

УДК 535.343.2:535.548

©1995

## ПРОЯВЛЕНИЕ КВАНТОВЫХ ПОПРАВОК ПРИ ИЗОТОПИЧЕСКОМ ЗАМЕЩЕНИИ В КРИСТАЛЛАХ $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$

*В.Г.Плеханов*

АО Элорес, Таллинн

Поступила в Редакцию 17 декабря 1993 г.

С использованием спектров комбинационного рассеяния света (КРС), измененных в широком интервале концентраций, впервые представлены результаты количественного исследования влияния изотопического замещения на частоту продольного оптического фонона, величину адиабатических модулей упругости и постоянную решетки кристаллов  $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$ . Расчеты выполнены в модели, учитывающей не только нулевые колебания, но и ангармонизм силовой постоянной межионного взаимодействия. Согласия теории и эксперимента относительно квантовых поправок частоты  $LO$ -фононов,  $C_{ik}$ , а также  $\alpha$  удается достичь уже при учете ангармонизма третьего порядка, величина которого нелинейно зависит от концентрации изотопов. Полученное расхождение теории с экспериментом в концентрационной зависимости частоты  $LO$ -фононов связывается с ограниченностью модели когерентного потенциала, обусловленной в первую очередь сильным рассеянием фононов в смешанных кристаллах. Последнее обстоятельство вызвано очень большим изменением массы ( $\Delta M/M \lesssim 1/2$ ) при изотопическом замещении водорода дейтерием.

Результатами молекулярной спектроскопии достаточно давно и надежно установлено, что силовая постоянная  $K$ , определяемая только движением электронов, должна быть одинаковой у молекул различного изотопического состава. Эти молекулы, как хорошо известно, отличаются только массой ядер, т.е. количеством нейтронов, и имеют одинаковую электронную конфигурацию. Именно отсюда вытекает обратно пропорциональная зависимость частоты колебания от приведенной массы молекулы, что составляет, с другой стороны, суть модели изотопического дефекта в твердом теле. Более того, количественное описание энергетического спектра молекул с изотопическим замещением потребовало введения полупелого квантового числа и соответственной энергии нулевых колебаний. Энергия нулевых колебаний различна для основного и возбужденного электронного состояния. Однако детальные исследования энергетического спектра уже молекул с водородом и дейтерием показали отклонения от теоретических расчетов изотопического сдвига в рамках гармонического приближения (см., например, [1]). Еще заметнее становятся эффекты, связанные с изотопическим замещением, при переходе к твердому телу. Если для

молекул частота чисто электронного перехода практически не зависела от изотопического замещения, то в случае твердого тела уже первая работа [2], выполненная в этом направлении, показала такую зависимость. Действительно, согласно результатам [2], максимум самой длинноволновой полосы в спектре поглощения тонкой пленки гидрида лития сдвинут на 65 meV (при комнатной температуре) в длинноволновую область по сравнению с аналогичным максимумом в LiD. Природа этого максимума, как теперь надежно установлено [3], обусловлена возбуждением экситонов в основное состояние. Это легко измеряемая величина, особенно в настоящее время, поскольку составляет при низкой температуре  $\simeq 100$  meV, или 2% от величины энергии экситонного перехода ( $E = 4.950$  eV [3]).

Гораздо сильнее (более чем на порядок) изменяется частота оптического продольного фона при переходе от LiH ( $\hbar\omega_{LO} = 140$  meV) к LiD (104 meV [4]). Несмотря на легко измеряемый сдвиг этой частоты, до сих пор нет последовательного микроскопического его описания. Это замечание справедливо и для изменения постоянной решетки  $a$ , адиабатических модулей упругости  $C_{ik}$  и коэффициента теплового расширения ( $\alpha_T$ ). С целью хотя бы частичного заполнения этого пробела в настоящей работе была предпринята попытка количественного исследования изотопической зависимости перечисленных характеристик. В частности, опираясь на спектры комбинационного рассеяния второго порядка и не используя подгоночных параметров, нам впервые удалось количественно описать изменения указанных величин в зависимости от изотопического состава решетки. Используемая теоретическая модель содержит единственный параметр — параметр  $\tau$  ангармоничности третьего порядка, полученный самосогласованным путем. Для получения  $\tau$  необходимо было учесть в первую очередь зависимость постоянной решетки от энергии нулевых колебаний.

