

## ПРАВИЛА ОТБОРА ПО ФАЗАМ И ПОЛЯРИЗАЦИЯМ ПРИ РЕШЕТЧАТОМ ПОГЛОЩЕНИИ

Мицкевич В.

На примере кристаллов типов NaCl и CsCl исследуются условия неисчезновения определяющих величину поглощения коэффициентов ангармоничности 3- и 4-го порядков при направлениях волнового вектора [100], [110] и [111]. Устанавливаются наиболее вероятные комбинации фононов в двух и трехфононных процессах. Изучается вклад в поглощение от окрестностей линий симметричного вырождения, который оказывается сравнительно малым.

Решеточное поглощение излучения в ионных кристаллах может быть объяснено ангармонизмом колебаний решетки. В первом по ангармонизму приближений поглощение определяется квадратом модуля коэффициента при кубическом члене в разложении потенциальной энергии кристалла по степеням нормальных координат  $\Phi(0t, \mathbf{k}j, -\mathbf{k}j')$ , где  $\mathbf{k}$  и  $j$  — волновой вектор и номер ветви колебаний конкретизируют фонон, с внешним полем взаимодействует мода  $0t$ . Электрофононный потенциал (ЭФП) В. Гуревича  $\Delta_{jj'}^{(t)}(\mathbf{k}) \sim \Phi(0t, \mathbf{k}j, -\mathbf{k}j') \omega_{\mathbf{k}j}^{-1} \omega_{\mathbf{k}j'}$ ,  $\omega_{\mathbf{k}j}$  — фононная частота.

Правила отбора, определяющие условия поглощения, основываются на законах сохранения энергии и квазиимпульса фононов, участвующих в поглощении. Но не менее важное значение имеют условия неисчезновения величины  $\Phi$  в различных точках зоны Бриллюэна в зависимости от соотношений фаз и поляризаций этих фононов. Эта проблема рассматривается здесь на примере кристаллов типа NaCl и CsCl, динамика которых основана на модели жестких ионов и приближения центрального (парного) взаимодействия между ними.

### 1. Ангармонические коэффициенты

Считая, что мода  $0t$  поляризована по оси  $x$  (ребру куба) и учитывая взаимодействие только 1-х соседей, соединяемых вектором  $\mathbf{r}_{12}^i$  (взаимодействие между 2-ми и вообще одинаковыми соседями вклада в  $\Phi$  не дает)

$$\Phi(0t, \mathbf{k}j, -\mathbf{k}j') = \frac{N_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\mu}} \sum_{yz} \sum_l \alpha_{xyz}^l [u_{1y}(\mathbf{k}j) u_{2z}(\mathbf{k}j') - u_{2y}(\mathbf{k}j) u_{1z}(\mathbf{k}j')] \sin \mathbf{k} \mathbf{r}_{12}^l, \quad (1)$$

где  $\mathbf{u}_s(\mathbf{k}j)$  — вектор поляризации,  $l$  — номер ячейки относительно центра,  $s$  — индекс иона в ней,  $\mu$  — приведенная масса ионов,  $N_{\mathbf{k}}$  — нормировочный множитель. Элементы тензора связи 3-го ранга в приближении центральных сил (см. например, [1])

$$\alpha_{xyz}^l = \left[ \frac{xyz}{r^3} \varphi''' + \frac{3xyz - r^2(x\delta_{yx} + y\delta_{xx} + z\delta_{xy})}{r^4} (\varphi'' - \varphi'/r) \right]_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_{12}^l}, \quad (2)$$

где  $\varphi(r)$  — потенциал взаимодействия 1-х соседей. Далее используется обозначение  $\alpha = x_0^3 \varphi'''(r_0)/r_0^3$ ,  $r_0$  — расстояние между 1-ми соседями,  $x_0$  —

его проекция на ребро куба, и опускается, как несущественный, второй член в квадратных скобках (его роль оценивается в п. 2).

Так как величина  $\Phi$  будет рассматриваться для ряда симметричных направлений  $\mathbf{k}$ , то удобно перейти к собственной системе координат, где ось  $z$  направлена по  $\mathbf{k}$ . Величины  $u_s(\mathbf{k}j)$  и  $\omega_{\mathbf{k}j}$  определяются из уравнений колебаний решетки в гармоническом приближении, которые разделяются для симметричных направлений. Так, эти уравнения для продольных волн, опуская  $\mathbf{k}$  и  $j$  ( $m_s$  — масса  $s$ -го иона),

$$\begin{aligned} (D_{11zz} - m_1\omega^2) u_{1z} + D_{12zz} u_{2z} &= 0, \\ D_{21zz} u_{1z} + (D_{22zz} - m_2\omega^2) u_{2z} &= 0, \end{aligned} \quad (3)$$

