

УДК 535.375:535.33

ПРОЯВЛЕНИЕ УГЛОВОЙ ДИСПЕРСИИ ПЕРЕДЕМПФИРОВАННЫХ ОПТИЧЕСКИХ ФОНОНОВ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

С. Н. Орлов, Ю. Н. Поливанов

Работа посвящена анализу особенностей проявления угловой дисперсии сильнозатухающих (передемпфированных) оптических фононов в спектрах комбинационного рассеяния света. Представлены результаты экспериментального исследования угловой дисперсии передемпфированной мягкой моды симметрии $B_2(z)$ кристалла KDP (KH_2PO_4).

Ключевые слова: комбинационное рассеяние, передемпфированная мода, взаимодействие фононов, угловая дисперсия фононов.

Изучению угловой дисперсии (directional dispersion) или зависимости частот полярных оптических фононов от направления их волнового вектора относительно кристаллографических осей в анизотропных кристаллах посвящен целый ряд как теоретических, так и экспериментальных работ (см., например, работы [1–4] и приведенные в них ссылки). Это явление успешно используется в экспериментах по комбинационному рассеянию (КР) света, в частности, при отнесении частот сложных фононных спектров по типам симметрии. Однако проведенные исследования по существу относятся к случаю слабозатухающих фононов, т.е. к случаю, когда затухание Γ фононов много меньше их резонансной частоты ω_0 .

В случае передемпфированных фононов, отвечающих условию $\Gamma > \sqrt{2}\omega_0$, проявление угловой дисперсии фононов в спектрах КР значительно отличается от случая слабозатухающих фононов. Известно, например, что в спектрах КР на передемпфированных фононах вместо низкочастотного максимума на резонансной частоте ω_0 поперечных фононов возникает центральный пик (максимум на нулевой частоте), практически неотличимый от спектра рассеяния на модах релаксационного типа (см., например, [5]). Однако, если фононы обладают большой силой осциллятора f (что характерно,

Учреждение Российской академии наук Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38; e-mail: orlov@kapella.gri.ru, polivanov@kapella.gpi.ru.

например, для сегнетоэлектриков), то соответствующая частота ω_L продольной (ЛО) компоненты может оказаться достаточно высокой¹, т.е. мода становится не передемпфированной ($\omega_L^2 > \Gamma^2/2 > \omega_0^2$). В этой ситуации в спектре КР на ЛО фононах, в отличие от спектра КР на поперечных (ТО) фононах, должен появиться максимум на смещенной (ненулевой) частоте, что может быть использовано для установления различия между резонансной передемпфированной и релаксационной модами.

В простейшем случае передемпфированных фононов с указанными выше параметрами (т.е. $\omega_0^2 < \Gamma^2/2$, но $\omega_L^2 > \Gamma^2/2$) при изменении геометрии КР, сопровождающейся изменением направления волнового вектора участвующих в рассеянии фононов, должен наблюдаться плавный переход от центрального пика (в геометрии рассеяния, соответствующей регистрации ТО колебаний) к пику на смещенной частоте (при регистрации спектра КР на ЛО фононах). Анализ имеющихся в литературе данных показывает, что примерно такую картину можно ожидать, например, в спектрах КР на мягких модах кристаллов группы KDP, динамика кристаллической решетки которых изучается уже на протяжении нескольких десятков лет, что связано с исследованием фазовых переходов в этих кристаллах.

В связи с этим, настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию и анализу проявления угловой дисперсии передемпфированной мягкой моды симметрии $B_2(z)$ в спектрах КР кристалла KDP.

Эксперимент. Спектры КР возбуждались излучением аргонового лазера на длине волны 514.5 нм с мощностью около 0.5 Вт и регистрировались в 90-градусной геометрии с помощью КР спектрометра LRDH-800 (фирма “Coderg”, Франция) при спектральной ширине щели 3 см⁻¹. Регистрировались низкочастотные спектры КР на фононах симметрии $B_2(z)$ при различных углах θ между волновым вектором \mathbf{K} участвующих в рассеянии фононов и оптической осью C кристалла. Геометрия рассеяния (рис. 1) выбиралась таким образом, чтобы при вращении кристалла (изменении угла θ) свертка тензора КР с ортами поляризации возбуждающего и рассеянного света для фононов симметрии $B_2(z)$ оставалась неизменной, а рассеяние на полярных фононах симметрии $E(x, y)$ было запрещено. Это условие может быть реализовано, исходя из вида тензора КР, при показанном на рис. 1 взаимном расположении кристаллографических осей, волновых векторов и поляризаций возбуждающего и рассеянного света. Рассеяние под

¹В одномодовом приближении в соответствии с соотношением Лиддана–Сакса–Теллера (LST): $\omega_L^2/\omega_0^2 = (\epsilon_\infty + f)/\epsilon_\infty$, где ϵ_∞ – высокочастотное значение диэлектрической проницаемости, f – сила осциллятора.