Объектами исследования служили «кубики», размером  $3 \times 3 \times 5$  mm, выколотые из совершенных объемных монокристаллов, исследовавшихся ранее [5] и выращенных модифицированным методом Бриджмена–Стокбаргера (см., например, [6] и ссылки там). Как LiH, так и смешанные кристаллы на его основе отличаются высокой гигроскопичностью. Это заставляет принимать специальные меры контроля состояния поверхности исследуемых образцов (см. подробнее [5]). Рентгенографическими исследованиями показано [7], что система  $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$  образует непрерывный ряд твердого раствора при любых концентрациях изотопов. Постоянная решетки твердого раствора  $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$  линейно зависит от  $x$  [7], тем самым подчиняясь закону Вегарда.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) измерены в неполяризованном свете при комнатной температуре на автоматической установке, выполненной на базе двойного решеточного монохроматора. Регистрация сигнала осуществлялась охлаждаемым ФЭУ в режиме счета фотонов с накоплением в памяти управляющего персонального компьютера. Необходимое время счета, как правило, не превышало 10 s. Спектры измерены с разрешением не хуже  $1.5$   $\text{cm}^{-1}$ . Кристаллы возбуждались либо различными линиями  $\text{Ar}^+$ -лазера (в частности, 514.5, 488.0 и 467.5 nm), либо линией второй гармоники YAG-Nd<sup>3+</sup>-лазера ( $\lambda_L = 532$  nm). Для кубических кристаллов  $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$  (решетка

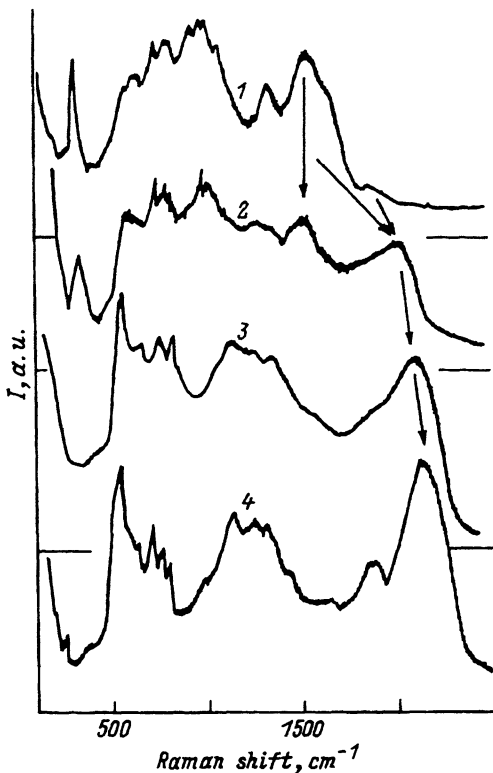


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния кристаллов  $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$ .  $x = 0$  (1), 0.42 (2), 0.76 (3), 1 (4).

типа NaCl) первый порядок рассеяния по правилам отбора запрещен, поэтому в работе измерялись спектры КРС второго порядка. Наиболее часто использовалась  $90^\circ$  геометрия рассеяния, хотя аналогичные результаты получены и в геометрии рассеяния назад (см. также [8]).

