

Исследование дисперсии длинноволновых оптических фононов в цинке с помощью рассеяния света

© Г.А. Болотин, Ю.И. Кузьмин, Ю.В. Князев, Ю.С. Поносов, К. Томсен*

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

* Институт физики твердого тела, Технический университет,
10623 Берлин, Германия

E-mail: ponosov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 13 ноября 2000 г.
В окончательной редакции 7 февраля 2001 г.)

Выполнены измерения температурных зависимостей (5–300 К) рамановских спектров E_{2g} -фононов и оптических постоянных в монокристалле цинка в диапазоне возбуждающих энергий 1.4–2.54 eV. Найдено уменьшение в затухании фононов при возрастании длины волны возбуждающего света. Полученные данные сравниваются с зависимостями фоновой ширины от возбуждающей энергии (зондируемого волнового вектора исследуемых возбуждений), впервые представленными для переходного металла осмия, и расчетами электрон-фононной перенормировки затухания с учетом реального распределения волновых векторов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-02-17390).

Недавнее обнаружение необычайно сильной дисперсии собственных энергий (аномальной дисперсии частот и порогового затухания оптических фононов) в области малых волновых векторов ($q \sim 10^6 \text{ cm}^{-1}$) при исследовании рамановских спектров в переходных металлах [1] поставило вопрос о происхождении электронных возбуждений, определяющих неадиабатические эффекты электрон-фононного взаимодействия.

Эффекты неадиабатической перенормировки спектра длинноволновых оптических фононов (аномальная дисперсия и порог затухания Ландау) [2–4] в области $q \sim \omega_0/v_F$ (ω_0 — фононная частота, v_F — скорость Ферми электронов) основаны на внутризонном механизме и, следовательно, должны существовать как в переходных (d), так и в простых (s, p) металлах. Поиски таких эффектов проводились для последних (Zn [5–7], Cd [5], Bi, Sb [5,7], Be [8]) в ходе изучения температурных зависимостей фононных частот и ширин с использованием метода неупругого рассеяния света. Эксперименты в этих металлах обнаружили возрастание энергий и сужение ширин фононных линий при охлаждении и позволили оценить вклады ангармонизма и электрон-фононного взаимодействия в частотные сдвиги и затухание фононов при низких температурах. Однако ранние измерения были выполнены в узкой области энергий возбуждения (2.41–2.54 eV), что не дало возможности изучить зависимости фононных собственных энергий от величины исследуемого волнового вектора. Оценка порогового волнового вектора $q_0 \sim \omega_0/v_F$, вблизи которого эффекты перенормировки должны возрастать, основанная на имеющихся данных о средней скорости электронов на поверхности Ферми, в случае цинка дает значение $\sim 1.6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$, в то время как эффективная величина исследованного в этих измерениях момента была на порядок больше: $\sim 16 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$. В данной

работе была существенно расширена область возбуждающих энергий при изучении температурных зависимостей фононных частот и ширин для p -металла Zn с целью получения информации об изменениях фононных параметров в доступной области зондируемых волновых векторов, а также осуществлено сравнение полученных результатов с теоретическими предсказаниями и обнаруженными аномалиями в переходных d -металлах.

1. Эксперимент

Измерения проводились на кристалле цинка, имеющем отношение электросопротивлений $\rho_{300 \text{ K}}/\rho_{4.2 \text{ K}} = 560$. Это гарантирует выполнение условий сохранения волнового вектора, обеспечивая величину $q\mathbf{l} \gg 1$, где \mathbf{l} — длина свободного пробега электронов. Предыдущие исследования либо были выполнены на поликристаллах [5,6], либо не содержали информации о чистоте изученных монокристаллов [7]. Поверхности для измерений готовились скалыванием кристалла перпендикулярно гексагональной оси. Поскольку в эксперименте исследовалось рассеяние назад, полученные данные относятся к направлению волнового вектора фононов вдоль оси c . Для возбуждения использовались линии криптонового и титан-сапфирового лазеров (1.4–2.6 eV), что позволило изучить достаточно широкую область фононных моментов $(7–16) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ при $T = 5 \text{ K}$. Спектральная ширина щели в измерениях составляла $\leq 1 \text{ cm}^{-1}$. Оценки величины зондируемого импульса и его размытия вследствие поглощения в поверхностном слое металла были сделаны на основании эллипсометрических измерений оптических постоянных на исследованном кристалле при температурах 80 и 300 К в интервале 0.5–0.3 eV, а также более ранних

