

СИЛЫ ОСЦИЛЛЯТОРОВ И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ШИРИНЫ
ЛИНИИ СВЯЗАННЫХ СОСТОЯНИЙ ФОНОНОВ В КРИСТАЛЛЕ HfO_3

Ю. Н. Полуханов, А. В. Ширяева

УДК 535.375

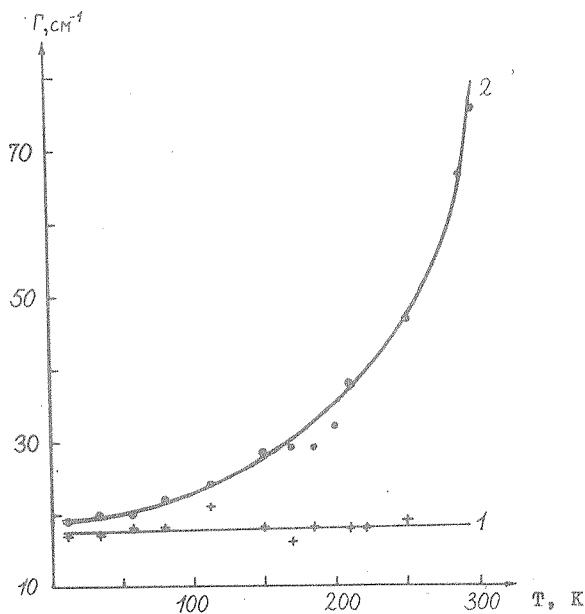
Обнаружено, что при повышении температуры кристалла от 11 до 296 К происходит anomальное уширение линии и уменьшение силы осциллятора бифононов. При этом ширина линии фундаментального колебания, образующего бифонон, остается практически неизменной.

В последнее время большое внимание исследователей привлекает изучение эффектов ангармонизма колебаний кристаллической решетки, которые, в частности, могут приводить к образованию связанных состояний двух фононов — бифононов. Впервые наиболее убедительно связанные состояния в колебательном спектре кристаллов наблюдались при изучении инфракрасных (ИК) спектров второго порядка кристалла HCl /1/. Следует отметить, однако, что термин связанные состояния или бифононы был введен лишь при создании теории этого вопроса /2,3/. В дальнейшем представление о связанных состояниях использовалось при интерпретации особенностей спектров комбинационного рассеяния (КР) света и ИК спектров в кристаллах HfO_3 /4-6/, NH_4Cl /7,8/, HBr /9/, CaCO_3 /10/ и антрацена /11/. Продолжительная дискуссия ведется в печати относительно правильности аналогичной интерпретации особенности спектра алмаза на частоте около 2665 см^{-1} (см., например, /12/).

Настоящая работа посвящена первому экспериментальному исследованию температурных зависимостей ширины линий КР кристалла HfO_3 , отнесенных ранее к связанным состояниям /5,6/, и основных колебаний, в области обертонов которых образуются эти состояния; экспериментально измерены также силы осцилляторов

бифононов.

Исследование спектров КР проводилось на спектрометре LRDN-800 фирмы "Кодерг" (Франция) с двойным монохроматором при спектральной ширине щели 1 см^{-1} . Рассеянный свет собирался под углом 90° по отношению к направлению распространения возбуждающего излучения. Спектры рассеяния возбуждались излучением аргонового лазера с длиной волны 5145 \AA при мощности около $0,5 \text{ Вт}$. Охлаждение кристалла осуществлялось в оптическом криостате со стабилизацией температуры не хуже $0,5 \text{ К}$ в интервале от 300 до 10 К .



Р и с. 1. Температурные зависимости ширины линий фундаментального колебания (кривая 1) и связанного состояния (кривая 2). Точки и крестики — результаты измерений. Кривые проведены через экспериментальные точки

На рис. I представлены измеренные по спектрам КР температурные зависимости полных ширин линий на полувысоте интенсивности рассеянного света на фундаментальном колебании симметрии $V_1(z)$ частоты $\nu \approx 1160 \text{ см}^{-1}$ (кривая I) и на связанном состоянии частоты 2270 см^{-1} , образованном из двух фононов частоты 1160 см^{-1} . Видно, что уширение линии фундаментального колебания при изменении температуры кристалла от 11 К до 296 К не превышает 15%, тогда как ширина линии бифонона увеличивается при этом в четыре раза. Такое поведение свидетельствует о наличии дополнительных каналов релаксации связанных состояний по сравнению со случаем фундаментального колебания. Одним из таких каналов может быть диссоциация связанного состояния в зону несвязанных двухчастичных возбуждений. Возможно, что наличие валентного колебания группы OH ($\nu \approx 2940 \text{ см}^{-1}$), связанного с бифононом ферми-резонансом, также влияет на температурный ход ширины линии бифонона. Однако для выявления механизмов температурного уширения линий бифононов необходимо дальнейшее развитие теории, учитывающей, различные каналы релаксации связанных состояний и их температурные зависимости.