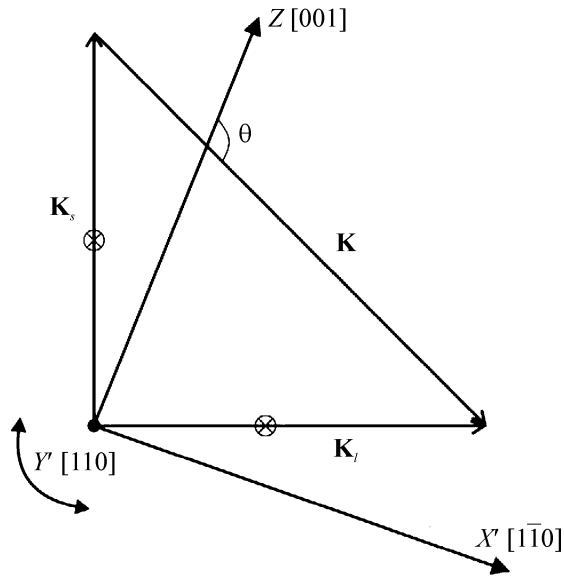


Рис. 1: Геометрия рассеяния. \mathbf{K}_l и \mathbf{K}_s – волновые вектора возбуждающего и рассеянного света, поляризованного вдоль оси Y' , а \mathbf{K} – исследуемого фонона. Ось Z совпадает с оптической осью C кристалла. Оси X', Y' повернуты вокруг оси Z на 45° относительно кристаллографических осей X, Y .

90° происходит в плоскости ZX' ; возбуждающее и рассеянное излучение поляризовано вдоль оси Y' ; оси X', Y' повернуты вокруг оси Z на 45° относительно кристаллографических осей X, Y . Изменение угла θ осуществлялось вращением кристалла вокруг оси Y' .

На рис. 2(a) представлены низкочастотные спектры КР на колебаниях симметрии $B_2(z)$ кристалла КДР, полученные при различных углах θ между волновым вектором фононов и оптической осью C кристалла. Спектр при $\theta = 90^\circ$ соответствует рассеянию на ТО колебаниях, а при $\theta = 0^\circ$ – на ЛО колебаниях симметрии $B_2(z)$. (При промежуточных значениях θ фононы являются частично продольными и частично поперечными). Из спектров в целом видно, что при изменении угла θ от 90° до 0° центральный пик плавно уширяется и трансформируется в спектр с максимумом на смещенной частоте, равной примерно 110 см^{-1} , что соответствует качественно картине, которая обсуждалась во введении.

Анализ. Для описания спектров, полученных при различных углах θ , воспользуемся общим выражением для дифференциальной мощности рассеяния, представленным в терминах нелинейной оптики [4], которое для используемой нами геометрии может быть

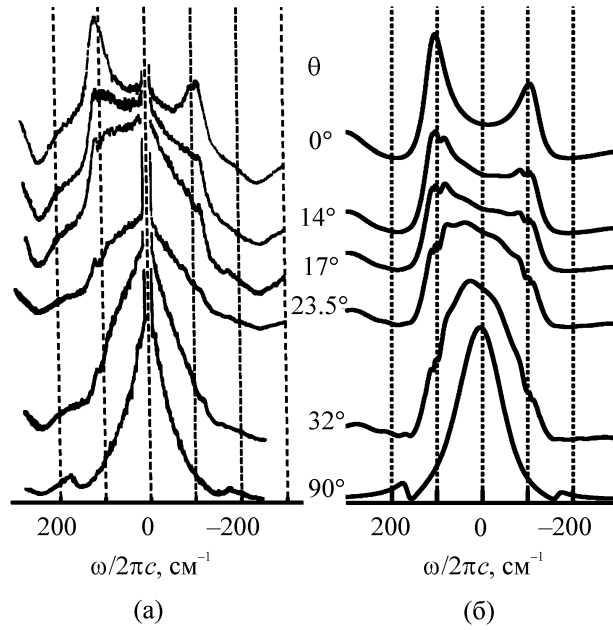


Рис. 2: Экспериментальные (а) и расчетные (б) низкочастотные спектры КР на колебаниях симметрии $B_2(z)$ кристалла КДР, полученные при различных углах θ между волновым вектором фононов \mathbf{K} и оптической осью C .