оптических исследований при 4.2 К [9]. Оптические характеристики измерялись при помещении образца в сверхвысоковакуумную камеру с давлением остаточных газов 10^{-8} Па. Перед измерениями производилась дополнительная очистка поверхности образца с помощью бомбардировки ионами аргона (ускоряющее напряжение — 300 В, ионный ток — $1 \mu\text{А}$, время очистки — 10 min. Полученные оптические константы были использованы также для определения эффективности рассеяния света при разных возбуждающих энергиях и моделирования наблюдаемой резонансной зависимости сечения рассеяния. Температура образцов, помещенных в оксфордский криостат, изменялась в интервале 5–300 К. Спектры рассеянного света анализировались с помощью спектрометров Дилор ХУ (с охлаждаемым многоканальным детектором) либо ДФС-24 (одноканальная регистрация на основе охлаждаемого фотоумножителя).

2. Результаты и обсуждение

Рамановские спектры цинка, измеренные при различных длинах волн возбуждающего света λ_L и температурах, показаны на рис. 1. Как и сообщалось в ранних публикациях, уменьшение температуры приводит к возрастанию частоты единственной раман-активной в кристалле с гексагональной плотноупакованной структурой (пространственная группа D_{6h}^4) E_{2g} -моды и сужению спектральных линий. Экспериментальные формы фононных линий были аппроксимированы профилями Фохта, представляющими свертку гауссиана (инструментальный контур) и лоренциана (фононная линия). Полученные из такого анализа энергии и ширины фононной моды представлены на рис. 2 и 3 для двух крайних точек диапазона возбуждающих энергий.

Частоты оптических фононов, измеренные с разными длинами волн падающего излучения, в пределах ошибок совпадают при высоких температурах; при самых низких температурах фононная энергия оказывается на 0.5 cm^{-1} выше для более длинноволнового возбуждения (рис. 2). Гораздо большие различия при низких температурах наблюдаются в затухании фононных линий, которое уменьшается в 2 раза при возбуждении спектров с $\lambda_L = 8507 \text{ \AA}$ (рис. 3). Если изменение фононной энергии находится почти в пределах экспериментальной ошибки, то разница в ширине линии, несомненно является реальным фактом. Измеренная нами с $\lambda_L = 4880 \text{ \AA}$ низкотемпературная ширина $\sim 1.7 \text{ cm}^{-1}$ оказалась несколько больше определенной ранее [5,6] (измерения в этих работах были выполнены на поликристаллах неизвестной чистоты и с недостаточным спектральным разрешением), в то время как впервые полученные данные для $\lambda_L = 8507 \text{ \AA}$ дали значение всего $\sim 0.8 \text{ cm}^{-1}$. На рис. 3 также представлены температурные зависимости ширины фононной линии в переходном металле осмии для двух значений волновых векторов $\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$ (зондируемых при использова-

