

© 1992

## СПЕКТРЫ ИК-ОТРАЖЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*С. В. Вагин, Р. Йерман,<sup>1</sup> М. Ходошчек,<sup>1</sup> Б. Орел,<sup>1</sup> Т. В. Панченко*

Измерены низкотемпературные (20 К) спектры кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  и проведен их дисперсионный анализ. Найдены частоты и затухания  $TO$  и  $LO$  фононов. Обнаружено слабое влияние дефектов  $\text{Si}(\text{Bi})$  подрешетки на затухание фононов.

Кристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO) благодаря уникальному сочетанию практически полезных физических свойств являются интересным объектом фундаментальных и прикладных исследований. Большое внимание уделяется колебательной спектроскопии этого материала. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) и ИК-спектры отражения кристаллов BSO изучены в  $[^{1-8}]$ . Найдено, в частности, что в диапазоне  $250\text{—}650\text{ см}^{-1}$  линии отличаются значительной шириной, которая резко уменьшается с понижением температуры. Природа уширения линий может быть обусловлена многими факторами; определение относительной значимости их вклада представляется нам интересным. К таким факторам, в частности, можно отнести в соответствии с  $[^1]$  частичное структурное разупорядочение вследствие большого количества ( $\approx 10^{19}\text{ см}^{-1}$ ) собственных точечных дефектов в кристаллах BSO. Экспериментальная апробация модельных представлений диктует необходимость выявления тонких деталей спектров. К настоящему времени получены лишь низкотемпературные спектры КРС  $[^2]$ , аналогичные исследования ИК-спектров не проводились.

Целью настоящей работы является детальное исследование низкотемпературных (20 К) спектров отражения в среднем ИК-диапазоне кристаллов BSO с варьируемой концентрацией дефектов в  $\text{Si}(\text{Bi})$ -подрешетках.

### 1. Эксперимент

Монокристаллы BSO выращивались методом Чохральского. Концентрация дефектов в  $\text{Si}(\text{Bi})$ -подрешетках задавалась отклонением отношения  $\text{Bi}:\text{Si}$  от стехиометрии в исходной шихте в пределах области гомогенности: 12.6 мол. %  $\text{SiO}_2$  (дефицит Si, избыток Bi), 14.3 моль. %  $\text{SiO}_2$  (стехиометрическое соотношение) и 15.7 мол. %  $\text{SiO}_2$  (избыток Si, дефицит Bi). Образцы для исследований представляли собой плоскопараллельные пластинки размерами  $10 \times 10 \times 2$  мм, вырезанные вдоль кристаллографической плоскости  $\{1100\}$ . ИК-спектры почти нормального отражения ( $6^\circ$ ) измерялись с помощью ИК-спектрометра с Фурье-

<sup>1</sup> Химический институт «Борис Кидрич», СФРЮ, Любляна.

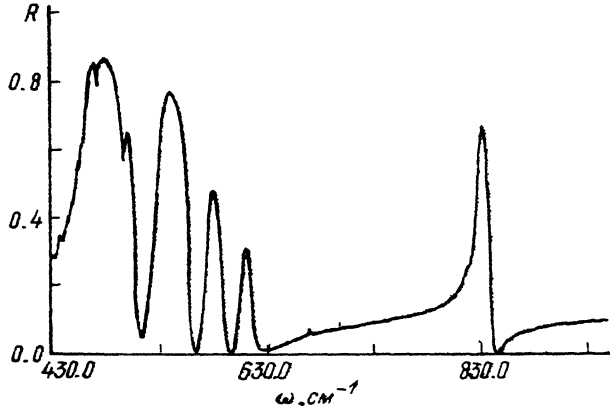


Рис. 1. Спектр ИК-отражения стехиометрического кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  при 20 К.

преобразованием FTS-80 фирмы «Digilab» в спектральном диапазоне  $400\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  с разрешением не хуже  $1\text{ см}^{-1}$ . В качестве эталонного использовалось отражение от золотого зеркала. Для охлаждения образцов применялся гелиевый криостат замкнутого цикла Displex CSA-202. Численная обработка результатов проводилась с помощью компьютера MicroVAX 3600 фирмы «DEC».

