кубических кристаллах. Как уже отмечалось, немонотонная зависимость коэффициента поглощения ультразвука от волнового вектора фононов связана с кубической анизотропией рассматриваемых кристаллов и угловой зависимостью вероятности рассеяния фононов в ангармонических процессах рассеяния.

Рассмотрим отмеченную в работе [19] возможность экспериментального наблюдения необычной зависимости коэффициента поглощения поперечного ультразвука от волнового вектора в высокообогащенных кристаллах германия, кремния и алмаза при учете изотопического рассеяния. При доста-





**Рис. 5.** Зависимости коэффициента поглощения поперечного ультразвука от приведенного волнового вектора  $z_1$  для кристаллов алмаза в кристаллографическом направлении  $[100]$  при фиксированных температурах (50 К — штриховые линии, 100 К — сплошные линии): кривые 1 и 1' — для природного алмаза с содержанием изотопа  $^{13}\text{C}$  1.1% ( $g = 7.5 \cdot 10^{-5}$ ); кривые 2 и 2' — для алмаза с содержанием  $^{13}\text{C}$  0.07% ( $g = 4.9 \cdot 10^{-6}$ ); кривые 3 и 3' — для алмаза с содержанием  $^{13}\text{C}$  0.01% ( $g = 6.9 \cdot 10^{-7}$ ); кривые 4 и 4' — для алмаза с содержанием  $^{13}\text{C}$  0.001% ( $g = 6.9 \cdot 10^{-8}$ ); кривые 5 — для моноизотопного алмаза  $^{12}\text{C}$  ( $g = 0$ )

точно низких температурах величина  $\nu^*(z_1, T)$  (см. рис. 5 в работе [19]) слабо зависит от температуры и является фактически функцией только  $z_1$ . Положения максимумов и минимумов и их величины изменяются менее чем на 1% в температурном интервале 1–20 К для германия, 1–60 К для кремния и 1–100 К для алмаза. Как видно на рис. 2 и 4, для изотопически высокообогащенных кристаллов германия, кремния и алмаза при  $z_1 < 6$  изотопическое рассеяние вносит малый вклад в коэффициент поглощения ультразвука. Это обстоятельство позволяет определить зависимость коэффициента поглощения ультразвука от волнового вектора (при фиксированной температуре) из измерений температурной зависимости коэффициента  $\alpha_T(T)$  при фиксированной энергии фонона. Для этого необходимо из данных  $\alpha_T(T)$  определить величину  $\alpha_T^*(z_1, T)$  и согласно выражению (11) перестроить функцию  $\alpha_T^*(z_1, T)$  уже как функцию  $z_1$ , считая температуру фиксированной. Таким образом, из измерения температурной зависимости  $\alpha_T(T)$  для ультразвука с  $\hbar\omega_q \approx 10$  К в интервале 1–50 К можно определить  $\alpha_T^*(z_1)$  в интервале приведенных волновых векторов  $0.2 < z_1 < 10$ .

На это обстоятельство мы хотели бы обратить внимание экспериментаторов.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РОЛИ ГРАНИЧНОГО РАССЕЯНИЯ

До сих пор речь шла об объемном коэффициенте поглощения поперечного ультразвука. Однако в образцах конечных размеров всегда присутствует граничное рассеяние звуковых квантов, которое приводит не только к релаксации импульса звуковых волн, но и к изменению их поляризации. На важную роль изменения поляризации рассеянных волн при отражении от граничной поверхности в кубических кристаллах было указано в работе [27]. К сожалению, вопрос о роли граничного рассеяния в поглощении ультразвука разработан слабо (см. [12, 13]). Поэтому при оценке этого эффекта мы будем исходить из результатов, полученных для решеточной теплопроводности кристаллов германия и кремния [2–5, 25, 26]. Скорость релаксации фононов при рассеянии на границах образца, как и рассеянии на изотопическом беспорядке, не зависит от температуры и определяется выражением

$$\nu_{phB}^\lambda = \frac{s\lambda}{L_c} \left\{ \frac{1-P}{1+P} + \frac{L_c}{l} \right\} = C_{B\lambda} \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}, \quad (12)$$