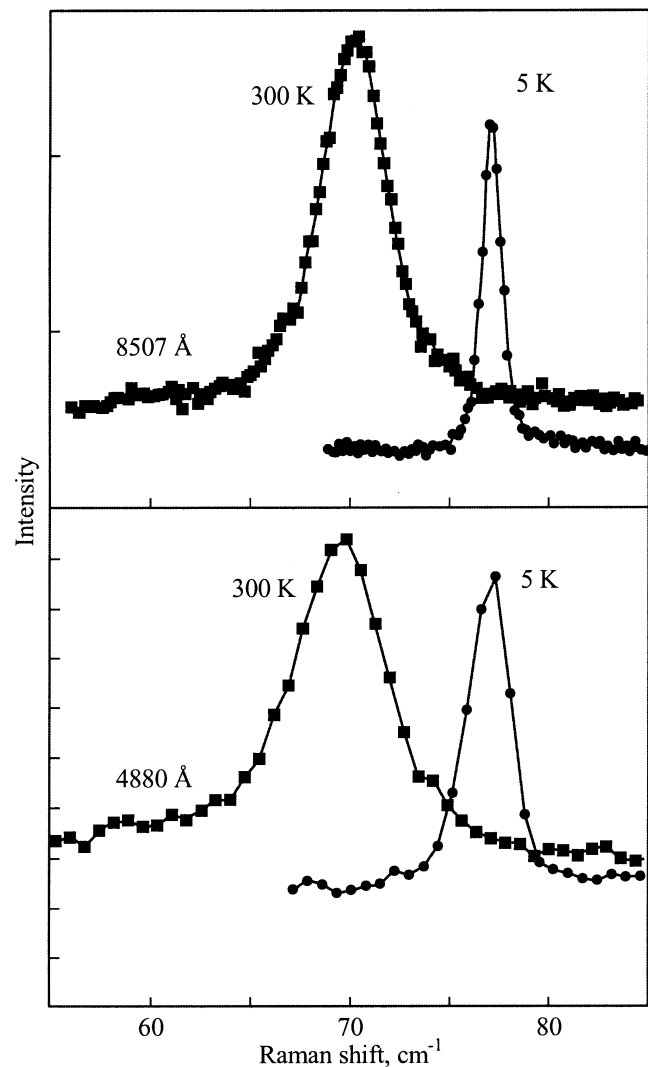


Рис. 1. Рамановские спектры E_{2g} -фононов в Zn, измеренные при различных температурах для двух крайних лазерных линий использованного диапазона возбуждающих энергий.

нии падающего излучения с длинами волн 4880 и 6764 Å) в области существенной дисперсии фононной ветви.)

Именно в осмии [1] мы наблюдали в спектрах электронного рассеяния света зависящие не только от величины, но и от направления волнового вектора электронные возбуждения с энергиями вблизи фононной частоты, определяющие перенормировку колебательных возбуждений. Возрастающее при понижении температуры в обоих металлах различие фононных ширин, измеренных с различными линиями возбуждения (зондирующими фононы с разными величинами импульсов), позволяет предположить, что в цинке, как и в осмии, найденные эффекты определяются взаимодействием с электронными возбуждениями. Как видно из рис. 3, различие между двумя металлами состоит в том, что разница низкотемпературных ширин оказывается большей в переходном металле осмии, демонстрирующем

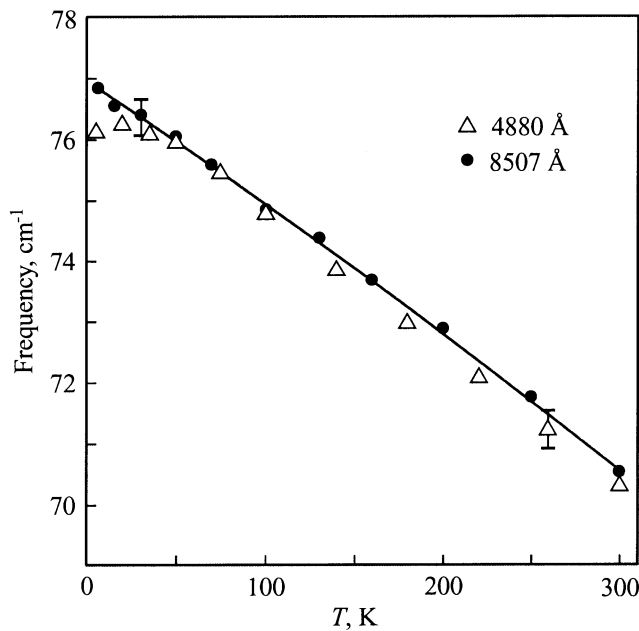


Рис. 2. Температурные зависимости частоты E_{2g} -фонона в Zn.