На наш взгляд, основным механизмом релаксации бифононов является диссоциация в зону несвязанных (диссоциированных) состояний двух фононов (с участием акустических и низкочастотных оптических фононов). В таком случае аномальное температурное уширение (по сравнению с уширением фундаментального колебания) должно быть общей характерной чертой связанных состояний, которая может стать важным критерием при интерпретации особенностей колебательных спектров кристаллов в области обертонов и составных тонов фундаментальных колебаний с привлечением представлений о бифононах.

Наряду с исследованиями температурной зависимости ширины линий, нами были проведены измерения сил осцилляторов связанных состояний. Для этого на основании частотно-угловых спектров КР света под малыми углами, приведенных в /6/, был проведен расчет дисперсии поляритонов симметрии $V_1(z)$ и $V_3(x)$ в области ферми-резонанса поляритонов с бифононами. Взаимодействие поляритонов с бифононами приводит к возникновению энергетической щели Δ в поляритонной ветви /3/, которая определяется силой ос-

циллятора f бифонана /I3, I4/:

$$\Delta \nu \approx \nu_0 (f/\epsilon)^{1/2},$$

где ν_0 - частота бифононов, ϵ - диэлектрическая проницаемость кристалла на частоте ν_0 без учета взаимодействия поляритонов с бифононами. Используя это соотношение и полученные из частотно-угловых спектров дисперсии $V_1(z)$ и $V_2(x)$ поляритонов, мы оценили величины сил осцилляторов бифононов: $f \approx 3 \cdot 10^{-3}$ при $T = 296$ К и $f \approx 7 \cdot 10^{-3}$ при $T = 80$ К для бифононов симметрии $V_1(z)$; $f \approx 3 \cdot 10^{-3}$ при $T = 80$ К для бифононов симметрии $V_2(x)$. Отметим, что полученные значения для сил осцилляторов следует рассматривать как оценку по порядку величины, однако точность измерения относительных величин сил осцилляторов в данном случае составляет около 20%. Таким образом, сила осциллятора бифонана симметрии $V_1(x)$ ($\nu \approx 2270$ см⁻¹) увеличивается в $2,3 \pm 0,5$ раза при охлаждении кристалла от 293 К до 80 К. Сила осциллятора бифонана симметрии $V_2(x)$ в 2,3 раза меньше силы осциллятора бифонана симметрии $V_1(z)$ при температуре кристалла 80 К. При комнатной температуре ширина линии бифонана симметрии $V_2(x)$ становится сравнимой (и даже несколько больше) с шириной энергетической щели, возникающей в поляритонной ветви из-за ферми-резонанса, и поэтому кривая, соответствующая максимуму интенсивности рассеяния света на поляритонах вблизи резонанса с бифононом, имеет вид аномальной дисперсии. В случае же бифононов симметрии $V_1(z)$ сила осциллятора, а, следовательно, и расщепление значительно больше, и в спектре рассеяния энергетическая щель наблюдается даже при комнатной температуре кристалла.

Таким образом, при повышении температуры кристалла NiO_3 происходит аномальное уширение линии КР и уменьшение силы осциллятора бифононов.

В заключение авторы выражают глубокую признательность А. М. Прохорову и П. П. Пешнину за поддержку работы и Г. Ф. Добрянскому за предоставление ориентированных образцов кристалла NiO_3 .

Поступила в редакцию
21 июня 1982 г.

Л и т е р а т у р а

1. A. Kon, D. F. Hornig, J. Chem. Phys., 39, 1129 (1963).
2. M. H. Cohen, J. Ruvalds, Phys. Rev. Lett., 23, 1378 (1969).
3. В. М. Агранович, И. Й. Лалов, ФТТ, 13, 1032 (1971); ЖЭТФ, 61, 656 (1971).
4. Ю. Н. Поливанов, Автореферат кандидатской диссертации, ФИАН, М., 1973 г.
5. Ю. Н. Поливанов, ФТТ, 21, 1884 (1971).
6. Ю. Н. Поливанов, Письма в ЖЭТФ, 30, 415 (1979).
7. Г. Г. Митин, В. С. Горелик, М. М. Суздальский, ФТТ, 16, 2956 (1974); ЖЭТФ, 69, 823 (1975).
8. М. В. Белоусов, Д. Е. Погарев, Письма в ЖЭТФ, 28, 692 (1978).
9. S. Avallier, S. S. Mitra, H. Vu, J. Chem. Phys., 64, 2202 (1976).
10. М. В. Белоусов, Д. Е. Погарев, А. А. Шульгин, ФТТ, 15, 2553 (1973).
11. О. В. Физалковская, А. Г. Розенвайт, Укр. Физ. журн., 22, 1016 (1977).
12. A. D. Zdetsis, Solid State Commun., 34, 199 (1979).
13. В. Д. Стрижевский, Ю. Н. Яшкир, Оптика и спектроскопия, 44, 601 (1978).
14. Ю. Н. Поливанов, К. А. Прохоров, ФТТ, 21, 3593 (1979).