

УДК 535.343.2; 535 : 548

© 1991

## КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ СМЕЩЕНИЕ ЧАСТОТЫ ЛОКАЛЬНОЙ МОДЫ В КРИСТАЛЛАХ С ИЗОТОПИЧЕСКОЙ ПРИМЕСЬЮ

В. Г. Плеханов, В. А. Вельтри

С высоким разрешением при комнатной температуре измерены спектры комбинационного рассеяния второго порядка смешанных кристаллов  $\text{LiD}_{1-x}\text{H}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Для концентрации  $x \leq 0.1$  в спектральной области выше фундаментального спектра фононов LiD наблюдается локальное колебание, обусловленное  $\text{H}^-$ , частота которого линейно растет с увеличением концентрации дефектов. Наблюдаемый рост находится в качественном согласии с результатами теоретического расчета (в модели деформируемых диполей) зависимости частоты локальной моды от концентрации ионов водорода.

Колебательные свойства кристаллов, содержащих примеси (дефекты различного происхождения), интенсивно исследуются как экспериментально, так и теоретически (см. обзоры [1-3]). Вместе с ИК поглощением высокоинформативным методом изучения динамики решетки с дефектами является исследование спектров комбинационного рассеяния (КР) света. Именно этому методу обязан взрывной характер достижений в области динамики решетки в последние десятилетия, особенно после начала лазерной эры.

Как хорошо известно, нарушение трансляционной симметрии дефектами приводит к утере инверсионной симметрии в каждом узле кристаллической решетки. Благодаря этому первые производные в разложении тензора поляризуемости становятся отличными от нуля, что соответствует появлению однофононного рассеяния. Большинство дефектов (примеси) решетки приводит к изменению не только массы, но и силовой константы. Теоретический расчет последней из первых принципов даже в настоящее время затруднен. Очень часто поэтому при ее расчетах, как правило, используют полуэмпирическую методику (см. подробнее [1-3]). От этого затруднения свободен изотопический дефект кристаллической решетки.<sup>1</sup> Учитывая это обстоятельство, авторы работы [4] на основании техники тепловой функции Грина впервые рассчитали не только частоту  $\omega_{10c}$  и интенсивность локальной моды в  $\text{LiD}_{1-x}\text{H}_x$ , но и их концентрационную зависимость в пределе малых концентраций  $x \leq 0.1$  (см. также [2]). В работе [4] для расчета использовался модельный фононный спектр, состоящий из двух гауссовских полос и ограниченный областью  $\omega_{TO} < \omega < \omega_{LO}$ , где  $\omega_{TO}$ ,  $\omega_{LO}$  — частоты поперечных и продольных оптических колебаний. Используя реальный фононный спектр кристаллов LiD, измеренный в работе [5], авторы [6] в рамках модели деформируемых диполей повторили расчеты частоты и интенсивности локальной моды в  $\text{LiD}_{1-x}\text{H}_x$ . Вычисленные в работах [4-6] значения частоты  $\omega_{10c}$  достаточно хорошо согласуются между собой. Однако с ростом  $x$  в [4] значение  $\omega_{10c}$

<sup>1</sup> Поскольку тензор поляризуемости не зависит от масс ионов, то вряд ли КР света первого порядка может быть достаточно интенсивным в кристаллах с изотопической примесью даже большой концентрации.

уменьшается, тогда как в [6] показано ее увеличение. Несмотря на это расхождение, следует подчеркнуть хорошее согласие в законе изменения интенсивности полосы локальной моды от концентрации, найденном в цитированных выше работах. Экспериментально впервые локальная мода в кристаллах  $\text{LiD}_{1-x}\text{H}_x$  для исчезающе малого  $x$  наблюдалась в спектрах КР второго порядка в [7], где отмечалось хорошее согласие значения  $\omega_{10c}$  с расчетными в [4, 6]. Впоследствии аналогичные результаты получены авторами [8]. Несмотря на то что закон изменения  $\omega_{10c}$  с ростом  $x$  теоретически предсказан более двадцати лет назад, нам не известно ни одной работы, где была бы предпринята экспериментальная проверка его. С целью хотя бы частичного заполнения этого пробела в настоящей работе нами сделана попытка экспериментального изучения зависимости  $\omega_{10c} \sim \sim f(x)$ . Для решения поставленной задачи мы применили метод КР света.