$$C_{BL} = C_{Bt}S_*, \quad L_c = 1.12\sqrt{S},$$

где  $l$  — длина образца,  $S$  — площадь поперечного сечения образца,  $P$  — вероятность зеркального отражения фононов,  $L_c$  — длина Казимира. Длина исследованных в работах [2, 3] образцов составляла 20–40 мм, площадь сечения 2–6 мм<sup>2</sup>. Величина  $\nu_{phB}$  в кристаллах германия и кремния с различным изотопическим составом составляла  $(1-2) \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$ . Необходимым условием наблюдения изотопического эффекта в коэффициенте поглощения ультразвука является выполнение неравенства  $\nu_{phi}^\lambda > \nu_{phB}^\lambda$ .

Для кристаллов германия и кремния нетрудно получить следующие выражения для скоростей  $\nu_{phi}^T$ :

$$\nu_{phi}^T \approx 9.8 \frac{g}{g_{nat}} T_q^4, \quad \nu_{phi}^T \approx 7.2 \frac{g}{g_{nat}} T_q^4. \quad (13)$$

Оценки показывают, что для высокочастотного ультразвука с энергиями  $T_q \approx (10, 30, 50)$  К скорости релаксации поперечных фононов на изотопическом беспорядке по порядку величины составляют  $\nu_{phi}^T \approx (10^{-1}, 10, 10^2) \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$  как для германия, так и для кремния. Таким образом, при измерении коэффициента поглощения ультразвука на тех же образцах германия, что и в работах [2, 3], изотопический эффект будет велик только для гиперзвуковых

квантов с энергиями  $T_q > 20$  К. Однако путем увеличения поперечного сечения образцов и при более тщательной полировке поверхностей можно добиться уменьшения граничного рассеяния по крайней мере на порядок величины. Это позволит для высокообогащенных кристаллов германия и кремния наблюдать изотопический эффект более близкий к его объемному значению (см. приведенные выше оценки). В этом плане более интересным является использование другой геометрии эксперимента [12, 13], а именно, измерение коэффициента поглощения ультразвука на образцах в форме дисков с  $l \ll d$  (где  $d$  — диаметр диска) — либо на отражение, либо на прохождение. При этом при размерах излучателя и приемника гораздо меньших диаметра диска мы избегаемся от рассеяния на боковых гранях образца, а оптической полировкой торцевых граней можно существенно уменьшить роль граничного рассеяния. Тем самым можно понизить частоту ультразвука, на которой может наблюдаться заметный изотопический эффект, а при фиксированной частоте ультразвука — усилить эффект, так как для высокообогащенных кристаллов граничное рассеяние будет определять, по-видимому, нижнюю границу коэффициента поглощения. Однако для наблюдения «гигантского» изотопического эффекта в поглощении ультразвука необходимы исследования в терагерцевом диапазоне частот ( $1$  ТГц  $\approx 50$  К). Отметим, что в кристаллах кремния и алмаза условия наблюдения «гигантского» изотопического эффекта являются более благоприятными из-за существенно более высокой температуры Дебая, чем в германии. Учитывая прогресс, достигнутый при изучении генерации, распространения и поглощения гиперзвуковых квантов терагерцевого диапазона [28–30], техническая возможность таких исследований представляется вполне реальной.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, в данной работе сделан ряд оценок величины изотопического эффекта для коэффициента поглощения ультразвука в кристаллах германия, кремния и алмаза. Этот эффект может достигать «гигантских» величин в отличие от изотопического эффекта в теплопроводности и термоэдс. Показано, что изучение коэффициента поглощения ультразвука в изотопически высокообогащенных кристаллах представляет несомненный интерес как инструмент исследования особенностей ангармонических процессов рассеяния в таких популярных

в микроэлектронике кристаллах как германий, кремний и алмаз.