## 2. Результаты и обсуждение

Полученные спектры ИК-отражения при комнатной температуре стехиометрических кристаллов BSO характеризуются набором из четырех полос в диапазоне  $400\text{--}650\text{ см}^{-1}$  и полосой  $830\text{ см}^{-1}$  (рис. 1). Они в целом совпадают со спектрами, полученными в [5, 7, 8]. Однако понижение температуры до 20 К позволило обнаружить ранее не наблюдавшиеся особенности. В частности, плечо  $\approx 823\text{ см}^{-1}$  и слабый пик  $817\text{ см}^{-1}$  видны на низкочастотном крыле полосы  $830\text{ см}^{-1}$ , соответствующей, согласно [9], колебанию  $\omega_3$  тетраэдра  $\text{SiO}_4$  (рис. 2). Ранее слабый пик  $817\text{ см}^{-1}$  наблюдался в спектрах КРС кристаллов BSO [2]. Это колебание было отнесено авторами [2] к A-симметрии и, следовательно, не

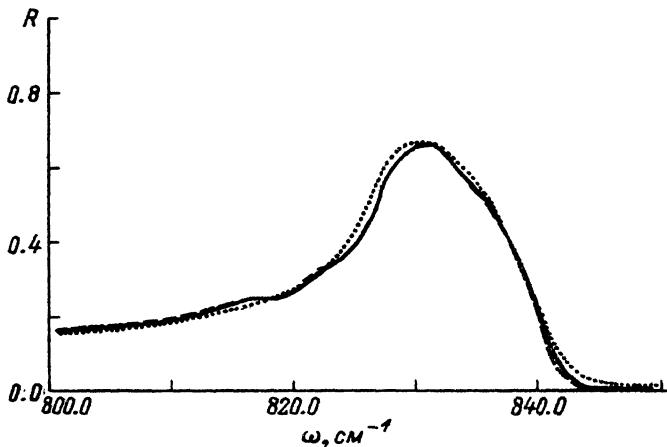


Рис. 2. Детали спектра ИК-отражения стехиометрического кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  при 20 К в районе полосы колебаний  $\omega_3$  тетраэдра  $\text{SiO}_4$ .

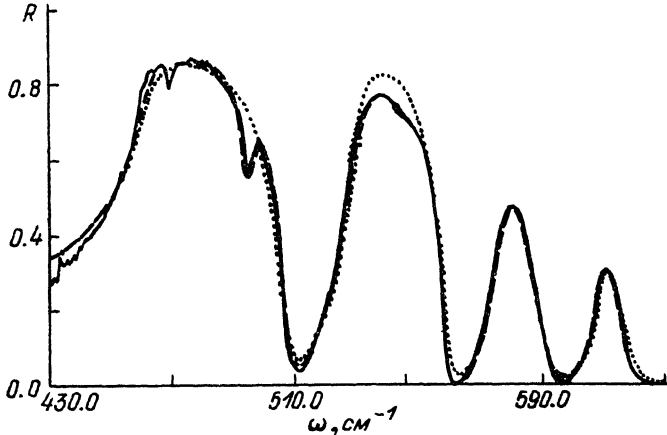


Рис. 3. Детали спектра ИК-отражения стехиометрического кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  при 20 К в районе полос асимметричных колебаний висмут-кислородного полиэдра.

должно было быть активно в ИК-поглощении или отражении. Однако позднее Белоусов и др. [10, 11] показали, что плечо ( $\approx 823 \text{ см}^{-1}$ ) на низкочастотном крыле линии  $827 \text{ см}^{-1}$  и линия  $817 \text{ см}^{-1}$  в спектрах КРС кристаллов BSO обусловлены локальными колебаниями  $\omega_3$  изотопов  $^{30}\text{Si}$  и  $^{29}\text{Si}$ , естественное содержание которых составляет 3.1 и 4.7% соответственно. Обнаруженные нами особенности свидетельствуют в пользу последней интерпретации. На высокочастотном крыле полосы  $830 \text{ см}^{-1}$  наблюдалось плечо  $\approx 833 \text{ см}^{-1}$ , природа которого неизвестна.

