

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСИИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В
НЕЦЕНТРОСИММЕТРИЧНЫХ КРИСТАЛЛАХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ
КР-СПЕКТРОСКОПИИ

В. С. Горелик, Б. С. Умаров, Т. Ф. Файзуллов, А. А. Халезов

УДК 535.361

Изучены спектры комбинационного рассеяния в кристаллах флюорида галлия, хлористого аммония и нитрата лития. Из полученных спектров найдены параметры колебаний, позволяющие восстановить дисперсию коэффициента отражения в далекой инфракрасной области спектра. Полученные кривые согласуются с результатами прямых измерений.

Применение лазеров в спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) позволяет получать разностороннюю информацию о параметрах колебаний кристаллической решетки. Если в группе преобразований симметрии кристалла отсутствует центр инверсии, то оказывается возможным изучение полярных (инфракрасно-активных) колебаний методом КР. При этом знание частот и ширины комбинационных максимумов, а также данные по КР на поляритонах позволяют восстановить основные параметры, определяющие дисперсию диэлектрической проницаемости.

В настоящей работе сообщается результат исследований полярных колебаний в нецентросимметричных кристаллах GaP, NH_4Cl (кубические структуры) и LiNbO_3 (одноосный кристалл).

В случае двухатомных кубических кристаллов комплексная диэлектрическая проницаемость в квазигармоническом приближении записывается следующим образом:

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\nu_0^2}{\nu_0^2 - \nu^2 + i\gamma\nu} = \varepsilon'(\nu) - i\varepsilon''(\nu). \quad (I)$$

Здесь ν_0 - дисперсионная частота, определяемая из спектров КР при больших углах рассеяния, γ - ширина линии КР, связанная с

затуханием осциллятора, $\epsilon_{\infty} = n^2$ и ϵ_0 - высокочастотная и статическая диэлектрические проницаемости, связанные известным соотношением Лиддена - Сакса - Теллера с частотами ν_0 и ν_1 (частота продольного колебания):

$$\left(\frac{\nu_0}{\nu_1}\right)^2 = \frac{\epsilon_{\infty}}{\epsilon_0}$$

Для действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости имеем соответственно:

$$\epsilon'(\nu) = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) [1 - (\nu/\nu_0)^2]}{[1 - (\nu/\nu_0)^2]^2 + (\nu/\nu_0)^2 (\gamma/\nu_0)^2}, \quad (2)$$

$$\epsilon''(\nu) = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) (\gamma/\nu_0) (\nu/\nu_0)}{[1 - (\nu/\nu_0)^2]^2 + (\nu/\nu_0)^2 (\gamma/\nu_0)^2}.$$

Показатель преломления кристалла можно записать в комплексной форме

$$n = p - i\kappa = \sqrt{\epsilon' - i\epsilon''}. \quad (3)$$

Отсюда получаются выражения, связывающие действительные и мнимые части показателя преломления и диэлектрической проницаемости, и модуль коэффициента отражения R:

$$p^2 - \kappa^2 = \epsilon', \quad 2p\kappa = \epsilon'',$$

$$R = \left| \frac{n - 1}{n + 1} \right|^2 = \frac{(p - 1)^2 + \kappa^2}{(p + 1)^2 + \kappa^2}. \quad (4)$$

Таким образом, оказывается, что, располагая значениями частот и ширины линий продольных и поперечных компонент фундаментального колебания кристалла, а также зная величину ϵ_{∞} , можно построить зависимость от частоты таких оптических характеристик кристалла, как показатель преломления n и коэффициент отражения R в широком спектральном диапазоне.

Как было указано выше, значения частот ν_0 и ν_1 , а также ширина линии γ определяются из спектров комбинационного рассеяния под большими углами.

Величины ε_0 и ε_∞ могут быть определены при анализе данных КР на поляритонах с использованием аппроксимации экспериментально найденного закона дисперсии формулой

$$\nu = \frac{ck}{2\pi\sqrt{\varepsilon(\nu)}}.$$

Здесь диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\nu)$ рассматривается в гармоническом приближении (выражение (I) при $\gamma = 0$).

В результате выполненных нами экспериментов оказалось, что для фосфида галлия $\nu_0 = 366,5 \text{ см}^{-1}$; $\nu_1 = 402,8 \text{ см}^{-1}$; $\varepsilon_\infty = 9,8$; $\gamma = 1,2 \text{ см}^{-1}$. Для хлористого аммония $\nu_0 = 185 \text{ см}^{-1}$; $\nu_1 = 274 \text{ см}^{-1}$; $\varepsilon_\infty = 2,8$; $\gamma = 1,5 \text{ см}^{-1}$.

Для анизотропного кристалла LiNbO_3 выражение для диэлектрической проницаемости (вдоль оптической оси) записывается в виде

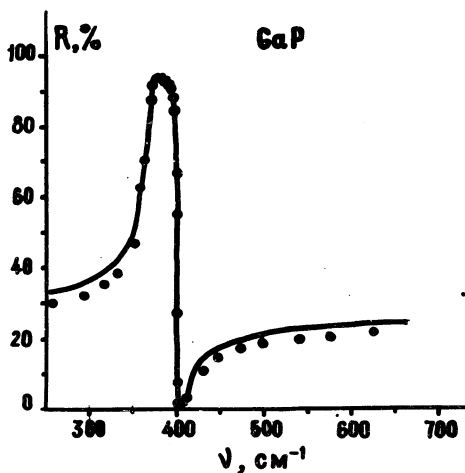
$$\varepsilon_z(\nu) = \varepsilon_{z\infty} + \sum_{j=1}^4 \frac{\nu_{ojz}^2 S_{jz}}{\nu_{ojz}^2 - \nu^2 + 2i\gamma_{jz}\nu}, \quad (5)$$

где ν_{ojz} , γ_{jz} - значения частот и ширины линий типа A_1 , S_{jz} - соответствующие силы осцилляторов, определяемые из условия $\varepsilon_z(\nu_{1jz}) = 0$ (ν_{1jz} - частоты соответствующих продольных колебаний).