записано в следующем виде

$$\sigma_s(\omega, \theta) \equiv \frac{d^2 P_s}{d\omega_s d\Omega_s} = A \cdot [N(\omega) + 1] \cdot \text{Im} \left[-4\pi \frac{[\chi^{(2)}(\omega)]^2 \cos^2 \theta}{\epsilon_{\perp}(\omega) \cdot \sin^2 \theta + \epsilon_{\parallel}(\omega) \cdot \cos^2 \theta} + \chi^{(3)}(\omega) \right]. \quad (1)$$

Здесь сомножитель $A = \frac{\hbar \omega_s^4 n_s I_l V}{\pi n_l c^4}$ включает в себя параметры, слабо зависящие от частоты и не влияющие на вид результирующих спектров, $N(\omega) = [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}$ – фактор Бозе, $\omega = \omega_l - \omega_s$, ω_l – частота возбуждающего и ω_s – рассеянного излучения, $\epsilon_{\parallel}(\omega)$ и $\epsilon_{\perp}(\omega)$ – комплексная диэлектрическая проницаемость вдоль и перпендикулярно к оптической оси Z кристалла, $\chi^{(2)}(\omega)$ и $\chi^{(3)}(\omega)$ – элементы тензоров комплексных квадратичной и кубичной нелинейных восприимчивостей соответственно, отвечающих рассеянию на фононах симметрии $B_2(z)$.

Низкочастотные спектры $B_2^{TO}(z)$ колебаний кристалла КДР исследовались многими авторами с использованием методов как КР, так и ИК-спектроскопии. Для интерпретации экспериментальных данных применялись различные модели, но наиболее широко используемой является модель двух связанных осцилляторов. Впервые она была предложена для описания ИК-спектров некоторых кристаллов [6], а в дальнейшем стала довольно широко применяться и для интерпретации спектров КР (см., например,

обзор [7]). Необходимость рассмотрения двух связанных осцилляторов в данном случае обусловлена наличием дополнительного максимума при частоте около 180 см^{-1} на высокочастотном крыле ТО спектра (см. нижний спектр на рис. 2(а)). Заметим, что попытки различных авторов использовать модель двух невзаимодействующих осцилляторов оказались неудовлетворительными, тогда как при использовании модели двух связанных осцилляторов получается неплохое согласие между экспериментальными и расчетными спектрами [7].

Т а б л и ц а 1

Параметры модели двух связанных осцилляторов, полученные из сопоставления экспериментальных и расчетных спектров КР на ТО колебаниях и дисперсии диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\parallel}(\omega)$. Здесь $M_j^2 = 4\pi z_j^2$

$\omega_1/2\pi c,$ см^{-1}	$\gamma_1/2\pi c,$ см^{-1}	$\omega_2/2\pi c,$ см^{-1}	$\gamma_2/2\pi c,$ см^{-1}	$\gamma_{12}/2\pi c,$ см^{-1}	Метод	Дополнительные параметры	Ссылки
76.5	130	179	50	80	Фурье спектроскопия	$\epsilon_{\parallel\infty} = 3.2, M_1 = 274,$ $M_2 = 398, \mu = 1.453,$ $T = 295 \text{ К}$	[9]
76.5	140	183	50	68	ИК-отражение	$\epsilon_{\parallel\infty} = 3.2, M_1 = 280,$ $M_2 = 385, \mu = 1.375,$ $T = 293 \text{ К}$	[10]
62.5	140.6	183.8	41.1	68.51	КР	$\lambda = 0.65, T = 206 \text{ К}$	[11]
74.4	128.3	177.8	54.4	83.3	КР	$\lambda = 0.658, T = 296 \text{ К}$	Наши данные

