

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ
В ОБЛАСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ЭКСИТОНОВ
В IV ФАЗЕ ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ

Г. Г. Митин, В. С. Горелик,
М. М. Сушинский, А. А. Халазов

УДК 535.361

Сообщаются результаты поляризационных измерений, выполненных при исследовании КР в монокристаллах IV фазы хлористого аммония. Обнаружено существование резких пиков интенсивности в области спектра второго порядка с ярко выраженными поляризационными свойствами. Подтверждаются предположения о существовании связанных состояний и проявлении эффектов гибридизации в колебательном спектре NH_4Cl .

В работах /1,2/, посвященных изучению спектров комбинационного рассеяния (КР) IV фазы галогенидов аммония, были обнаружены эффекты, которые можно объяснить как результат проявления связанных двухчастичных колебательных возбуждений /3,4/. В пятируемых экспериментальных работах измерения проводились на поликристаллах, что не позволило провести поляризационные измерения. Такие измерения необходимы для однозначного отнесения наблюдаемых спутников и проверки правильности интерпретации спектров, предложенной в работах /1,2/.

В настоящей работе сообщаются результаты поляризационных измерений, выполненных при исследовании КР в монокристаллах NH_4Cl .

Монокристаллы хлористого аммония были выращены из водных растворов с добавкой мочевины в виде прямых призм или кубиков с размером ребра 5-6 мм.

Возбуждение спектров КР осуществлялось с помощью аргонового лазера с разрядной трубкой типа ДАРК-12000. Максимальная мощность линии генерации $\lambda = 4880 \text{ \AA}$ составляла ~ 1 вт. В связи с использованием внутренних зеркал резонатора, выходящее из лазера излу-

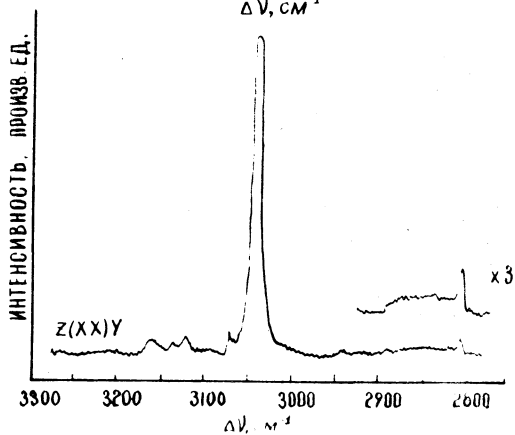
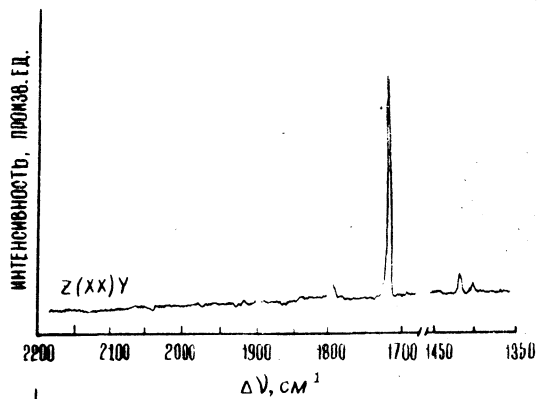
чение было неполяризованным. Для поляризации лазерного излучения использовалась призма Глана; для анализа поляризации рассеянного излучения применялась призма Аренса. Спектральная ширина щелей спектрометра ДФС-12, используемого для регистрации спектров КР, составляла около 2 см^{-1} .

Лазерный луч падал на монокристалл сверху (ось "Z") параллельно входной щели спектрометра. Все измерения были выполнены в IV фазе при температуре образца, превышающей на несколько градусов температуру кипения жидкого азота. Монокристалл ориентировался таким образом, что направления ребер естественного куба были параллельны направлениям распространения падающего (ось "Z") и рассеянного (ось "Y") излучения. В соответствии с видом тензора КР для данного кристалла полносимметричные колебания и колебания типа E могут проявляться при геометрии $Z(XX)Y$; для возбуждения полярных колебаний типа F_2 можно использовать геометрию $Z(XZ)Y$ и $Z(YZ)Y$.