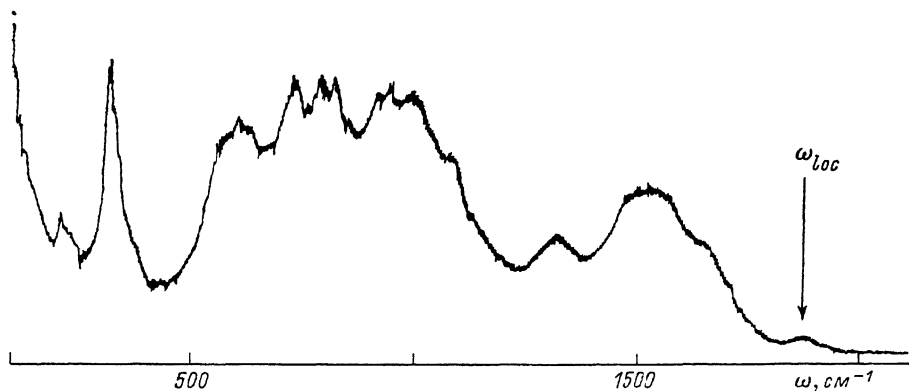


Рис. 1. Спектр КР кристалла LiD при комнатной температуре.  $\lambda_L = 532$  нм.

Измерение спектров КР осуществлено на автоматическом комплексе, состоящем из двойного решеточного монохроматора и фотоэлектрической регистрации сигнала с последующим накоплением в памяти ЭВМ. Разрешение спектрального прибора было не хуже  $1.5 \text{ см}^{-1}$ . Источниками света служили линии излучения ( $\lambda_L = 488.0, 514.5$  нм) Ar лазера, либо линия второй гармоники ( $\lambda_L = 532$  нм) YAG—Nd<sup>3+</sup> лазера. Большинство спектров КР измерено в  $90^\circ$  геометрии и в неполяризованном свете (см. подробнее [9]). Объектами исследования служили либо тонкие пластины, выколотые из совершенных объемных монокристаллов (см., например, [10, 11] и ссылки там), либо порошки чистых или смешанных  $\text{LiD}_{1-x}\text{H}_x$  соединений (влияние процесса измельчения будет опубликовано отдельно). Качество поверхности исследуемых образцов определялось по отсутствию в спектре рассеянного света следов пика либо на частоте  $1450 \text{ см}^{-1}$ , обусловленного молекулярным колебанием в диоксиде углерода [12], либо на частоте  $500 \text{ см}^{-1}$ , вызванного ОН колебанием [13, 14]. Помимо химического и масс-спектрометрического определения концентрации изотопов [10] в кристаллах их состав контролировался также по энергетической номограмме основного экситонного состояния в низкотемпературных спектрах отражения и люминесценции, обладающего одномодовым характером перестройки спектра во всем интервале концентраций  $0 \leq x \leq 1$  [11].

Уже в первых работах по КР света в кристаллах LiH(LiD) было обнаружено, что они обладают сильным рассеянием второго порядка, а его спектр сохраняет яркую структуру даже при комнатной температуре (см., например, [7-9]). Последнее становится очевидным, если учесть, что температура Дебая этих кристаллов лежит выше температуры плавления [5, 13]. Подтверждением сказанного служит богатая структура спектра КР второго порядка кристаллов LiD, измеренного при комнатной температуре (рис. 1). Прежде всего отметим очень хорошее согласие в целом приведенного спектра с литературными данными [8, 15]. Отчетливо выраженная дублетная структура самого высокочастотного пика в спектре КР

LiD позволяет более уверенно пересмотреть интерпретацию его природы, данную в работах [7, 8, 15]. Согласно результатам этих работ, указанный пик (неразрешенный, как правило) связывался в них с возбуждением  $LO$ -фононов в  $L$ -точке зоны Бриллюэна. Наблюдаемый, по-видимому, впервые в настоящей работе дублетный характер этого пика, равно как и зависимость его интенсивности от частоты возбуждающей лазерной линии (см. также [16]), позволяет заключить, что высокочастотная часть этого пика связана с резонансным КР [17] на  $LO$ -фононах в  $\Gamma$ -точке зоны Бриллюэна (см. подробнее [9] и ссылки там). Эта интерпретация приводит также к лучшему согласию экспериментального значения энергии  $LO$ -фонона в  $L$ -точке зоны Бриллюэна с теоретическим [8].

