

УДК 535.343

РЕЗОНАНСНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ ТЕТРАЭДРОВ SiO_4 В КРИСТАЛЛЕ $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

М. В. Белоусов, Е. И. Леонов, В. Д. Петриков, А. Г. Щербаков

Измерены спектры КРС кристалла $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) в области ω_3 и ИК поглощения в области $\omega_1 \pm \omega_3$ частот, где ω_1 и ω_3 — полносимметричное и трижды вырожденное валентное колебание тетраэдра SiO_4 . По спектрам двухфононного поглощения определена константа ангармонического взаимодействия колебаний ω_1 и ω_3 и восстановлена плотность однофононных состояний колебания ω_3 . Сопоставление «экспериментальной» и расчетной плотностей состояний показывает, что взаимодействие валентных колебаний тетраэдров SiO_4 удовлетворительно описывается в простейшем диполь-дипольном приближении.

Кристалл (BSO) имеет симметрию T^3 ($I23$) и содержит одну формульную единицу (33 атома) в примитивной ячейке [1]. Колебательный спектр BSO состоит из большого числа линий, отнесение которых по типам колебаний является сложной задачей. Однако два самых высокочастотных колебания силленитов имеют сравнительно простую природу и, как известно, принадлежат валентным колебаниям тетраэдрических групп.

В кристалле BSO полносимметричное колебание тетраэдра имеет частоту $\omega_1 = 784 \text{ см}^{-1}$ и активно только в КРС. Трижды вырожденное дипольное колебание ω_3 активно в ИК спектре и в КРС и обладает относительно большим $TO-LO$ -расщеплением: $\omega_3^{TO} = 827 \text{ см}^{-1}$, $\omega_3^{LO} = 840 \text{ см}^{-1}$. Так как частоты указанных колебаний в кристалле BGO и других силленитах существенно отличны [2], то данную область частот можно использовать для исследования смешанных кристаллов. В связи с этим представляет интерес информация о структуре фононной зоны, плотности состояний и природе резонансного взаимодействия валентных колебаний тетраэдрических групп в кристаллах силленитов.

Результаты, полученные в [3, 4] при исследовании примесных колебательных состояний в кристаллах силленитов, показали, что колебаниям ω_1 отвечает очень узкая, а колебаниям ω_3 сравнительно широкая зоны однофононных состояний. В данной работе мы применили подход, развитый в [5, 6] для колебательных экситонов (внутримолекулярных фононов), и восстановили функцию плотности однофононных состояний $\omega_{3,k}$ по данным двухфононного поглощения в области составных частот $\omega_{1,k} + \omega_{3,-k}$. Сопоставив затем полученную функцию с расчетом, мы показали, что резонансное взаимодействие колебаний ω_3 удовлетворительно описывается в простейшем диполь-дипольном приближении.

1. Результаты эксперимента

На рис. 1, а показан участок однофононного спектра кристалла BSO ($\lambda_0 = 647 \text{ нм}$, $P \approx 0.15 \text{ Вт}$, $T = 80 \text{ К}$). Линии на частотах $\omega_3^{TO} = 827.0 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_3^{LO} = 840.0 \text{ см}^{-1}$ принадлежат TO - и LO -компонентам колебания ω_3 тетраэдра SiO_4 . Линия $\omega_3^{TO} = 817.5 \text{ см}^{-1}$ и плечо, наблюдаемое на низкочастотном крыле линии ω_3^{TO} , обусловлены, как показано в [4], локаль-

ными колебаниями ω_3 изотопов ^{30}Si и ^{28}Si , присутствующими в естественной концентрации 3.1 и 4.7 % соответственно. Спектральное распределение коэффициента поглощения, измеренное при $T \approx 90$ К в области составного тона $\omega_1 + \omega_3$, показано на рис. 1, б. Широкая полоса, расположенная между $\omega_1 + \omega_3^{TO} = 1611$ см $^{-1}$ и $\omega_1 + \omega_3^{LO} = 1624$ см $^{-1}$, принадлежит двухфононным состояниям кристалла. Локальным состояниям примесей ^{30}Si