В качестве примера на рис. 1 представлены спектры КРС четырех кристаллов. Наблюдаемые для  $x = 0, 1$  спектры КРС с хорошей точностью воспроизводят спектры рассеяния второго порядка чистых кристаллов LiH и LiD, многократно приводимые в литературе [8-11]. Отметим прежде всего практическую неизменность низкочастотной структуры спектров, связанную в основном с колебаниями ионов лития. Исключением является самый низкочастотный пик, интенсивность которого с ростом  $x$  уменьшается. При понижении температуры этот пик вымораживается [10], поэтому его происхождение естественно приписать разности оптических и акустических фононов. В противоположность этому высокочастотная часть<sup>1</sup> спектров КРС, особенно самый высокочастотный пик, подвержена сильному изменению с ростом  $x$ . Как видно из кривой 2 на рис. 1, даже при такой большой концен-

<sup>1</sup> Особенность со слабой интенсивностью в области  $1850 \text{ cm}^{-1}$  в спектре LiD наблюдалась уже в целом ряде работ [8,9,10,12] и связывалась, начиная с работы [9], с локальным колебанием водорода в решетке дейтерида лития ( $\omega_{\text{loc}} = 917 \text{ cm}^{-1}$  [9]), концентрационная зависимость которой исследована в работе [8].

традии водорода ( $x = 0.42$ ) спектр КРС в целом еще воспроизводит спектр чистого кристалла LiD. Наблюдаемые отличия заключаются в уменьшении интенсивности самого высокочастотного пика спектра кристалла LiD с одновременным возрастанием интенсивности самого высокочастотного пика в спектре КРС смешанного кристалла (указан стрелкой). При дальнейшем росте  $x$  в спектрах КРС смешанных кристаллов наблюдается дальнейшее плавное смещение этого пика к его предельному положению. Этому положению соответствует положение самого высокочастотного пика в спектре КРС чистого кристалла LiH. Начиная с концентрации  $x \lesssim 0.4$  в спектрах КРС смешанных кристаллов не удается зарегистрировать самого высокочастотного пика LiD (кривая 3 на рис. 1). Как было показано в работах [6,8], природа самого высокочастотного пика чистых и смешанных кристаллов обусловлена возбуждением LO-фононов в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна. Резонансный характер сечения рассеяния LO ( $\Gamma$ ) фононов чистых кристаллов LiH и LiD хорошо согласуется с теоретической зависимостью  $\sigma_{2LO}$ , полученной в [13]. Возвращаясь к структуре спектра КРС (кривая 2 на рис. 1), приходим к выводу о прямом наблюдении LO ( $\Gamma$ ) фона чистого кристалла LiD и перенормированного LO ( $\Gamma$ ) фона смешанного кристалла  $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$ .