Несмотря на то что, согласно номограмме экситонных состояний [11], исследуемый кристалл следует считать чистым LiD, тем не менее в спектре КР его отчетливо наблюдается высокочастотный пик в области  $1850 \text{ см}^{-1}$ , который, однако, не имеет аналога в чистом LiH [9]. Этот пик уже наблюдался ранее в спектрах КР второго порядка в работах [7, 8] и интерпретировался как локальное колебание иона водорода в LiD. Как уже отмечалось, расчетное значение  $\omega_{10c}$  равно  $917 \text{ см}^{-1}$  [5, 6]. Наблю-

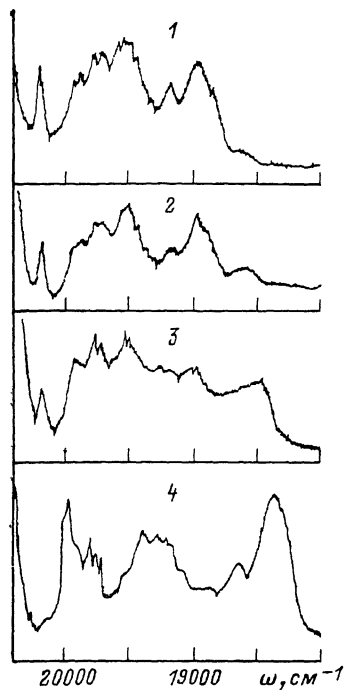


Рис. 2. Спектры КР кристаллов  $\text{LiD}_{1-x}\text{H}_x$  для  $x \approx 0$  (1), 0.03 (2), 0.35 (3) и 1.0 (4).  $\lambda_L = 488 \text{ нм}$ .

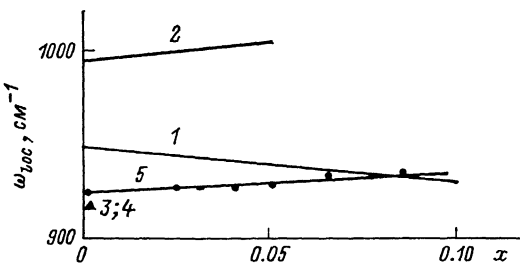


Рис. 3. Зависимость частоты локальной моды от концентрации ионов водорода. 1 — [4], 2 — [4], 3 — [16], 4 — [4], 5 — наст. раб. (эксперимент).

даемый в наших экспериментах пик при  $\omega \approx 1850 \text{ см}^{-1}$ , как видно, хорошо согласуется с удвоенной величиной рассчитанного значения  $\omega_{10c}$ . Хотя актуальная концентрация  $\text{H}^-$  в используемом кристалле LiD очень низка (положение максимума линии  $n=1s$  в спектрах отражения и люминесценции соответствует чистому кристаллу LiD [11]), однако все же достаточно для наблюдения локальной моды в спектрах КР второго порядка. Попутно заметим, что наличие локального колебания, согласно критериям [3], убедительно свидетельствует в пользу двухмодовости  $LO$ -фононов смешанной системы  $\text{LiD}_{1-x}\text{H}_x$  в области малых концентраций. Это хорошо согласуется с аналогичными выводами, полученными ранее по резонансному КР этих систем в работе [18].

Рост концентрации ( $x \approx 5\%$ , оценка концентрации производилась по положению уровня основного состояния экситона в спектрах отражения) приводит к возрастанию интенсивности пика рассеянного света локальной моды и небольшому высокочастотному сдвигу ее (рис. 2). Такое поведение пика локальной моды в спектрах КР сохраняется до  $x \leq 10\%$ . При дальнейшем и существенном возрастании  $x$  ( $\leq 30\%$ ), когда, согласно экситонным спектрам [11] и спектрам резонансного КР [18], мы имеем дело со смешанными кристаллами, происходит заметное перераспределение интенсивностей между фундаментальным пиком ( $LO(L)$ ;  $LO(\Gamma)$ ) и пиком

локального колебания (кривая 3, рис. 2) в пользу последней. Еще больший рост  $x$  вызывает дальнейшую перестройку фононного спектра с одно-модовым уже характером перестройки  $LO(\Gamma)$  фононов (см. также [18]). Наблюдаемый нами для  $x=1$  спектр КР (кривая 4, рис. 2) практически точно воспроизводит спектр второго порядка чистого LiH, многократно приводимого в литературе [8, 9, 15, 16].