причем  $\sum_s m_s u_{sz}^2 = 1$ . Поскольку последующие расчеты по существу являются оценочными, элементы динамической матрицы представляются в упрощенном виде

$$D_{sszz} = A + \frac{8\pi}{3v} e^{*2} + B_s \sin^2 k_z z_0, \quad D_{12zz} = -\left( A + \frac{8\pi}{3v} e^{*2} \right) \cos k_z z_0. \quad (4)$$

Здесь  $A$  обозначает вклад короткодействующего взаимодействия 1-х соседей,  $\frac{8\pi}{3v} e^{*2}$  — предельный кулоновский вклад ( $v$  — объем ячейки,  $e^*$  — эффективный заряд иона),  $B_s$  включает короткодействующий вклад 2-х соседей и изменяющуюся с  $\mathbf{k}$  часть кулоновского взаимодействия, причем предполагается, что  $|B_s| \ll A$ . Для поперечных волн уравнения движения аналогичны (3), но с предельным кулоновским вкладом  $-\frac{4\pi}{3v} e^{*2}$  в (4).

Выражения (4) при направлении  $\mathbf{k}$  [111] для NaCl и [100] для CsCl точно передают вклады короткодействующих взаимодействий 1-х и 2-х соседей (см., например, [2]) и очень близки к действительному изменению с  $\mathbf{k}$  кулоновского вклада (сравним с [3, 4]). Структура рассматриваемых кристаллов такова, что у кристалла типа NaCl направлением наиболее сильного взаимодействия ионов является ось 4-го порядка: в этом направлении располагаются ближайшие соседи, тогда как в кристалле типа CsCl ближайшие соседи расположены в направлении оси 3-го порядка, которая и является направлением доминирующего взаимодействия. Поэтому ход фононных дисперсионных кривых в этих направлениях аналогичен для обоих типов кристаллов. То же самое можно сказать и для направлений [111] (NaCl) и [100] (CsCl), а также направления [110] для обоих типов.

Когда вектор  $\mathbf{k}$  направлен по оси 3-го порядка в кристалле типа NaCl или по оси 4-го порядка в кристалле типа CsCl, то после суммирования по  $l$  в (1) в квадратных скобках остаются все возможные комбинации векторов поляризации. Это означает, что в двухфононном процессе могут принимать участие (комбинировать) в принципе всех ветвей фононы. Если один фонон оптический поперечный  $ot$ , а другой — акустический продольный  $al$ , то, пренебрегая в (4) параметрами  $B_s$ , из (1) с учетом (3) и (4) получаем точный и простой результат, аналогичный решению задачи для двухатомной цепочки с близкодействием:

$$\Phi(0t, \mathbf{k}j_{ot}, -\mathbf{k}j'_{al}) \omega_{\mathbf{k}j}^{-1} \omega_{\mathbf{k}j'}^{-1} = N_{\mathbf{k}} \frac{\alpha}{\mu^{3/2} \omega_{ot} \omega_{al}}, \quad (5)$$

где  $\omega_{ot}$  и  $\omega_{al}$  — предельные оптические соответственно поперечная и продольная частоты,  $N_{\mathbf{k}} = 1/\sqrt{3}$  (NaCl) и 1 (CsCl). Отметим, что каждой ветви в (5) сопоставлена предельная частота соответствующей поляризации, так, при замене  $j_{al}$  на  $j_{at}$   $\omega_{al}$  заменяется на  $\omega_{at}$  и наоборот. Если оба фонона акустические, продольный и поперечный, то обозначив для каждой ветви  $\epsilon_j = B_s/A$  (ограничиваясь взаимодействием одного сорта 2-х соседей), получаем в первом порядке малости

$$\Phi(0t, \mathbf{k}j_{at}, -\mathbf{k}j'_{al}) \omega_{\mathbf{k}j}^{-1} \omega_{\mathbf{k}j'}^{-1} = N_{\mathbf{k}} f(m_1/m_2) \frac{\alpha(\epsilon_j - \epsilon_{j'})}{\mu^{3/2} \omega_{ot} \omega_{al}} \sin 2k_z z_0, \quad (6)$$

где функция отношения масс ионов  $f$  порядка 1. Из сравнения (5) и (6) следует, что комбинация двух акустических (а также оптических) фононов из-за фазовых соотношений дает существенно меньший вклад в  $\Phi$  как из-за малости  $\epsilon_j$ , так и потому, что  $\Phi$  исчезает при максимальном  $k_x$ . Причиной последнего является приостановка акустических колебаний более легких и оптических — более тяжелых ионов в точке  $L$  (NaCl) или  $X$  (CsCl) зоны. Это поведение характерно для комбинирующих ветвей и при других направлениях  $\mathbf{k}$ , при значении его модуля, близкого к предельному значению  $k_m = \sqrt{3}\pi/2r_0$  в указанных точках. Малость же параметров  $\epsilon_j$  вытекает, в частности, из исследований К. Толпыго [3, 4], которые показали, что короткодействующий вклад 2-х соседей не превышает по модулю 0.1 от вклада 1-х, такого же порядка максимальное относительное изменение кулоновского вклада для рассматриваемого направления вектора  $\mathbf{k}$ . Комбинация вырожденных акустических (как и оптических) фононов исключена условиями симметрии [5].