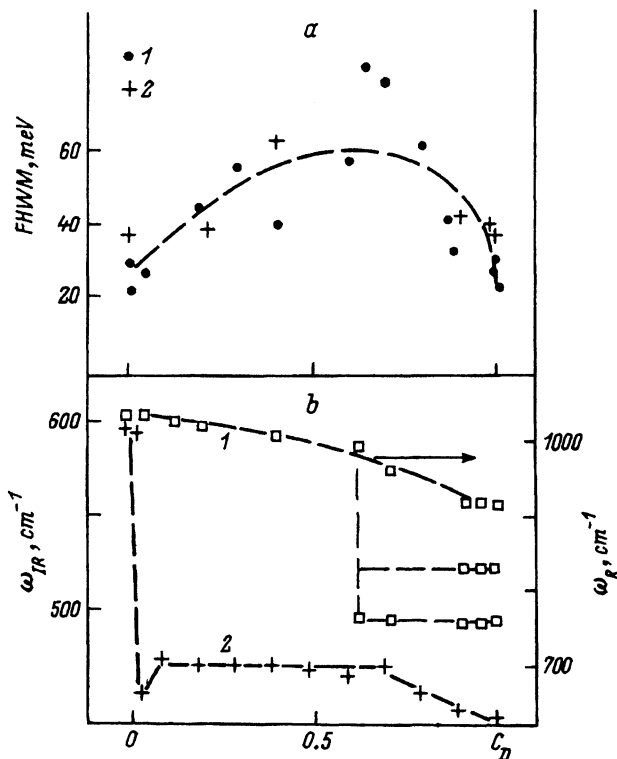


Рис. 2. а) Зависимость от концентрации изотопов полуширины самого высокочастотного пика спектров КРС при ультрафиолетовом возбуждении ( $\lambda = 253.7 \text{ nm}$ ) (1),  $\lambda_L = 488.0 \text{ nm}$  (2). б) Зависимость частоты 2 LO ( $\Gamma$ ) пика в спектрах КРС от концентрации изотопов (1), а также частоты типа TO ( $\Gamma$ ) фона (2) в спектрах поглощения [14] тонких пленок.

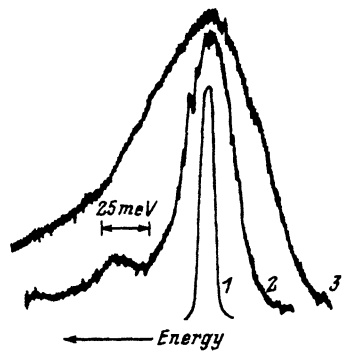


Рис. 3. Форма линии возбуждающего ( $\lambda = 253.7$  nm) света (1),  $2LO$  ( $\Gamma$ ) пика рассеяния в LiH (2) и смешанном кристалле  $LiH_xD_{1-x}$  (3) при температуре 4.2 К.

Используя результаты рис. 1, а также данные, полученные на других кристаллах, на рис. 2 построена зависимость полуширины самого высокочастотного пика, а также частоты этого максимума от концентрации изотопов в смешанных кристаллах  $LiH_xD_{1-x}$ . При уменьшении энергии возбуждающих квантов света наблюдается небольшое возрастание полуширины самого высокочастотного ( $LO$  ( $\Gamma$ )) пика рассеяния как в чистых (см. также [15]), так и в смешанных кристаллах. Это хорошо согласуется с результатами работы [13]. Однако полуширина этого пика очень сильно зависит от концентрации изотопов (рис. 3). Наблюдаемая зависимость  $\Delta\omega = f(x)$  для  $LO$  ( $\Gamma$ ) фононов очень сильно напоминает аналогичную зависимость для электронных возбуждений в смешанных системах [16]. Наблюдаемое уширение (в 2–3 раза для  $x = 0.6$ ), как и в случае электронных возбуждений, не может быть получено в рамках модели когерентного потенциала [17] для случая слабого рассеяния фононов в смешанных системах (см. также [8]). Добавим, что, несмотря на линейную зависимость постоянной решетки от  $x$  (т.е.  $a = a_0 + kx$ , где  $k$  — константа), модель виртуального кристалла также не описывает результаты, нанесенные на рис. 2. Прежде чем анализировать концентрационную зависимость частоты  $LO$  ( $\Gamma$ ) фонона, кратко рассмотрим влияние на  $\hbar\omega_{LO}$  100 % изотопического замещения.

В таблице приведены основные характеристики кристаллов LiH и LiD, взятые из литературы [2,4,7,12,13,19]. Видно разительное различие в частоте ( $\approx 26\%$ )  $LO$ -фонона, упругих постоянных, а также в постоянной кристаллической решетки при изотопическом замещении H на D. Хорошо известно, что зависимость последней величины от изотопического замещения невозможно получить в гармоническом приближе-

Характеристики чистых кристаллов LiH и LiD

Кристалл	$\omega_{LO}, \text{cm}^{-1}$		$a, \text{\AA}$	$C_{44} \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$			$n$	$g, \text{g/cm}^3$	$r, \text{erg/cm}^3$	$\epsilon_0$
	Э.	Т.		Эксперт.	$\delta C_{44}, \%$					
					Э.	Т.				
LiH	1100	—	4.0835	46.6	2.7	1.2	1.9	0.775	$5.5 \cdot 10^{13}$	$12.9 \pm 0.5$
LiD	840	882	4.0684	47.8			1.905	0.802		$14.0 \pm 0.5$