На основе данных спектров КР (рис. 1, 2), а также других кристаллов на рис. 3 построена зависимость частоты локального колебания от концентрации изотопов. На этом же рисунке представлены теоретические зависимости (1, 2) частоты локального колебания от концентрации изотопов ( $x$ ), вычисленные в работах [4, 6, 15]. Сравнение их с нашими экспериментальными данными (5) показывает лучшее согласие с результатами Джазвала и др. [6], чем с результатами Эллиота и др. [4]. Наблюдаемая в эксперименте зависимость  $\omega_{loc} \sim f(x)$  идет практически параллельно теоретической зависимости, взятой из [6], однако сдвинута в область меньших значений, что, с другой стороны, очень хорошо согласуется со вновь вычисленным значением  $\omega_{loc}$  для  $x \approx 0$  в работе [15]. В качественном согласии с результатами теоретических расчетов [4, 6] находится и полученная нами зависимость интенсивности пика локальной моды в кристаллах  $LiD_{1-x}H_x$  от концентрации ионов водорода. В то же время подчеркнем, что наблюдаемые расхождения теории с экспериментом в законе  $\omega_{loc} \sim \sim f(x)$  могут быть связаны с ограниченностью модели деформируемых диполей, использованной авторами работы [6].

Таким образом, представленные в настоящей работе первые результаты по экспериментальному исследованию концентрационного сдвига частоты локальной моды в кристаллах с изотопической примесью находятся в качественном согласии с результатами расчета этой зависимости в модели деформируемых диполей.

Искренне благодарим Ф. Ф. Гаврилова и А. И. Голованову за используемые в работе образцы исследования.

#### Список литературы

- [1] Марадудин А. А. // Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М.: Мир, 1968. С. 429.
- [2] Elliott R. J., Krumhansl J. A., Leath P. L. // Rev. Mod. Phys. 1974. V. 46. N 3. P. 465—543.
- [3] Barker A. S., Sievers A. T. // Rev. Mod. Phys. Suppl. 1975. V. 47. N 2. P. S1—S179.
- [4] Elliott R. J., Taylor D. W. // Proc. Roy. Soc. (London). 1967. V. 296. N 1445. P. 161—187.
- [5] Verble J. L., Warren J. L., Yarnell J. L. // Phys. Rev. 1968. V. 168. N 3. P. 980—989.
- [6] Jaswal S. S., Hardy J. R. // Phys. Rev. 1968. V. 171. N 3. P. 1090—1095.
- [7] Wolfram G., Jaswal S. S., Sharma T. P. // Phys. Rev. Lett. 1972. V. 29. N 3. P. 160—162.
- [8] Anderson A., Lüty F. // Phys. Rev. 1983. V. B28. N 6. P. 3415—3421.
- [9] Plekhanov V. G., Veltri A. V. // Solid State Commun. (in press).
- [10] Tyutyunnik O. I., Tyutyunnik V. T., Shulgin B. V., Oparin D. V., Pilipenko G. I., Gavrilov F. F. // J. Cryst. Growth. 1984. V. 68. N 3. P. 741—746.
- [11] Plekhanov V. G. // Solid State Commun. 1990. V. 76. N 1. P. 51—53.
- [12] Smyrl N. R., Fuller E. L., Powell G. L. // Appl. Spectrosc. 1983. V. 37. N 1. P. 38—45.
- [13] Brodsky M. H., Burstein E. // J. Phys. Chem. Solids. 1967. V. 28. N 6. P. 1655—1668.
- [14] Laplace D. // J. de Phys. (France). 1976. V. 3. N 9. P. 1051—1059.
- [15] Jaswal S. S., Sharma T. P., Wolfram G. // Solid State Commun. 1972. V. 11. N 9. P. 1151—1155.
- [16] Тютюник В. И. // Автореф. канд. дис. Свердловск, 1986.
- [17] Плеханов В. Г., О'Коннелл-Бронин А. А. // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 27. № 7. С. 413—416.
- [18] Plekhanov V. G. // Phys. Lett. 1990. V. 148. N 5. P. 281—284.