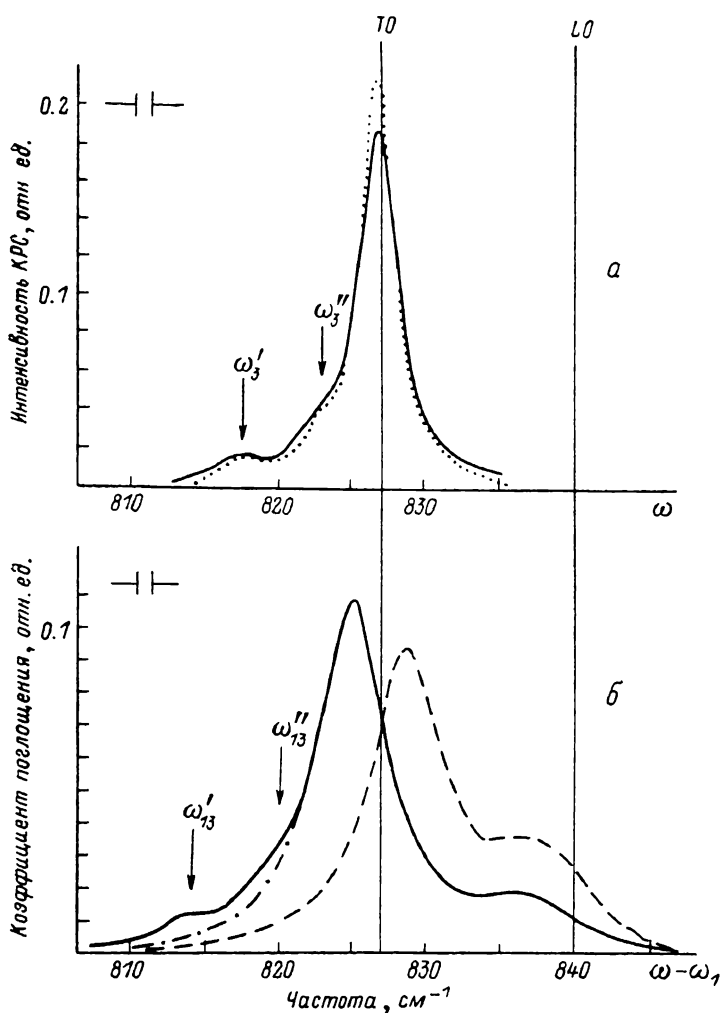


Рис. 1. Спектр КРС в области частоты ω_3 (а) и спектр ИК поглощения в области частот $\omega_1 + \omega_3$ (б) кристалла $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ($T = 80$ К).

Результаты эксперимента — сплошные кривые. ИК спектр двухфононных переходов $\omega_1 + \omega_3$ смещен по частоте на ω_3 в область однофононных состояний ω_3 . Вертикальными линиями показаны частоты TO- и LO-колебаний ω_3 . Стрелками указаны частоты локальных колебаний изотопических примесей ^{30}Si (ω_3' и ω_{13}') и ^{28}Si (ω_3'' и ω_{13}''). а — точки — спектр КРС, вычисленный исходя из плотности состояний, рассчитанной в диполь-дипольном приближении; б — штрихпунктир — поглощение на крыле двухфононной полосы после исключения линий, соответствующих локальным колебаниям; штриховая кривая — функция плотности состояний, восстановленная по данным двухфононного поглощения.

и ^{28}Si отвечают линии на частоте $\omega_{13}' = 1598$ см $^{-1}$ и слабо выраженное плечо на частоте $\omega_{13}'' = 1604$ см $^{-1}$.