нии. Для учета ангармонизма межионных сил взаимодействия обычно разлагают потенциальную энергию ионов как функцию смещения ( $u$ ) относительно их равновесного положения и удерживают в разложении члены до третьего порядка:  $V(u) = \frac{Ku^2}{2} - \frac{ru^3}{6} + \dots$ , где  $K$  — силовая постоянная и  $r$  — параметр, характеризующий ангармонизм. Решение уравнения Шредингера (см., например, [1]) с полученным таким образом потенциалом  $V(u)$  и подходящими волновыми функциями позволяет найти поправки ангармонизма третьего порядка (см. также [20, 21]). Очень часто этого приближения оказывается достаточно [22]. Влияние изотопического замещения, таким образом, сводится к учету изменения силовой постоянной, обусловленного в первую очередь нулевыми колебаниями. Зависимость постоянной решетки от силовой постоянной и параметра ангармонизма тогда имеет вид

$$a = a_1 + \left( \frac{\hbar r}{4K} \right) \left( \frac{1}{\sqrt{K\mu}} \right), \quad (1)$$

где  $a_1$  — величина постоянной решетки в отсутствие нулевых колебаний,  $\hbar$  — постоянная Планка и  $\mu$  — приведенная масса элементарной ячейки. С учетом экспериментальных значений величины  $a$  для LiH и LiD (см. таблицу) было получено значение  $r = 5.5 \cdot 10^{13}$  erg/cm<sup>3</sup>. Аналогично для изменения частоты LO-фонона при изотопическом замещении имеем

$$\omega_{\text{LiD}} = (K/\mu)^{1/2} \left[ 1 - \left( \frac{\hbar r^2}{8K^2} \right) \left( \frac{1}{\sqrt{K\mu}} \right) \right]^{1/2}. \quad (2)$$

Используя полученное значение  $r$ , можно найти, что  $\omega_{\text{LiD}} = 882$  см<sup>-1</sup>, а экспериментальное значение LO-фонона в  $\Gamma$  точке зоны Бриллюэна кристаллов LiD, согласно результатам экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов [4] и резонансному комбинационному рассеянию света [13], равно 840 см<sup>-1</sup>. Отсюда видно, что расхождение теоретической оценки с экспериментом составляет менее 5%. Из результатов рис. 2 видно, что  $r = f(x)$  является нелинейной функцией. Согласно результатам работы [23], а также работы [21], перенормированное изотопическим замещением значение упругой постоянной составляет

$$C_{44} \simeq \left( \frac{K}{8a} \right) \left[ 1 - \left( \frac{\hbar r^2}{8K^2} \right) \frac{1}{\sqrt{K\mu}} \right]. \quad (3)$$

Согласно данным работы [19], относительное изменение  $\delta C_{44}$  найденных в эксперименте величин  $C_{ik}$  при изотопическом замещении составляет 2.7%, тогда как расчет с использованием формулы (3) дает величину в 2 раза меньшую (см. таблицу). Еще большее расхождение получается при оценке параметра ангармонизма  $r$  из данных по тепловому расширению [21]:

$$\alpha_T = \frac{2rk_B}{\sqrt{a}K^2} \left[ \frac{x}{2sh(x/2)} \right]^2. \quad (4)$$