Новый ярко выраженный пик  $495 \text{ см}^{-1}$  был найден на высокочастотном крыле полосы  $460 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3). Колебания с такой частотой ранее регистрировались в низкотемпературных спектрах КРС монокристаллов BSO [2, 4], а также в спектрах ИК-поглощения поликристаллических тонких пленок BSO [6]. Согласно Войдовскому [9], такую частоту имеет изгибное колебание  $\omega_4$  тетраэдра  $\text{SiO}_4$  в структуре BSO. Кроме того, полоса  $460 \text{ см}^{-1}$  демонстрирует ранее не наблюдавшееся ярко выраженное расщепление (рис. 3).

В соответствии с идентификацией, проведенной в [1, 9, 10], набор из четырех интенсивных полос в спектрах ИК-отражения кристаллов BSO в диапазоне  $350\text{--}650 \text{ см}^{-1}$  может быть обусловлен асимметричными колебаниями четырех групп связей  $\text{Bi}\text{--}\text{O}$ , различающихся по длине в координационном полиэдре  $\text{BiO}_7$  (табл. 1). Это заключение было сделано на основании эмпирической зависимости частоты колебаний от длины связи  $\text{Bi}\text{--}\text{O}$  [9].

Мы попытаемся проанализировать форму полос в полученных нами спектрах ИК-отражения кристаллов BSO на основании упомянутой эмпирической зависимости, принимая во внимание, что фактор-групповой анализ [9] предсказывает, что в данном спектральном диапазоне в ИК-спектрах будут активны лишь комбинации *A*- и *E*-мод молекулярной единицы  $\text{Bi}_3\text{O}_4$  и, следовательно, частоты колебаний не могут быть определены однозначно, так, например, как это было сделано для комплексов  $\text{SiO}_4$  в решетке BSO [2, 5, 9].

Из табл. 1 видно, что, за исключением первой, самой короткой связи  $\text{Bi}\text{--}\text{O}$ , остальные могут быть сгруппированы в пары с почти одинаковыми длинами. Различия в длинах связей для первой, второй и третьей пар составляют 0.9, 1 и 3% соответственно. При комнатной температуре эти различия не проявляются в спектрах ИК-отражения кристаллов BSO ввиду большого затухания фононов. Однако с понижением температуры и соответственным уменьшением фононного затухания полосы  $460, 530$  и  $580 \text{ см}^{-1}$  должны проявлять тенденцию к расщеп-

Таблица 1

Длины связей Bi—O в структуре BSO [9]

Связь	Длина связи, пм	Отн. различие, %
Bi—O(1a)	206.4	
Bi—O(1b)	222.2	
Bi—O(2)	220.1	0.9
Bi—O(1c)	262.1	
Bi—O(3)	264.7	1.0
Bi—O(1d)	306.6	
Bi—O(1e)	316.1	3.0

лению, пропорциональную приведенным выше различиям в длинах связей Bi—O. Качественно это предположение подтверждается формой полос. Полосы  $530$  и  $580 \text{ см}^{-1}$  можно рассматривать как неразрешенные даже при  $20 \text{ К}$  дублиеты, соответствующие второй и третьей группам табл. 1. Полоса  $460 \text{ см}^{-1}$  представляет собой суперпозицию трех разрешенных линий: колебания  $\omega_4$  тетраэдра  $\text{SiO}_4$  и колебаний пары наиболее длинных связей Bi—O. Асимметричность расщепления полосы  $460 \text{ см}^{-1}$  позволяет сделать вывод о существенно различной силе осциллятора этих колебаний.

Это различие можно объяснить, основываясь на представлениях, развитых Бетчем и Вайтом [1]. В предложенной ими модели учитывается тот факт, что, согласно [12], ион  $\text{Bi}^{3+}$  в полиэдре  $\text{BiO}_7$  может образовывать с атомами кислорода лишь пять ионно-ковалентных связей, при этом исключаются самые длинные связи Bi—O(1d) и Bi—O(1e) (308 и 317 пм соответственно). Далее в [1] предполагается, что в направлении атомов O(1d) и O(1e) ориентирована орбиталь неподеленной пары  $6s^2$  электронов иона  $\text{Bi}^{3+}$ . Она может иметь одно из двух положений с почти одинаковой энергией. При относительно высоких температурах распределение орбиталей по этим положениям является случайным. Однако с понижением температуры орбитали начинают ориентироваться преимущественно вдоль одного из направлений. Анализируя форму полосы  $460 \text{ см}^{-1}$ , можно заключить, что орбитали ориентируются в направлении более короткой и соответственно более сильной связи Bi—O(1d).