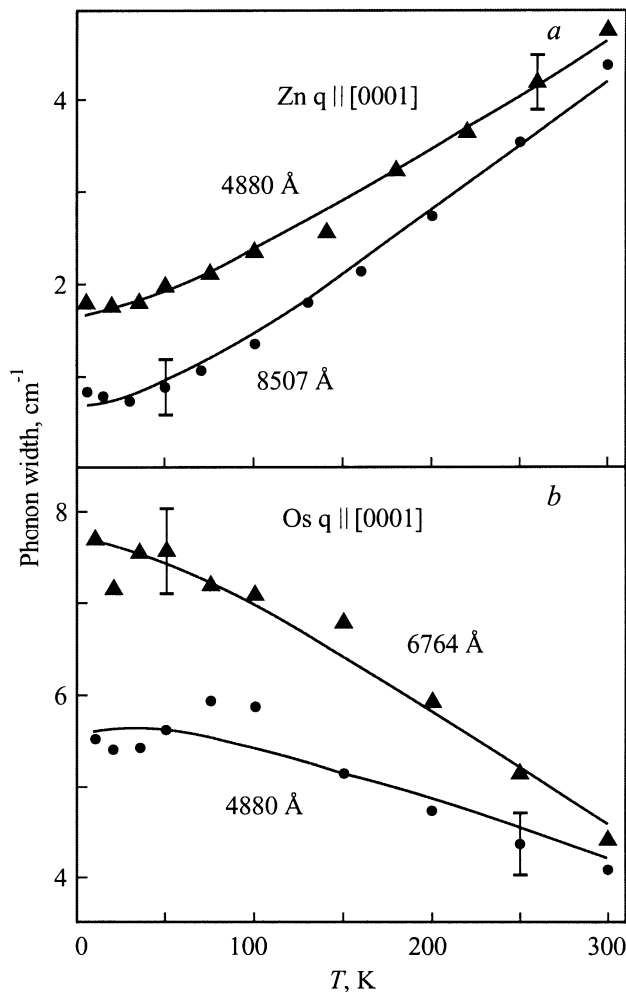


Рис. 3. Температурные зависимости затухания фононов в Zn (a) и Os (b), измеренные с различными возбуждающими энергиями.

аномальную температурную зависимость ширины линии в отличие от "привычного" ангармонического поведения в случае цинка. Это свидетельствует о том, что в случае осмия электрон-фононная связь вносит доминирующий вклад в ширину линии даже при достаточно высоких температурах в отличие от цинка, где при повышении температуры ангармонические процессы фононного распада преобладают.

Температурное поведение фононных частот и ширин в цинке обсуждалось в работах [5–7] с учетом вкладов трехфононных и четырехфононных ангармонических процессов. Из обработки экспериментальных температурных зависимостей были найдены ангармонические коэффициенты и оценка вклада электрон-фононного взаимодействия. Поскольку низкотемпературные данные [5,6], полученные при возбуждении линиями 4880 и 5145 Å, близки к нашим результатам для тех же возбуждающих энергий, мы полагаем возможным использовать результаты анализа этих работ для оценки ангармонических вкладов в фононные параметры при низких температурах. Из [5,6] следует, что вклады ангармонизма в остаточную ширину при низких температурах составляют $\sim 0.15\text{--}0.4\text{ cm}^{-1}$. Отметим, что подобный анализ [5–7], предполагающий наличие постоянных электронных вкладов в фононную энергию и затухание, не является вполне корректным, так как он дает оценки низкотемпературных вкладов в фононные параметры лишь по порядку величины. Об этом свидетельствуют представленные здесь и ранее [1,10] результаты, показывающие, что температурное поведение ширин и энергий фононных линий в металлах зависит от частоты использованного возбуждающего излучения (величины и направления момента исследуемых фононов соответственно).