Частоты составных локальных колебаний примерно на 3.5 см $^{-1}$ меньше суммы соответствующих фундаментальных частот $\omega_1 + \omega_3' = 1601.5$ см $^{-1}$ и $\omega_1 + \omega_3'' = 1607.4$ см $^{-1}$ (частота ω_1 не меняется при изотопическом замещении атома Si). Этот факт указывает на достаточно сильное ангармоническое взаимодействие колебаний ω_1 и ω_3 . Следовательно, экспериментально наблюда-

емый спектр двухфононного поглощения существенно искажен ангармоническим взаимодействием фононов, что должно быть учтено при восстановлении плотности состояний.

2. Восстановление функции плотности однофононных состояний

В рамках модели контактного (внутримолекулярного) потенциала ангармонического взаимодействия двухфононные функции Грина взаимодействующих ($G_{13}^{\Delta}(\omega, \mathbf{k}=0)$) и невзаимодействующих ($G_{13}^0(\omega, \mathbf{k}=0)$) фононов связаны простым соотношением [5-8]

$$[G_{13}^0(\omega, \mathbf{k}=0)]^{-1} = [G_{13}^{\Delta}(\omega, \mathbf{k}=0)]^{-1} + \Delta^{(13)}, \quad (1)$$

где $\Delta^{(13)}$ — константа взаимодействия (ангармонический сдвиг). Мнимая часть функции $G_{13}^{\Delta}(\omega, \mathbf{k}=0)$ пропорциональна экспериментально измеренному двухфононному поглощению $\chi_{13}(\omega)$, а ее вещественная часть вычисляется с помощью соотношения Крамера—Кронига

$$G_{13}^{\Delta}(\omega, \mathbf{k}=0) = \int \frac{g_{13}^{\Delta}(\nu, \mathbf{k}=0)}{\omega - \nu} d\nu - i\pi g_{13}^{\Delta}(\omega, \mathbf{k}=0), \quad (2)$$

Здесь $g_{13}^{\Delta}(\omega, \mathbf{k}=0) \sim \chi_{13}(\omega)$ — двухфононная спектральная функция, нормированная по площади на единицу ($\int g_{13}^{\Delta}(\omega, \mathbf{k}=0) d\omega = 1$).

Таким образом, зная величину $\Delta^{(13)}$, мы с помощью соотношений (1), (2), можем учесть возмущение, вносимое ангармонизмом в спектр двухфононных состояний и восстановить $G_{13}^0(\omega, \mathbf{k}=0)$. Мнимая часть $G_{13}^0(\omega, \mathbf{k}=0)$ определяет спектральную функцию невзаимодействующих фононов, которая в данном случае из-за слабой дисперсии частоты $\omega_{1,\mathbf{k}} = \omega_1$ совпадает с функцией $g_3(\omega) \sim \text{Im } G_3(\omega)$ плотности однофононных состояний, смещенной по частоте на ω_1 .

Для глубокой примеси, колебания которой полностью локализованы, величина $\Delta^{(13)}$ численно равна ангармоническому сдвигу частоты ω_{13} составного тона: $\Delta^{(13)} = \omega_{13} - (\omega_1 + \omega_3)$. В исследуемом нами случае колебания ω'_3 изотопических примесей в BSO частично делокализованы, в результате чего ангармонический сдвиг частоты составного тона уменьшается и равен $\omega'_{13} - (\omega_1 + \omega'_3) \approx |a_3|^2 \Delta^{(13)}$, где $|a_3|^2 = \frac{d}{d\omega} |\text{Re } G_3^{-1}(\omega)|_{\omega=\omega'_3}^{-1}$ — вероятность нахождения возбуждения ω'_3 на примеси. Записав уравнения для частот фундаментального и составного локальных колебаний изотопической примеси [5-7]

$$\text{Re } G_3^{-1}(\omega'_3) = \Delta_3, \quad \text{Re } [G_{13}^0(\omega'_{13}, \mathbf{k}=0)]^{-1} = \Delta_3 + \Delta^{(13)} \quad (3)$$

и вычислив из данных эксперимента $G_{13}^{\Delta}(\omega, \mathbf{k}=0)$, находим величины изотопического $\Delta_3 = -11 \text{ см}^{-1}$ и ангармонического $\Delta^{(13)} = -4 \text{ см}^{-1}$ сдвигов. Функция плотности состояний $g_3(\omega)$, восстановленная при данном значении $\Delta^{(13)}$ из двухфононного поглощения, представлена на рис. 1, б и 2 штриховой кривой.