Авторы выражают благодарность С. Н. Иванову и А. П. Танкееву за обсуждение результатов работы и критические замечания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-02-16912), гранта № НШ 1380.2003.2 Президента РФ, а также Фонда содействия отечественной науки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. T. H. Geballe and G. W. Hull, *Phys. Rev.* **110**, 773 (1958).
2. В. И. Ожогин, А. В. Инюшкин, А. Н. Талденков, А. В. Тихомиров, Г. Э. Попов, Ю. Халлер, К. Ито, *Письма в ЖЭТФ* **63**, 463 (1996).
3. M. Asen-Palmer, K. Bartkowski, E. Gmelin, M. Cardona, A. P. Zhernov, A. V. Inyushkin, A. N. Taldenkov, V. I. Ozhogin, K. M. Itoh, and E. E. Haller, *Phys. Rev. B* **56**, 9431 (1997).
4. R. K. Kremer, K. Graf, M. Cardona, G. G. Devyatych, A. V. Gusev, A. M. Gibin, A. V. Inyushkin, A. N. Taldenkov, and H.-J. Pohl, *Sol. St. Comm.* **131**, 499 (2004).
5. A. V. Inyushkin, A. N. Taldenkov, A. M. Gibin, A. V. Gusev, and H.-J. Pohl, *Phys. Stat. Sol. (c)* **1**, 11, 2995 (2004).
6. А. П. Жернов, А. В. Инюшкин, *УФН* **171**, 827 (2001); **172**, 573 (2002).
7. И. Г. Кулеев, И. И. Кулеев, А. Н. Талденков, А. В. Инюшкин, В. И. Ожогин, К. Ито, Ю. Халлер, *ЖЭТФ* **123**, 1227 (2003).
8. R. Berman, *Phys. Rev. B* **45**, 5726 (1992).
9. W. S. Capinski and H. J. Maris, E. Bauser, I. Silier, M. Asen-Palmer, T. Ruf, M. Cardona, and E. Gmelin, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2109 (1997).
10. J. E. Graebner, M. E. Reiss, L. Seibles, T. M. Hartnett, R. P. Miller, and C. J. Robinson, *Phys. Rev. B* **50**, 3702 (1994).
11. J. R. Olson, R. O. Pohl, J. W. Vandersande, A. Zolten, T. R. Anthony, and W. F. Banholzer, *Phys. Rev. B* **47**, 14850 (1993).
12. B. Truel, C. Elbaum, and B. B. Chick, *Ultrasonic Methods in Solid State Physics*, Acad. Press, New York and London (1969).

13. Дж. Такер, В. Рэмpton, *Гиперзвук в физике твердого тела*, Мир, Москва (1975).
14. В. Л. Гуревич, *Кинетика фононных систем*, Наука, Москва (1980).
15. Р. Берман, *Теплопроводность твердых тел*, Мир, Москва (1962).
16. Б. М. Могилевский, А. Ф. Чудновский, *Теплопроводность полупроводников*, Наука, Москва (1972).
17. L. Landau and J. Rumer, *Sov. Phys.* **11**, 18 (1937).
18. R. A. N. Hamilton and J. E. Parrot, *Phys. Rev.* **178**, 1284 (1969).
19. И. Г. Кулеев, И. И. Кулеев, *ЖЭТФ* **126**, 129 (2004).
20. W. P. Mason, *Phys. Acoustics III — Part B*, 235 (1965).
21. И. Н. Францевич, Ф. Ф. Воронов, С. А. Бакута, *Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов*, Наукова Думка, Киев (1982).
22. K. Brugger, *Phys. Rev.* **133A**, 6, 1611 (1964).
23. F. Birch, *Phys. Rev.* **71**, 11, 809 (1947).
24. R. N. Thurston, *Phys. Acoustics I — Part A*, 235 (1964).
25. И. Г. Кулеев, И. И. Кулеев, *ЖЭТФ* **120**, 649 (2001).
26. И. Г. Кулеев, И. И. Кулеев, *ЖЭТФ* **122**, 558 (2002).
27. P. Carruthers, *Rev. Mod. Phys.* **33**, 92 (1961).
28. C. Thomsen, H. T. Grahn, H. J. Maris, and J. Tauc, *Phys. Rev. B* **34**, 4129 (1986).
29. S. Kojima, N. Tsumura, M. Takeda, and S. Nishizawa, *Phys. Rev. B* **67**, 035102 (2003).
30. N. M. Stanton, R. N. Kini, A. J. Kent, M. Henini, and D. Lehmann, *Phys. Rev. B* **68**, 113302 (2003).