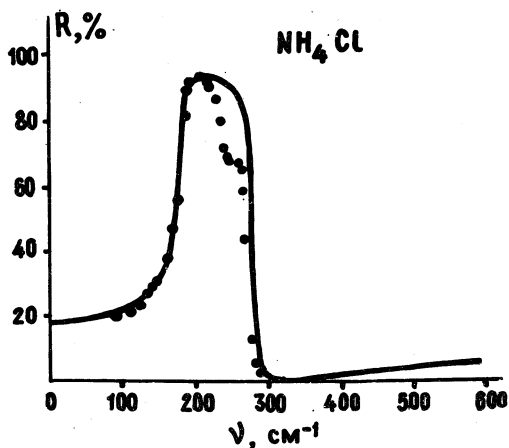
Нами были построены зависимости $\varepsilon'(\nu)$, $\varepsilon''(\nu)$, $\rho(\nu)$, $\alpha(\nu)$, $R(\nu)$ для обсуждаемых кристаллов ж). На рис. 1-3 проводится сопоставление рассчитанного коэффициента отражения с результатами прямых измерений для GaP /1/, NH_4Cl /2/ и LiNbO_3 /3/.

В случае фосфида галлия константа затухания γ оценивалась по ширине линии КР продольного колебания. Как видно из рис. 1, в целом наблюдается довольно хорошее согласие между экспериментальной (кружки) и рассчитанной из данных по КР зависимостями. Некоторое расхождение имеет место лишь вдали от области максимального отражения, что может быть обусловлено различным содержанием примесей в исследуемых образцах.

ж) Расчеты проводились на ЭВМ "Wang-2200 B".

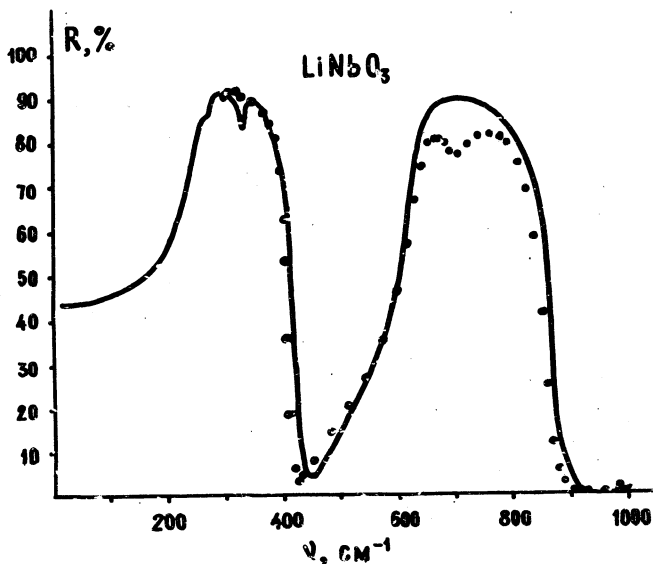


Р и с. 1. Рассчитанная зависимость коэффициента отражения от частоты (сплошная кривая) для фосфида галлия и результаты прямых измерений (кружки)



Р и с. 2. Рассчитанная зависимость коэффициента отражения от частоты (сплошная кривая) для хлористого аммония и результаты прямых измерений (кружки)

Для LiNbO_3 сравнимые зависимости (рис. 2) также оказываются довольно близкими: имеется лишь небольшой участок частот в области максимума отражения, где экспериментально намеренный



Р и с. 3. Рассчитанная зависимость коэффициента отражения от частоты (сплошная кривая) для ниобата лития и результаты прямых измерений (кружочки)

коэффициент отражения оказывается меньше соответствующего расчетного значения (рис. 2). Этот факт, по-видимому, обусловлен проявлением двухчастичных состояний или изотопического расщепления. Такой вывод подтверждается наличием в наблюдаемом спектре КР дублетной структуры в области поперечного оптического колебания.

Полученная зависимость коэффициента отражения в случае ниобата лития для поляризации вдоль оптической оси кристалла приведена на рис. 3 (сплошная кривая). На этом же рисунке нанесены экспериментальные данные, приведенные в работе [3]. Как видно из рис. 3, и в этом случае согласие прямых измерений коэффициента отражения с данными, полученными методом КР, оказывается до-

вольно хорошим (небольшое несоответствие наблюдается лишь в области 700 см^{-1}).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что использование метода лазерной КР-спектроскопии при исследовании полярных колебаний позволяет восстановить основные детали дисперсии оптических характеристик колебательного спектра нецентросимметричных кристаллов. Использование описанного метода представляется особенно целесообразным при изучении зависимости оптических характеристик кристаллов в далекой инфракрасной области от температуры, электрического поля и других факторов.

Поступила в редакцию
6 апреля 1977 г.

Л и т е р а т у р а

1. D. A. Kleinman, W. G. Spitzer, Phys. Rev., 118, 110 (1960).
2. C. H. Perry, R. P. Lowndes, J. Chem. Phys., 51, 3648 (1969).
3. J. L. Servain, F. Gervais, 5-ая Европейская конференция по теплофизическим свойствам твердых веществ при высоких температурах, тезисы докладов, М., 1967 г., стр. 57.