3. Резонансное взаимодействие колебаний ω_3 и расчет плотности состояний

Полученные результаты позволяют рассмотреть механизм резонансного взаимодействия колебаний тетраэдров SiO_4 в кристалле BSO. Прежде всего укажем, что каждый тетраэдр в BSO окружен оболочкой из двенадцати атомов Вi и шестнадцати атомов О. Поэтому близкодействующим атом-атомным взаимодействием колебаний связей Si—О можно пренебречь и рассматривать только дальнедействующее, «электростатическое», взаимодействие. Учитывая относительно малые размеры тетраэдра SiO_4 (длина связи Si—О равна 0.165 нм, расстояние между центрами групп

SiO_4 равно 1.010 нм [1]), можно также предположить, что взаимодействие колебаний ω_3 , обладающих большим дипольным моментом перехода, достаточно точно описывается в диполь-дипольном приближении. Проблема, однако, заключается в необходимости учета также косвенного взаимодействия колебаний тетраэдров SiO_4 за счет виртуального возбуждения разделяющих их атомов Вi и О. Для его учета необходимо вычислить локальные поля, действующие на каждый из атомов при колебании группы SiO_4 . Выполнение подобных расчетов для большого числа точек в k -пространстве в столь сложном объекте, как BSO, требует очень большого объема вычислений, что в настоящее время представляется нерациональным, учитывая невысокое спектральное разрешение данных, полученных нами при азотной температуре. Поэтому в настоящей работе мы ограничились простейшим приближением, заменив все атомы Вi и О однород-

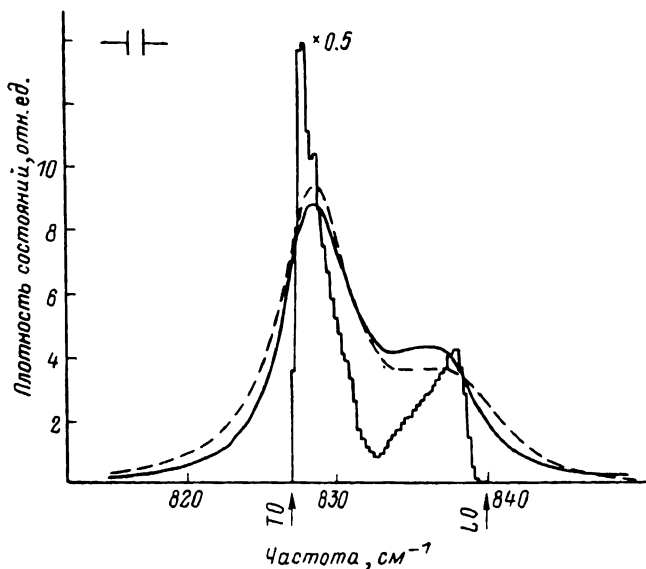


Рис. 2. Функция плотности состояний колебания ω_3 в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.

Штриховая кривая восстановлена по данным двухфононного поглощения $\omega_{1,k} + \omega_{3-k}$. Гистограмма — расчет в диполь-дипольном приближении. Сплошная кривая — расчетная гистограмма, свернутая с лоренцевской функцией, описывающей вклад затухания фононов. Стрелками показаны частоты TO - и LO -колебаний.