Возвращаясь к обнаруженным изменениям низкотемпературного фононного затухания в цинке, следует заметить, что кроме электрон-фононного взаимодействия возможны другие вклады в ширину фононной линии, зависящие от энергии возбуждения (зондируемого импульса возбуждений). Один из них, обсуждавшийся в [5], связан с дисперсией оптической ветви вблизи центра зоны Бриллюэна вследствие короткодействующих ионных взаимодействий. Его оценка для исследованных волновых векторов фононов и их размытия, основанная на нейтронных данных о дисперсии фононов, приводит к незначительной величине $\sim 0.1\text{ cm}^{-1}$. В качестве другой возможной причины зависимости ширины линии от энергии возбуждения можно было бы предположить наличие напряжений или неупорядоченности в поверхностных слоях кристалла. Однако, поскольку основные изменения затухания происходят в области энергий 2–2.54 eV, где глубина скин-слоя остается практически неизменной (или даже несколько увеличивается), подобное объяснение представляется нереальным.

Обусловленная одночастичными электронными возбуждениями (затухание Ландау) ширина Γ фононной линии обычно оценивается с помощью замены волнового

вектора q в зависимости

$$\Gamma(q) = \frac{\Gamma_0 q_0}{q} \quad (1)$$

некоторым $q_{\text{эф}}$. Здесь $\Gamma_0 = \pi\omega_0\lambda$ — величина скачка затухания при пороговом волновом векторе q_0 , λ — усредненное по поверхности Ферми значение константы электрон-фононного взаимодействия. При качественной оценке $\Gamma(q_{\text{эф}})$ часто полагают $q_{\text{эф}} \sim 1/\delta \sim 10^6 \text{ см}^{-1}$, где δ — глубина скин-слоя для соответствующей частоты лазерного возбуждения. В результате ширина линии пропорциональна глубине скин-слоя [5,6].

В случае Zn глубина скин-слоя слабо меняется в большей части использованного диапазона возбуждающих энергий, показывая существенное (до 3 раз) возрастание лишь в области ниже 1.6 eV. Согласно вышеприведенной оценке, это должно приводить к возрастанию ширины линии для самых низких энергий возбуждения. Однако ширина линии для $\lambda_L = 4880 \text{ \AA}$ была найдена вдвое большей ширины линии для $\lambda_L = 8507 \text{ \AA}$. Причиной такого расхождения является, скорее всего, не вполне корректная оценка $q_{\text{эф}}$. Эффективное значение q , возникающее вследствие размытия волнового вектора зондирующего излучения в поглощающей среде (металле), должно определяться с учетом распределения поля световой волны в металле по волновым векторам $W(q)$

$$\Gamma(q_{\text{эф}}) = \frac{1}{\pi\delta} \int_0^\infty \Gamma(q)W(q) dq. \quad (2)$$

Так, например, для распределения [11], учитывающего зеркальное отражение фононов на границе раздела металл-вакуум, зависящая от q ширина $\Gamma(q)$ размывается с весом

$$W(q) = \frac{4q^2}{|q^2 - q_M^2|^2}, \quad (3)$$

где удвоенный комплексный волновой вектор распространяющийся в металле световой волны $q_M = \zeta_1 - i\zeta_2 = (4\pi/\lambda_L)(n - ik)$. В результате размытия

$$\frac{1}{q_{\text{эф}}} = \frac{1}{\pi\zeta_2} \left(\text{arctg} \frac{\zeta_1 - q_0}{\zeta_2} + \text{arctg} \frac{\zeta_1 + q_0}{\zeta_2} \right). \quad (4)$$

Таким образом, $q_{\text{эф}}$ зависит не только от мнимой части комплексного показателя преломления металла $n - ik$, но и от его действительной части n , что очень существенно, от величины порогового волнового вектора q_0 , при котором возникает затухание Ландау. При малых пороговых векторах $q_0 \leq \zeta_1 \ll \zeta_2$ $\Gamma(q_{\text{эф}}) \sim \omega_0\delta/v_F$, однако для $q_0 \gg \zeta_1, \zeta_2$ (малые электронные скорости) имеет место обратная зависимость $\Gamma(q_{\text{эф}}) \sim v_F/\omega_0\delta$ от глубины скин-слоя. Различие оптических констант для рассматриваемых лазерных линий 8507 и 4880 \AA с учетом зависимости $q_{\text{эф}}$ от характерной скорости электронов приводит к эффекту, когда соотношение ширин