$\alpha_T$  — линейный коэффициент теплового расширения,  $k_B$  — постоянная Больцмана, а  $x = \hbar(K\mu)^{1/2}(k_B T)^{-1}$ . Оценка по этой формуле с использованием  $\alpha_T = 40 \cdot 10^{-6}$  К [24] дает величину  $r = 22.5 \cdot 10^{13}$  ерг/см<sup>3</sup>, что в 4 раза превосходит значение  $r$ , найденное по формуле (1). Причин такого расхождения несколько, но главная — это большое значение параметра  $\Delta\mu/\mu$ , где  $\Delta\mu$  — изменение приведенной массы при изотопическом замещении. С очень сильным дополнительным рассеянием связано и расхождение результатов по двухмодовости<sup>2</sup>  $LO$ -фононов в области концентраций  $x \lesssim 0.4$  с предсказаниями теории когерентного потенциала [17]. Действительно, согласно современным представлениям, наиболее важным и необходимым условием двухмодового поведения фундаментальной полосы ИК поглощения считается возникновение локального колебания в пределе изолированного дефекта. По этому критерию кристаллы LiH должны быть отнесены к двухмодовым, поскольку при малых концентрациях H в LiD наблюдается локальное колебание (см. также кривую 1 на рис. 1) (подробнее [8–10]), а при малых концентрациях D в LiH — шелевое колебание [14]. Наблюдаемая в эксперименте ситуация в случае кристаллов LiH удовлетворяет также качественному критерию двухмодовости при малых концентрациях изотопов [17]:  $W/2 < |\delta| < W$ , где  $\delta$  и  $W$  — сдвиг частоты  $TO$  ( $\Gamma$ ) фонона, обусловленный изотопическим сдвигом, и ширина зоны оптических колебаний соответственно. В цитированной работе [17] отмечалось также, что, для того чтобы двухмодовость  $LO$ -фононов наблюдалась до концентрации  $x \cong 0.5$ , необходимо выполнение более жесткого условия:  $|\delta| > W$ . Наличие результатов, представленных на рис. 2, позволяет теперь экспериментально проверить это утверждение. Главным здесь является наблюдение вплоть до  $x \lesssim 0.4$  двухмодового характера  $LO$  ( $\Gamma$ ) фонона в спектрах КРС кристаллов  $LiH_xD_{1-x}$ . К тому же, как показывает сравнение ширины зоны (см. таблицу) оптических колебаний  $W$  с максимальным смещением частоты  $TO$  ( $\Gamma$ ) фонона  $\delta$ , при замене H на D всегда выполняется условие  $W > \delta$ . Это соотношение противоречит условию ( $|\delta| > W$ ), полученному в рамках модели когерентного потенциала, о двухмодовом характере оптических фононов при  $x \cong 0.5$ . Подчеркнем, что полученное расхождение результатов наших экспериментов по КРС спектроскопии кристаллов  $LiH_xD_{1-x}$  с предсказаниями в динамике решетки модели когерентного потенциала никоим образом не затрагивает ее основ и особенно предельного случая, где дополнительное рассеяние фононов является слабым. Сказанное находит подтверждение в хорошем согласии результатов расчета динамики решетки в модели когерентного потенциала с экспериментальными данными, полученными на алмазе [18] и германии [25], где изменение массы при изотопическом замещении действительно мало (т.е. хорошо выполняется условие малости параметра теории  $\Delta\mu/\mu \ll 1$ ) и дополнительное рассеяние фононов оказывается действительно слабым.

<sup>2</sup> Не исключено, что с этим же связана немонотонная зависимость частоты  $TO$  ( $\Gamma$ ) фонона от  $x$  (кривая 2 рис. 2, б) в этой же области концентраций. Низкая по сравнению с методом КРС чувствительность абсорбированной спектроскопии, по-видимому, не позволяла авторам работы [14] наблюдать дублетную структуру в спектрах ИК поглощения.

Таким образом, в настоящей работе путем учета ангармонизма в низшем порядке удается удовлетворительно описать квантовые поправки частоты оптического фонона, а также постоянной решетки, обусловленные нулевыми колебаниями и ангармонизмом силовой постоянной. Худшее согласие между теоретическими значениями упругих постоянных и линейного коэффициента теплового расширения может свидетельствовать о недостаточности учета низшего порядка ангармонизма. Большое изменение массы при изотопическом замещении водорода на дейтерий в кристаллах  $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$  является, по-видимому, основной причиной расхождения экспериментальных результатов по динамике решетки этих кристаллов с предсказаниями теории когерентного потенциала, полученными в предположении слабого дополнительного рассеяния фононов.