ной эффективной средой. В рамках этого приближения частоты фононов $\omega_{3,k}$ определяются решением уравнения

$$\left| (\bar{\omega}_3 - \omega_{3,k}) \delta_{ij} + \frac{\Delta_{LT}}{4\pi} \sigma_{ij}(\mathbf{k}) \right| = 0, \quad (4)$$

где $\sigma_{ij}(\mathbf{k})$ — безразмерная диполь-дипольная сумма в объемноцентрированной решетке, вычисляемая методом Эвальда; $\bar{\omega}_3$ — собственная частота колебания «изолированного» тетраэдра SiO_4 , $\Delta_{LT} = \omega_3^{L0} - \omega_3^{T0} = 13 \text{ см}^{-1}$ — продольно-поперечное расщепление.

Численно интегрируя полученные значения $\omega_{3,k}$ в пределах первой зоны Бриллюэна, мы вычислили функцию плотности состояний, показанную гистограммой на рис. 2. Для сравнения с экспериментом мы учли затухание колебаний, свернув расчетную функцию плотности состояний и лоренцевскую функцию с полушириной $\delta_{13} = 2.0 \text{ см}^{-1}$, равной сумме затухания колебаний ω_1 и ω_3 . Полученная таким образом кривая показана на рис. 2 сплошной линией и, как видно, хорошо согласуется с функцией плотности состояний, восстановленной из двухфононного спектра. Этот результат подтверждает удовлетворительную точность простейшего приближения, использованного нами для расчета фононной зоны колебания ω_3 .

Для допольнительной проверки модельной функции плотности состояний мы использовали ее для расчета однофононного спектра КРС кристалла BSO с естественным содержанием изотопов ^{30}Si и ^{29}Si . Расчет проводился в приближении средней T -матрицы и предположении, что вклады изотопов ^{30}Si и ^{29}Si в массовый оператор аддитивны [4]. Спектр КРС, вычисленный с $\Delta' = -11 \text{ см}^{-1}$ (^{30}Si) и $\Delta'' = \Delta'/2$ (^{29}Si) и затуханием $\delta_3 = 1.3 \text{ см}^{-1}$, показан на рис. 1, а точками. Как видно, расчетная кривая хорошо согласуется с экспериментальной.

Результаты данной работы демонстрируют возможности количественного анализа двухфононных спектров кристаллов силленитов и доказывают, что колебания ω_3 тетраэдра SiO_4 в кристалле BSO образуют изолированную фононную зону, структура которой полностью определяется дальнедействующим диполь-дипольным взаимодействием. Подобная ситуация, по-видимому, имеет место и в других кристаллах силленитов, хотя влияние косвенного взаимодействия и переноса колебательных возбуждений через подрешетку атомов Вi и О может оказаться более существенным. В связи с этим представляется интересным измерение двухфононных спектров силленитов при гелиевых температурах, что позволит получить более точную информацию о плотности состояний и может дать основание для строгого учета косвенного взаимодействия.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Abrahams S. C., Bernstein J. L., Svensson C. J.* Chem. Phys., 1979, vol. 71, N 2, p. 788—792.
- [2] *Зарецкий Ю. Г., Курбатов Г. А., Прокофьев В. В., Уханов Ю. И., Шмарцев Ю. В.* Опт. и спектроск., 1983, т. 54, № 3, с. 569—571.
- [3] *Леонов Е. И., Шербаков А. Г.* ФТТ, 1986, т. 28, № 3, с. 916—918.
- [4] *Белоусов М. В., Леонов Е. И., Шербаков А. Г.* ФТТ, 1986, т. 28, № 2, с. 598—600.
- [5] *Белоусов М. В., Погарев Д. Е., Погарев С. В.* В сб.: Колебания окисных решеток. Л.: Наука, 1980, с. 249—301.
- [6] *Белоусов М. В.* В кн.: Экситоны. М.: Наука, 1985, с. 534—560.
- [7] *Броуде В. Л., Рашба Э. И., Шека Е. Ф.* Спектроскопия молекулярных экситонов. М.: Энергоиздат, 1981. 248 с.
- [8] *Агранович В. М., Лалов И. И.* УФН, 1985, т. 146, № 2, с. 267—302.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
4 мая 1987 г.
В окончательной редакции
16 июля 1987 г.