Изложенные выше результаты интересно сравнить с данными, полученными Линком и др. [3], обнаружившими ярко выраженный пик при  $\approx 35 \text{ К}$  на температурной зависимости диэлектрической проницаемости нелегированных кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ . Авторы [13] связывают этот пик с наличием дипольных комплексов, обусловленных замещением ионов  $\text{Bi}^{3+}$  ионами  $\text{Pt}^{2+}$  при росте кристаллов методом Чохральского из платинового тигля.

С целью определения частот и затуханий фононных мод спектры ИК-отражения кристаллов BSO аппроксимировались соотношениями четырехпараметрической полуквантовой модели [14, 15]

$$R = \left| \frac{\sqrt{\epsilon} - 1}{\sqrt{\epsilon} + 1} \right|,$$

$$\epsilon = \epsilon_\infty \prod \frac{\Omega_{jLO}^2 + \Omega^2 + i\gamma_{jLO}\omega}{\Omega_{jTO}^2 + \Omega^2 + i\gamma_{jTO}\omega}.$$

Лучшие полученные приближения экспериментального спектра стехиометрического кристалла BSO при  $20 \text{ К}$  в 5- и 12-фононном представлениях приведены на рис. 2, 3 пунктирной и штриховой линиями

Частоты и затухания мод, определенные по лучшему приближению спектров ИК-отражения кристаллов BSO при 20 К

Стехиометрический BSO				BSO с избытком Si				BSO с дефицитом Si			
$\omega_{LO}$	$\gamma_{LO}$	$\omega_{TO}$	$\gamma_{TO}$	$\omega_{LO}$	$\gamma_{LO}$	$\omega_{TO}$	$\gamma_{TO}$	$\omega_{LO}$	$\gamma_{LO}$	$\omega_{TO}$	$\gamma_{TO}$
840.3	3.4	833.9	11.0	840.0	3.6	834.5	10.3	840.3	4.8	834.4	11.9
833.7	8.8	827.2	4.1	833.5	8.6	826.7	4.1	833.6	9.1	827.8	4.0
823.0	6.0	822.1	5.3	824.6	5.6	823.3	8.1	822.6	6.0	822.4	4.8
818.6	3.9	818.3	4.7	818.7	6.1	818.3	8.0	818.8	3.8	818.5	3.9
815.5	8.4	806.8	5.7	815.0	16.9	806.3	5.6	815.3	8.4	806.8	5.5
589.9	9.3	581.6	5.3	591.0	13.7	582.1	5.4	589.7	9.1	581.5	5.1
581.8	5.3	575.6	5.5	582.1	5.4	574.7	5.6	581.5	5.1	575.4	5.4
557.4	3.5	543.8	5.6	560.1	7.7	544.0	5.8	557.2	3.5	543.8	5.5
543.6	5.4	528.2	6.3	543.9	5.8	543.5	10.8	528.2	5.4	528.2	7.5
507.4	5.7	495.4	5.8	507.2	7.5	497.8	11.4	507.4	6.1	496.0	5.6
494.0	5.6	470.3	3.3	495.7	14.3	470.0	3.0	493.5	6.2	470.7	4.2
470.0	2.9	460.9	6.7	469.9	2.4	461.0	21.4	469.8	2.5	461.4	7.3
				$\epsilon_{\infty} = 4.95$							
				$\epsilon_{\infty} = 4.14$							
				$\epsilon_{\infty} = 4.69$							

соответственно. Частоты и затухания мод приведены в табл. 2. Из анализа графиков видно, что, учитывая все описанные выше новые детали спектров (12-фононное представление), можно получить гораздо более точное приближение экспериментальных данных. Стандартная ошибка 5-фононного приближения составила 0.38%, тогда как для 12-фононного — 0.17%. Для исключения систематической ошибки на низкочастотной границе диапазона расчеты проводились с учетом полосы с  $\omega_{TO} = 314 \text{ см}^{-1}$  [5].