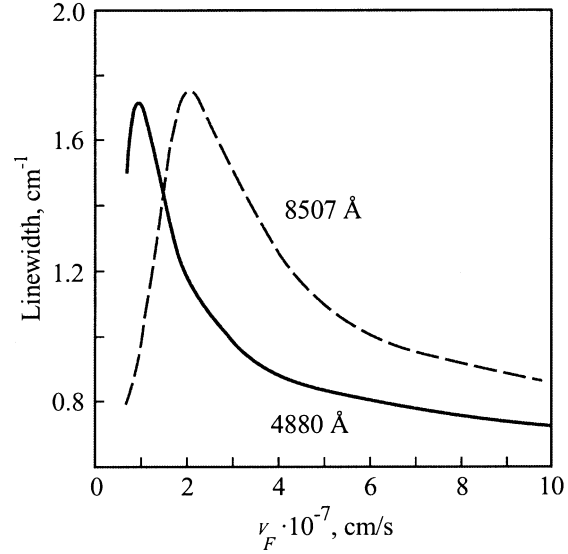


Рис. 4. Зависимости ширины фонных линий в Zn от электронной скорости, рассчитанные из уравнения (5) для двух крайних лазерных длин волн падающего излучения.

фонных линий для разных энергий возбуждения может меняться в зависимости от значения v_F . Дополнительным фактором, влияющим на форму и ширину фонной линии, является дисперсия фонной ветви вблизи порога затухания Ландау. С целью получения оценок электронных параметров для возможного сценария электрон-фононного взаимодействия были выполнены численные расчеты спектральной формы фонных линий с поляризационным оператором в модели свободных электронов [3,4], проинтегрированным по распределению волновых векторов (3),

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{4\omega_0^2 \Gamma_{\text{ph}}(q, \omega) W(q) dq}{[\omega^2 - \omega_0^2 - 2\omega_0^2 \Sigma'(q, \omega)]^2 + 4\omega_0^2 \Gamma_{\text{ph}}(q, \omega)^2}. \quad (5)$$

Здесь $\Gamma_{\text{ph}} = \Gamma_{\text{ан}} + \Sigma''(q, \omega)$, а $\Sigma'(q, \omega)$ и $\Sigma''(q, \omega)$ — действительная и мнимая части поляризационного оператора [3,4]:

$$\Sigma(q, \omega) = \frac{4}{\omega_0} \int \frac{g^2 qv}{\mathbf{q}\mathbf{v} - (\omega + i\gamma)v} ds, \quad (6)$$

где ds — элемент площади поверхности Ферми, которая предполагалась сферической, g — матричный элемент электрон-фононного взаимодействия. Затравочная ширина линии $\Gamma_{\text{ан}}$, включающая вклады ангармонизма и другие температурно-независимые вклады, была взята равной 0.6 см^{-1} , а частота рассеяния электронов $\gamma = 1 \text{ см}^{-1}$. Матричный элемент электрон-фононного взаимодействия g варьировался для подгонки рассчитанных ширин к экспериментальным данным. Результаты представлены на рис. 4 в виде зависимости ширины линии от скорости электронов на поверхности Ферми

для двух крайних энергий возбуждения. Они показывают, что почти вдвое бóльшая ширина фононной линии при коротковолновом возбуждении характерна для взаимодействия с электронами, обладающими довольно низкими скоростями $\sim 10^7$ cm/s. В то же время возбуждаемые с $\lambda_L = 8507 \text{ \AA}$ фононы с меньшим волновым вектором должны давать более широкие линии при взаимодействии с более быстрыми электронами ($v_F \sim 10^8$ cm/s). Эти факты могут указывать на то, что, если даже электронный механизм аномальной дисперсии фононов имеет чисто внутризонное происхождение, он связан с листами поверхности Ферми, имеющими экстремально низкие скорости, а следовательно, и с достаточно локальными областями фазового пространства. Многолиственность поверхности Ферми Zn допускает возможность нескольких всплесков затухания Ландау, вызванных носителями, принадлежащими различным листам поверхности Ферми. Эти группы носителей могут существенно отличаться как по величине характерной скорости, так и по параметру электрон-фононной связи. Наблюдаемое для Zn соотношение ширин линий возбуждения 8507 и 4880 \AA можно приписать затуханию Ландау для некоторой группы носителей с аномально малыми скоростями, которые, однако интенсивно взаимодействуют с E_{2g} -фононами.