Искренне благодарю Ф.Ф. Гаврилова за используемые в экспериментах кристаллы и У.Ф. Банхольцера за копию работы [20].

### Список литературы

- [1] Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. М.: ИЛ, 1949. 403 с.
- [2] Kapustinsky A., Shamovsky L., Bayushkina K. // Acta Physicochem. USSR. 1937. V. 7. N 6. P. 799-810.
- [3] Plekhanov V.G. // Proc. 20th Int. Conf. Phys. Semicond. Thessaloniki, 1990. P. 1955-1958.
- [4] Verble J.L., Warren J.L., Yarnell J.L. // Phys. Rev. 1968. V. 168. N 3. P. 980-989.
- [5] Плеханов В.Г. // Опт. и спектр. 1993. Т. 75. № 1. С. 51-53.
- [6] Pilipenko G.I., Sabirzyanov A.A., Oparin D.V., Gavrillov F.F. // J. Phys.: Condens. Matter. 1992. V. 4. N 15. P. 4055-4061.
- [7] Zimmerman W.B. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. N 12. P. 4704-4707.
- [8] Plekhanov V.G., Veltri V.A. // Solid State Commun. 1992. V. 83. N 7. P. 531-534.
- [9] Worlfram G., Jaswal S.S. // Phys. Rev. Lett. 1972. V. 29. N 3. P. 160-162.
- [10] Anderson A., Lüty F. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. N 6. P. 3415-3421.
- [11] Tyutyunnik V.I., Tyutyunnik O.I. // Phys. Stat. Sol. (b). V. 162. N 2. P. 597-604.
- [12] Jaswal S.S., Wolfram G., Sharma T.P. // J. Phys. Chem. Solids. 1974. V. 35. N 3. P. 571-579.
- [13] Plekhanov V.G., Altukhov V.I. // J. Raman Spectrosc. 1985. V. 16. N 6. P. 358-365.
- [14] Montgomery D.J., Hardy J.R. // Lattice Dynamics/ Ed. R.F. Wallis. N.Y.: Plenum Press, 1965. P. 491-495.
- [15] Ключихин А.А., Разбирин Б.С., Михайлов Г.В. // Письма в ЖЭТФ. 1973. Т. 17. № 9. С. 456-460.
- [16] Haas K.C., Davis L.C., Zluger A. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. N 5. P. 3757-3768; Плеханов В.Г., Емельяненко А.В. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 6. С. 1705-1710.
- [17] Elliott R.J., Krumhansl J.A., Leath P.L. // Rev. Mod. Phys. 1974. V. 46. N 3. P. 465-543.
- [18] Haas K.C., Tamor M.A., Anthony T.R., Banholzer W.F. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. N 21. P. 12046-12049; Phys. Rev. B. 1992. V. 45. N 13. P. 7171-7182.
- [19] Guinan M.W., Cline C.F. // J. Nonmetals. 1972. V. 1. N 1. P. 11-18.
- [20] Мельникова Т.Н. // ФТТ 1980. Т. 22. № 2. С. 588-590; Tyutyunnik V.I. // Phys. Stat. Sol. (b). 1992. V. 172. N 2. P. 539-543.
- [21] Ramdas A.K., Rodriguez S., Grimsditch M., Anthony T.R., Banholzer W. F. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 71. N 1. P. 189-192.
- [22] Лейбфрид Г., Людвиг В. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. М.: ИЛ, 1963. 127 с.
- [23] Cerdeira F., Cardona M. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. N 4. P. 1440-1454.
- [24] Smith D.K., Leider R.H. // J. Appl. Cryst. 1968. V. 1. N 4. P. 246-249.
- [25] Агекян В.Ф., Аснин В.М., Крюков А.М., Марков И.И., Рудь Н.А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 12. С. 101-104; Fuchs H.D., Grein C.H., Thomsen C., Cardona M. // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. N 6. P. 4835-4842.