Как отмечалось выше, одной из возможных причин уширения линий ИК-спектров кристаллов BSO может быть наличие большого числа дефектов структуры. Такая возможность представляется весьма вероятной, поскольку даже в стехиометрических кристаллах BSO велико количество вакансий по кремнию (фактор заполнения тетраэдрических позиций ионами  $\text{Si}^{4+}$   $g = 0.87$  [16]). Кроме того, многие физические свойства этих кристаллов сильно зависят от типа и концентрации дефектов в Si(Bi)-подрешетках [17, 18]. Для проверки этого предположения нами были исследованы низкотемпературные спектры ИК-отражения нестехиометрических кристаллов BSO, выращенных с избытком и недостатком кремния (висмута). Полученные спектры оказались практически идентичными спектрам стехиометрических кристаллов BSO и имеют все описанные выше особенности. Однако анализ результатов аппроксимации спектров (табл. 2) показывает, что затухания всех мод колебаний в нестехиометрических кристаллах BSO несколько превышают соответствующие значения для стехиометрических кристаллов. Известно [15], что более определенные выводы о природе затухания фононов в кристаллах могут быть сделаны на основании анализа зависимости параметров мод от температуры. Результаты этих исследований будут опубликованы нами позднее.

- [1] Betsch R. J., White W. B. // *Spectrochim. Acta*. 1978. V. 34A. P. 505—514.
- [2] Venugopalan S., Ramdas A. K. // *Phys. Rev. B*. 1972. V. 5. N 10. P. 4065—4079.
- [3] Байрамов Б. Х., Рез И. С., Хашхожев З. М., Цанев В. И. // *ФТТ*. 1972. Т. 14. № 6. С. 1711—1714.
- [4] Бабонас Г. А., Зарецкий Ю. Г., Курбатов Г. А., Уханов Ю. И., Шмарцев Ю. В. // *Опт. и спектр.* 1982. Т. 53. № 2. С. 358—361.
- [5] Wojdowski W., Lukasiewicz T., Nazarewicz W., Zmija J. // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1979. V. 94. N 2. P. 649—658.
- [6] Wojdowski W. // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1984. V. 123. N 1. P. K101—K104.
- [7] Моисеенко В. Н., Орел Б., Клайншек М., Панченко Т. В. // *ФТТ*. 1984. Т. 26. № 11. С. 3255—3260.
- [8] Burattini E., Cappuccio G., Ferrari M. C., Grandolfo M., Vecchia P., Efendiev Sh. M. // *J. Opt. Soc. Amer. B*. 1988. V. 5. N 3. P. 714—720.
- [9] Wojdowski W. // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1985. V. 130. N 1. P. 121—130.
- [10] Белоусов М. В., Леонов Е. И., Шербаков А. Г. // *ФТТ*. 1986. Т. 28. № 2. С. 598—600.
- [11] Белоусов М. В., Леонов Е. И., Петриков В. Д., Шербаков А. Г. // *ФТТ*. 1988. Т. 30. № 2. С. 396—400.
- [12] Бабонас Г. А., Жогова Е. А., Зарецкий Ю. Г., Курбатов Г. А., Уханов Ю. И., Шмарцев Ю. В. // *ФТТ*. 1982. Т. 24. № 6. С. 1612—1618.
- [13] Link J., Fontanella J. // *J. Appl. Phys.* 1980. V. 51. N 8. P. 4352—4355.
- [14] Barker A. S., Jr. // *Phys. Rev.* 1980. V. 174. N 1. P. 791—797.
- [15] Gervais F., Piriou B. // *J. Phys. C*. 1974. V. 7. N 10. P. 2374—2382.
- [16] Abrahams S. C., Bernstein J. L., Svensson C. // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 71. N 2. P. 788—792.
- [17] Копылов Ю. Л., Кравченко В. Б., Куча В. В. // *Микроэлектроника*. 1982. Т. 11. № 5. С. 477—479.
- [18] Grabmaier B. C., Oberschmid R. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1986. V. 96. N 1. P. 199—210.

Днепропетровский  
государственный университет

Поступило в Редакцию  
3 сентября 1991 г.