Кроме того, вырождение зон на AL-направлении зоны Бриллюэна гексагональных металлов и наличие малых межзонных щелей, возникающих вблизи этого направления вследствие спин-орбитального взаимодействия, обуславливают другой возможный механизм формирования электронного континуума, взаимодействующего с фононами. Межзонные переходы также могут приводить к дисперсии фононных частот и затуханию Ландау со специфическими значениями параметров (типа q_0), не связанными со средними по поверхности Ферми значениями электронной скорости и константы электрон-фононной связи. Полная картина перенормировки фононного спектра в области малых волновых векторов может быть получена при учете реальной зонной структуры металла.

3. Резонансные эффекты

Энергии лазерных линий возбуждающего света, при которых проводились измерения, приходятся на область интенсивной полосы межзонного поглощения с максимумом, смещающимся при понижении температуры от 1.7 eV (300 K) до 1.9 eV (4.2 K), располагаясь как раз в интервале полуширины полосы (рис. 5). Согласно интерпретации в модели псевдопотенциала [12], эта полоса поглощения возникает при переходах между почти параллельными зонами, образованными в результате воздействия на спектр свободных электронов Фурье-компоненты псевдопотенциала $V_{1\bar{1}0,1}$, и положение максимумов полосы соответствует удвоенному значению $[V_{1\bar{1}0,1}]$. Двукратно вырожденные в плоскости АНЛ зоны (1,2) и (3,4) почти параллельны на LH-направлении, и

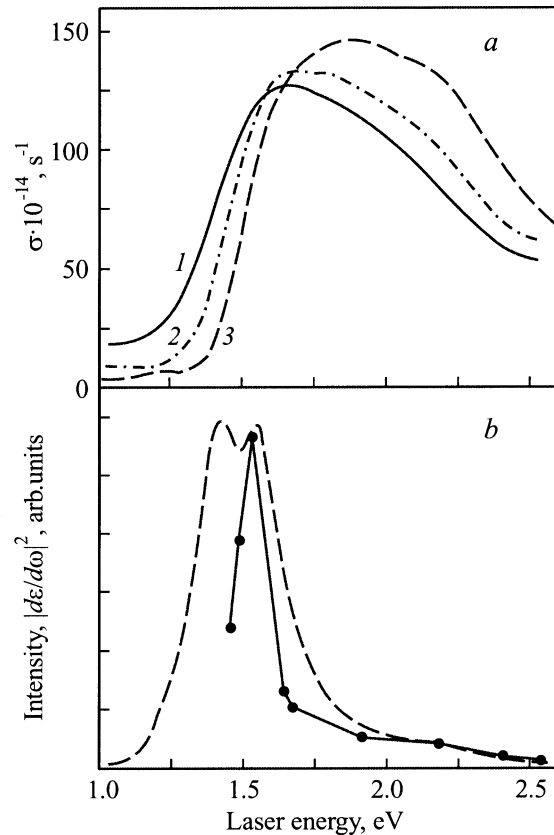


Рис. 5. *a* — оптическая проводимость в Zn при различных температурах ($T, \text{ K}$: 1 — 300, 2 — 80, 3 — 4.2 [9]); *b* — исправленные интенсивности рассеяния E_{2g} -фононом (точки, сплошная линия) и рассчитанные из оптических данных производные $|d\epsilon/d\omega|^2$ (штриховая линия) для 80 K.