При направлении  $\mathbf{k}$  вдоль оси 2-го порядка комбинируют лишь колебания, поляризованные в проходящей через эту ось координатной плоскости зоны (NaCl), а для CsCl отсутствуют комбинации между поперечными колебаниями. Для этого направления по сравнению с предыдущим относительное изменение кулоновского члена с  $\mathbf{k}$  несколько увеличивается [4], но все же формулы (5) и (6) (в них  $N_k=1/\sqrt{2}$ ) остаются в большой степени удовлетворительными. Однако, учитывая, что при  $k > k_m$  величина  $\Phi$  быстро уменьшается, эти формулы ограничиваются значениями  $0 \leq k \leq k_m$ . Если же вектор  $\mathbf{k}$  направлен по оси 4-го порядка в NaCl, то, как непосредственно следует из (1) и (2), могут комбинировать только продольные фононы. Хотя относительное изменение кулоновского члена достигает 0.3—0.5, формула (5), где  $N_k=1$ , все же позволяет оценить вклад в  $\Phi$  от этого направления. Тот же вывод следует и для типа CsCl при направлении  $\mathbf{k}$  по оси 3-го порядка, если принять во внимание только доминирующий член в (1), сравнительная роль которого разбирается в п. 2.

В следующем по ангармонизму приближении надо учесть ангармонический член 4-го порядка; при тех же приближениях

$$\begin{aligned} \Phi_4(0t, \mathbf{k}_1j_1, \mathbf{k}_2j_2, \mathbf{k}_3j_3) = & \frac{N_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2}}{\sqrt{\mu}} \sum_{y\sigma\nu} \sum_l \beta'_{xy\sigma\nu} [(u_{1y}u_{1z}u_{1\nu} - u_{2y}u_{2z}u_{2\nu}) \cos \mathbf{b}\mathbf{r}'_{12} + \\ & + (u_{1y}u_{2z}u_{2\nu} - u_{2y}u_{1z}u_{1\nu}) \cos \mathbf{k}_1\mathbf{r}'_{12} + (u_{2y}u_{1z}u_{2\nu} - u_{1y}u_{2z}u_{1\nu}) \cos \mathbf{k}_2\mathbf{r}'_{12} + \\ & + (u_{2y}u_{2z}u_{1\nu} - u_{1y}u_{1z}u_{2\nu}) \cos \mathbf{k}_3\mathbf{r}'_{12}], \end{aligned} \quad (7)$$

где  $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 = \mathbf{b}$ -вектору обратной решетки,  $\beta'_{xy\sigma\nu}$  — элемент тензора связи 4-го ранга [1], сокращенная запись означает:  $u_{sy} = u_{sy}(\mathbf{k}_1j_1)$ ,  $u_{sz} = u_{sz}(\mathbf{k}_2j_2)$  и  $u_{s\nu} = u_{s\nu}(\mathbf{k}_3j_3)$ . Если фонон  $\mathbf{k}_3j_3$  акустический, то при малом  $\mathbf{k}_3$

$$\Phi_4 = \frac{N_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2}}{\sqrt{\mu}} \sum_{y\sigma\nu} \sum_l \beta'_{xy\sigma\nu} u_{s\nu} \mathbf{k}_3\mathbf{r}'_{12} (u_{1y}u_{2z} - u_{2y}u_{1z}) \sin \mathbf{k}_1\mathbf{r}'_{12} + O(k_3^2), \quad (8)$$

т. е. правила отбора относительно 1-й и 2-й ветвей аналогичны рассмотренным ранее при обсуждении (1). Когда же  $\mathbf{k}_3$  приближается к краю зоны, сравнительно малым становится вектор  $\mathbf{k}_1$  или  $\mathbf{k}_2$ . Поэтому можно считать, что доминирующий вклад в  $\Phi_4$  дает комбинация двух акустических и одного оптического фононов или, как можно убедиться, комбинация трех оптических фононов.