Для описания полученных нами спектров мы также воспользовались моделью двух связанных осцилляторов. Дисперсия восприимчивостей, необходимых для расчета угловой зависимости спектров КР по формуле (1), рассчитанная нами в модели двух взаимодействующих волн, имеет следующий вид [8]:

$$\epsilon_{\parallel}(\omega) = \epsilon_{\parallel\infty} + 4\pi z_1^2 \frac{G_1 + \mu^2 G_2 + 2i\mu\omega\gamma_{12}G_1G_2}{1 + \omega^2\gamma_{12}^2G_1G_2}, \quad (2)$$

$$\chi^{(2)}(\omega) = \chi_{\infty}^{(2)} + \alpha_1 z_1 \frac{G_1 + \mu\lambda G_2 + 2i\omega(\mu + \lambda)\gamma_{12}G_1G_2}{1 + \omega^2\gamma_{12}^2G_1G_2}, \quad (3)$$

$$\chi^{(3)}(\omega) = \chi_{\infty}^{(3)} + \alpha_1^2 \frac{G_1 + \lambda^2 G_2 + 2i\omega\lambda\gamma_{12}G_1G_2}{1 + \omega^2\gamma_{12}^2G_1G_2}. \quad (4)$$

Здесь $G_1 = [\omega_1^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_1]^{-1}$, $G_2 = [\omega_2^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_2]^{-1}$, $\mu = z_2/z_1$, $4\pi z_j^2 = f_j\omega_j^2$, f_j – силы осцилляторов с резонансными частотами ω_j (и затуханиями γ_j) без учета их взаимодействия, γ_{12} – постоянная взаимодействия двух осцилляторов, $\lambda = \alpha_2/\alpha_1$.

Рассмотрим прежде всего более подробно низкочастотный спектр ТО колебаний. Согласно (1) спектр КР на ТО колебаниях (при $\theta = 90^\circ$) описывается мнимой частью кубичной нелинейной восприимчивости $\text{Im}\chi^{(3)}(\omega)$, которая в модели двух связанных осцилляторов определяется выражением (4). Заметим, что аналогичный с $\chi^{(3)}(\omega)$ вид имеет также и $\epsilon(\omega)$, поэтому такие параметры как $\omega_1, \gamma_1, \omega_2, \gamma_2$ и γ_{12} должны иметь одинаковые величины в формулах (2)–(4) при их подгонке для описания как спектров КР, так и дисперсии диэлектрической восприимчивости. Такие данные, полученные при подгонке соответствующих спектров, приведены в табл. 1.

На рис. 3 точками показан экспериментальный полученный нами спектр КР на ТО колебаниях симметрии $B_2(z)$, пунктирной и штриховой кривыми представлены результаты расчетов функции $[N(\omega) + 1] \cdot \text{Im}\chi^{(3)}(\omega)$ с использованием ИК данных из работ [9] и [10] при подгонке по спектру КР единственного параметра λ , а сплошной кривой – результат, полученный нами при подгонке по спектру КР всех необходимых для расчета параметров, которые приведены в последней строчке табл. 1. (Отметим, что для устойчивой работы программы при подгонке всех параметров использовался не непосредственно экспериментально полученный нами спектр, а деленный на множитель $[N(\omega) + 1]$, т.е. подгонялась дисперсия экспериментально полученной и рассчитываемой функции $\text{Im}\chi^{(3)}(\omega)$.) Из рис. 3 видно, что все расчетные спектры хорошо согласуются с экспериментальными. Некоторое расхождение наблюдается в области, непосредственно примыкающей к нулевой частоте, что, по-видимому, связано с недостаточным контрастом спектрометра в этой области.

Таким образом, используемая модель хорошо описывает как дисперсию диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\parallel}(\omega)$, так и дисперсию кубичной нелинейной восприимчивости $\text{Im}\chi^{(3)}(\omega)$, и определенные при подгонке спектров общие для этих функций параметры ($\omega_1, \gamma_1, \omega_2, \gamma_2$ и γ_{12}), полученные разными авторами, согласуются между собой. Поэтому для расчета угловой дисперсии спектров КР по формуле (1) использовались полученные нами параметры для описания $\text{Im}\chi^{(3)}(\omega)$ и параметры, полученные в работе [9], для описания $\epsilon_{\parallel}(\omega)$. Эти данные представлены в табл. 1. Они позволяют также рассчитать и функцию $\chi^{(2)}(\omega)$ (см. (2)–(4)). Данные по дисперсии $\epsilon_{\perp}(\omega)$ брались из работы [10]:

$$\epsilon_{\perp}(\omega) = \epsilon_{\perp\infty} \cdot \prod_{j=1}^n \frac{\omega_{j,LO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{j,LO}}{\omega_{j,TO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{j,TO}} \quad (5)$$