интенсивные переходы реализуются в окрестности основания зоны Бриллюэна, ограниченной с одной стороны незанятыми состояниями зон 1 и 2 в H, а с другой — электронными пакетами зон 3 и 4 в L. Поскольку вне плоскости АНЛ вырождение зон снимается, а вследствие спин-орбитального взаимодействия оно снимается и на указанной плоскости, кроме направления AL, полоса поглощения, связанная с компонентой псевдопотенциала $V_{1\bar{1}0,1}$, формируется переходами многих типов ($1 \rightarrow 2$, $1 \rightarrow 3$, $1 \rightarrow 4$, $2 \rightarrow 3$, $2 \rightarrow 4$, $3 \rightarrow 4$).

Возбуждение рамановских спектров в области указанной полосы поглощения приводит к значительным резонансным эффектам и позволяет в данном исследовании выполнить измерения вплоть до энергий возбуждения ~ 1.4 eV. Для того чтобы получить правильную зависимость сечения рассеяния от энергии падающего (рассеянного) излучения, измеренные интенсивности были исправлены на коэффициенты пропускания на границе воздух-образец, изменение телесного угла внутри образца и глубину скин-слоя, а также откалиброваны путем сравнения с интенсивностями рассеяния эталонного образца CaF_2 , измеренными в тех же условиях. Полученное резонансное поведение показано на рис. 5 вме-

сте с энергетической зависимостью функции $|d\varepsilon/d\omega|^2$, рассчитанной по измеренным оптическим постоянным и обычно используемой для описания вклада двухзонных членов при обсуждении резонансов в полупроводниках [13]. При расчете производной использовалась лишь межзонная часть диэлектрической проницаемости. Наблюдаемая полоса резонансного усиления в сечении рассеяния в пределах изученного интервала энергий удовлетворительно согласуется с поведением $|d\varepsilon/d\omega|^2$; наблюдаемые отличия в форме резонанса могут быть связаны с различием деформационных потенциалов для вышеупомянутого множества переходов, формирующих полосу поглощения.

Один из авторов (Ю.С.П.) выражает признательность Ш. Райх и А. Гони за помощь в проведении эксперимента.

Список литературы

- [1] Yu.S. Ponomov, G.A. Bolotin, C. Thomsen, M. Cardona. *Phys. Stat. Sol. (b)* **208**, 2, 257 (1998).
- [2] И.П. Ипатова, М.И. Каганов, А.В. Субашиев. *ЖЭТФ* **84**, 1830 (1983).
- [3] S. Engelsberg, J.R. Schrieffer. *Phys. Rev.* **131**, 3, 993 (1963).
- [4] И.П. Ипатова, А.В. Субашиев. *ЖЭТФ* **66**, 2, 722 (1974).
- [5] W.B. Grant, H. Schultz, S. Hufner, J. Pelzl. *Phys. Stat. Sol. (b)* **60**, 1, 331 (1973).
- [6] H. Schultz, S. Hufner. *Solid State Commun.* **20**, 827 (1976).
- [7] Бапгизманский, И.И. Новак, А.Ф. Найденов. *ФТТ* **21**, 9, 2584 (1979).
- [8] Ю.С. Поносов, Г.А. Болотин. *ФТТ* **27**, 9, 2636 (1985).
- [9] J.H. Weaver, D.W. Lynch, R. Rosei. *Phys. Rev.* **B5**, 8, 2829 (1972).
- [10] Yu.S. Ponomov, C. Thomsen, M. Cardona. *Physica* **C235 / 240**, 1153 (1984).
- [11] A. Dervisch, R. Loudon. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **9**, L869 (1976).
- [12] Г.П. Мотулевич, А.А. Шубин. *ЖЭТФ* **29**, 1, 24 (1969).
- [13] M. Cardona. In: *Light scattering in Solids II* / Ed. M. Cardona and G. Gunterrodt, Springer-Verlag, Berlin, (1982). P. 12 (Перевод: М. Кардона. В кн.: *Рассеяние света в твердых телах II* / Под ред. М. Кардоны и Г. Гюнтерродта, Мир, М. (1984). С. 12).