## 2. О роли симметричного вырождения

Для двухфононного вклада в  $\Phi$ -коэффициент от окрестности осей 3-го порядка в кристаллах типа NaCl или 4-го порядка в кристаллах типа CsCl разрешена комбинация поперечного и продольного фононов. Вектор поля-

ризации последнего можно рассматривать как входящий в поправку к вектору поляризации другого поперечного фонона при отклонении  $\mathbf{k}$  от оси  $z$  на небольшой угол  $\theta$ . Отсюда  $\Phi \sim \theta$ , но, как вытекает из (6), комбинация акустических поперечно и продольно поляризованных фононов делает коэффициент пропорциональности и вклад в целом малым.

На оси 4-го порядка в NaCl комбинируют только продольные фононы, но в ее окрестности появляется пропорциональный углу  $\theta$  вектор поперечной поляризации, и его комбинация с  $z$ -компонентой другого поперечного фонона ведет к  $\Phi \sim \theta^2$ . Однако опущенный в (2) член обеспечивает непосредственную комбинацию поперечного и продольного фононов, что делает вновь  $\Phi \sim \theta$ . Оценим эту возможность. Если записать  $\varphi(r) = A \exp(-nr/r_0) - e^{*2}/r$ , где первый член описывает короткодействующее и второй — кулоновское взаимодействия, и учесть условия равновесия решетки, то относительная роль этого члена, согласно (2), определяется отношением

$$\epsilon \equiv |(\varphi'' - \varphi'/r_0)/(r_0\varphi''')| = \frac{1}{n} \left| \frac{(n+1)\alpha_M - 18}{n\alpha_M - 36/n} \right|. \quad (9)$$

Поскольку  $n=8 \div 11$  и  $\alpha_M=1.75$ , из (9) следует, что  $\epsilon$  порядка  $10^{-2}$  (такой же вывод получается и для CsCl), т. е. роль опущенного члена действительно исчезающе мала.

В окрестности оси 3-го порядка в CsCl, считая нулевыми проекции на эту ось координат ближайших ионов, лежащих вне оси, возникает ситуация, аналогичная случаю оси 4-го порядка в NaCl и  $\Phi \sim \theta^2$ . Учет дополнительного члена в выражении для  $\Phi$ , обязанного этим конечным проекциям, дает возможность комбинации поперечного и продольного фононов, т. е. опять  $\Phi \sim \theta$ , но вклад этого члена оказывается на порядок меньше основного.

Результаты, полученные для симметричных направлений, позволяют сделать некоторые заключения об условиях решеточного поглощения. Для двух- и трехфононных процессов отбор по фазам показывает существенное предпочтение нечетному числу комбинирующих оптических фононов, а отбор по поляризациям ограничивает возможные фононные комбинации. Эти выводы основываются на изучении внутренней структуры  $\Phi$ -коэффициента, а значит, и ЭФП. Хотя формально для рассмотренных кристаллов в окрестности линий симметричного вырождения  $\Phi \sim \theta$ , что предсказала теория В. Гуревича [6], однако в окрестности оси 4-го порядка кристалла типа NaCl фактически  $\Phi \sim \theta^2$ , а в целом вклады в ЭФП от этих линий оказываются существенно подавленными.

Полученные результаты не связаны с моделью жестких ионов и их не изменит отказ от приближения парного взаимодействия. Действительно, так называемое взаимодействие трех тел, составляющее  $0.1 \div 0.2$  от энергии короткодействующего взаимодействия, представляется в виде произведения короткодействующей и длиннодействующей функций расстояния [7]. Специфический вклад взаимодействия трех тел в  $\Phi$  выражается через вторую производную от короткодействующей функции (и первую — от длиннодействующей), что уменьшает еще на порядок этот вклад по сравнению с парным короткодействующим. Поэтому роль радикально новых фононных комбинаций пренебрежимо мала. Естественно, при очень низкой температуре и при частоте излучения  $\omega < \omega_{0t}$ , когда практически исключено участие оптических фононов, поглощение становится обязанным комбинациям акустических фононов.

#### Список литературы

- [1] Лейбфрид Г., Людвиг В. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. М., 1963. 231 с.
- [2] Cowley R. A. // Proc. Roy. Soc. 1962. V. A268. N 1332. P. 121—144.
- [3] Толпыго К. Б. // ФТТ. 1953. № 1. С. 211—227.

- [4] Толыго К. Б., Заславская И. Г. // Тр. ИФАН УССР. 1953. № 4. С. 71—76.  
[5] Hulin M. // Phys. St. Sol. 1967. V. 21. N 2. P. 607—618.  
[6] Гуревич В. Л., Таганцев А. К. // ЖЭТФ. 1986. Т. 91. № 1. С. 245—261.  
[7] Abarenkov I. V., Antonova I. M. // Phys. St. Sol. 1970. V. 38. N 2. P. 783—797.

Государственный университет  
им. В. Капсукаса  
Вильнюс

Поступило в Редакцию  
3 октября 1990 г.  
В окончательной редакции  
25 июня 1990 г.

---