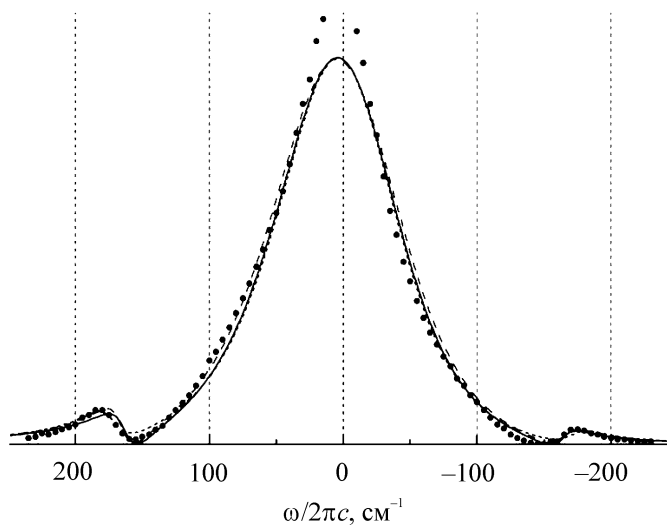


Рис. 3: Экспериментальный (точки) и расчетные (сплошная линия – по результатам данной работы; пунктирная и штриховая линии – по ИК данным из работ [9] и [10], соответственно, с подгонкой только одного параметра λ) спектры КР на ТО колебаниях симметрии $B_2(z)$ кристалла KDP.

с параметрами, приведенными в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Параметры для расчета $\epsilon_{\perp}(\omega)$ по формуле (5) [10]

$\omega_{LO}/2\pi c,$ см^{-1}	$\gamma_{LO}/2\pi c,$ см^{-1}	$\omega_{TO}/2\pi c,$ см^{-1}	$\gamma_{TO}/2\pi c,$ см^{-1}
100	100	65	90
106	28	90	90
107	10	106.5	5
128	10	125	5
185	45	164.5	25
234	60	215	40

$$\epsilon_{\perp\infty} = 5.1$$

Результаты расчета угловой дисперсии спектров КР по формуле (1) без подгонки каких-либо параметров с использованием соотношений (2)–(5) при $\chi_{\infty}^{(2)} = 0$ представлены на рис. 2(б). Сопоставление экспериментально полученных (рис. 2(а)) и расчетных

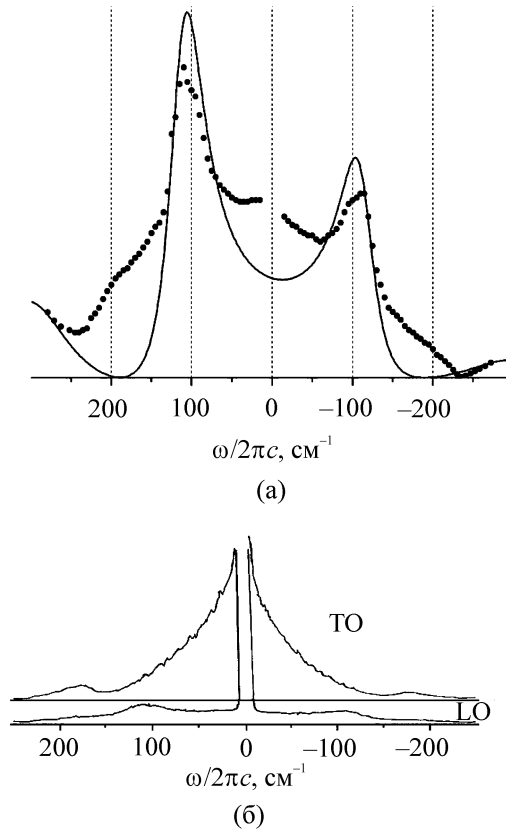


Рис. 4: (а) Экспериментальный (точки) и расчетный (сплошная линия) спектры КР на LO колебаниях симметрии $B_2(z)$ кристалла KDP. (б) Спектры рассеяния на LO и TO колебаниях, нормированные на амплитуду рассеяния на неполярном колебании $A_1(\omega/2\pi c = 360 \text{ см}^{-1})$. Для наглядности спектры разнесены по вертикали.

(рис. 2(б)) спектров свидетельствует о неплохом их общем соответствии. Однако наблюдаются и небольшие отклонения.

Для более детального сравнения на рис. 4(а) приведены экспериментально полученный и расчетный спектры КР на LO колебаниях ($\theta = 0^\circ$). Прежде всего подчеркнем, что в спектре (рис. 4(а)) отчетливо наблюдается линия (непередемпфированное колебание) с максимумом на частоте около 110 см^{-1} , положение которого хорошо согласуется с расчетным спектром и соответствует частоте LO компоненты, связанной с резонансной передемпфированной TO мягкой модой. Более высокий уровень рассеяния при малых частотных сдвигах ($|\omega/2\pi c| < 50 \text{ см}^{-1}$) в экспериментальном спектре частично можно, по-видимому, объяснить, как и в случае рассеяния на TO колебаниях (см. рис. 3) недостаточным контрастом спектрометра при малых частотных сдвигах. Отметим, что

интенсивность рассеяния на ЛО колебаниях заметно слабее, чем на ТО колебаниях, что видно из рис. 4(б), на котором приведены спектры рассеяния на ЛО и ТО колебаниях, нормированные на амплитуду рассеяния на неполярном колебании $A_1(\omega/2\pi c = 360 \text{ см}^{-1})$, которая не зависит от угла θ . Другое заметное отклонение наблюдается в области частот $|\omega/2\pi c| \sim 150 - 250 \text{ см}^{-1}$. Здесь как бы частично “остается” рассеяние, которое наблюдается в виде дополнительного максимума при $\approx 180 \text{ см}^{-1}$ в спектрах рассеяния на ТО колебаниях (см. рис. 3). Возможно, что это связано с наличием в указанной области дополнительных возбуждений, обусловленных фононным спектром второго порядка, которые не учитывались в используемой нами модели. Однако для выявления природы наблюдаемых отклонений необходимы дополнительные исследования.

Таким образом, в работе экспериментально получены низкочастотные спектры КР кристалла KDP при различных направлениях волнового вектора \mathbf{K} участвующих в рассеянии $B_2(z)$ фононов по отношению к направлению оптической оси C . При изменении направления волнового вектора наблюдается, в частности, плавный “переход” от центрального пика (при $\mathbf{K} \perp C$), отвечающего рассеянию на ТО-фононах, к пику на смещенной частоте (при $\mathbf{K} \parallel C$), отвечающему рассеянию на ЛО-фононах. Такая трансформация спектра свидетельствует в пользу того, что магкая мода является передемпфированной, а не релаксационной модой. В противном случае, если бы центральный пик в спектре рассеяния на ТО колебаниях был обусловлен релаксационной модой, то и в спектре ЛО колебаний также должен был бы наблюдаться центральный пик, т.к. в этом случае вещественные части как ТО, так и ЛО часто равны нулю.

Наблюдаемая угловая зависимость спектров КР неплохо согласуется с расчетной, полученной с использованием модели двух связанных осцилляторов. При этом наилучшее совпадение можно отметить для спектров на “чистых” ТО колебаниях. Общая картина трансформации спектра КР при изменении направления участвующих в рассеянии фононов также соответствует расчетному спектру (центральный пик переходит в пик на смещенной частоте, совпадающей с расчетной). Однако форма спектров наблюдаемых угловых зависимостей несколько отличается от расчета, что свидетельствует о необходимости учета дополнительных более слабых взаимодействий, обусловленных эффектами ангармонизма.

Таким образом, исследование угловой дисперсии сильно затухающих фононов позволяет получать более полную информацию о параметрах передемпфированных фононов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] R. Loudon, *Adv. Phys.* **13**, 423 (1964).
- [2] W. Hayes and R. Loudon, *Scattering of light by crystals* (N.Y., Wiley, 1978).
- [3] R. Claus, L. Merten, and J. Brandmuller, *Light scattering by phonon-polaritons* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1975).
- [4] V. L. Strizhevskii and Yu. N. Yashkir, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **61**, 353 (1974).
- [5] В. Л. Гинзбург, А. П. Леванюк, А. А. Собянин, *УФН* **130**, 1375 (1980).
- [6] A. S. Barker, Jr., and J. J. Hopfield, *Phys. Rev.* **135**, 1732 (1964).
- [7] J. F. Scott, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 70 (1975).
- [8] Ю. Н. Поливанов, *Краткие сообщения по физике ФИАН*, N 7, 24 (1990).
- [9] K. E. Gauss, H. Happ, and G. Rother, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **72**, 623 (1975).
- [10] F. Brehat, B. Wyncke, and A. Hadni, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **107**, 723 (1981).
- [11] N. Lagakos and H. Z. Cummins, *Phys. Rev. B*, **10**, 1063 (1974).

Поступила в редакцию 24 мая 2010 г.