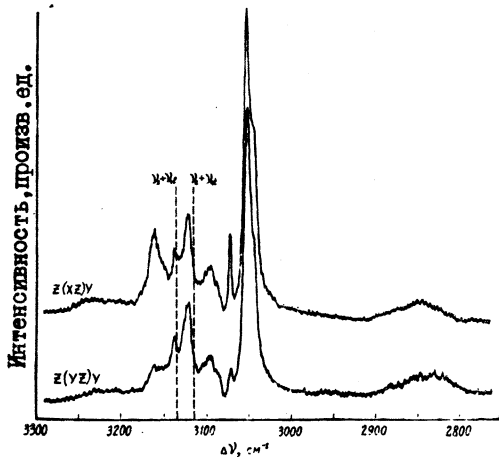
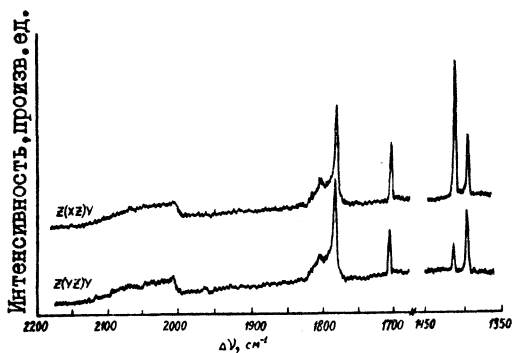
Для геометрии $Z(XZ)Y$ в процессе рассеяния возникают как продольные, так и поперечные фононы (направление поляризации фонона "Y" находится в плоскости рассеяния); для случая же $Z(YZ)Y$ в процессе рассеяния согласно правилам отбора должны возбуждаться только поперечные фононы (поляризация фонона "X" перпендикулярна плоскости рассеяния).

Таким образом, поляризационные измерения позволяют в данном случае выполнить не только отнесение наблюдаемых линий по типам симметрии, но разделить также продольные и поперечные поляризации фононов в случае полярных колебательных возбуждений.

Спектры КР, записанные для геометрии $Z(XX)Y$, $Z(XZ)Y$ и $Z(YZ)Y$, представлены на рис. 1 и 2. Как видно из приведенных рисунков, наблюдается отчетливое разделение линий КР по типам F_2 (геометрии $Z(XZ)Y$ и $Z(YZ)Y$) и A_1 и E (геометрия $Z(XX)Y$). Хорошо проявляются также эффекты ослабления продольных компонент в случае геометрии $Z(YZ)Y$. В области комбинации первого полярного колебательного экситона $\nu_H (F_2; 1400 \text{ см}^{-1}, 1418 \text{ см}^{-1})$ с либрационным колебанием $\nu_L (F_1)$ обнаруживается, что характер поляризации обусловлен главным образом типом симметрии F_2 (рис. 1, 2), а не E. Это позволяет сделать вывод об отсутствии в данном случае Ферми-резонанса за счет близости фундаментального колебания



Р и с. 1. Спектрограммы КР IV фазы хлористого аммония для геометрии Z(XX)Y. Видны комбинационные спутники обусловленные колебаниями $\nu_2(E)$, $\nu_1(A_1)$ и колебательным биекситоном.



Р и с. 2. Спектрограммы КР IV фазы хлористого аммония для геометрии $Z(XZ)Y$ и $Z(YZ)Y$ (ν_{4l} , ν_{4t} - частоты продольной и поперечной компонент первого полярного колебательного экситона). Для такой геометрии наиболее интенсивными становятся линии, относящиеся к типу F_2 (линии типов A_1 и E остаются в спектре в виде слабых спутников); кроме того в случае $Z(YZ)Y$ наблюдается ослабление линий, связанных с продольной поляризацией

ν_2 (E; 1716 см^{-1}). Аномально большая интенсивность полосы второго порядка может быть объяснена как результат большого вклада двухчастичных процессов рассеяния, идущих от различных точек зоны Бриллюэна. Отметим также, что вследствие отсутствия дисперсии для колебания $\nu_L(F_1)$ /5/ можно ожидать, что наблюдаемое распределение интенсивности на этом участке спектра близко к функции плотности одночастичных состояний зоны первого колебательно-го экситона $\nu_4(F_2)$.

В области обертона $2\nu_4(F_2)$, как отмечалось ранее /1,2/, обнаруживается резкий пик, обусловленный колебательным биэкситоном, и довольно широкая зона двухчастичных состояний. отождествление резкого пика интенсивности в области $2\nu_4(F_2)$ с колебательным биэкситоном основано на сходстве наблюдаемого распределения интенсивности с предсказываемым теорией /3,4/. Как видно из рис. 1,2 поляризация этого пика совпадает с поляризацией полносимметричного колебания $\nu_1(A_1; 3042 \text{ см}^{-1})$. Естественно полагать, что как раз присутствие близкого по частоте к колебательному биэкситону фундаментального колебания $\nu_1(A_1)$ является главной причиной ангармонизма, приводящего к возникновению связанного состояния.

В области высокочастотного крыла полносимметричного колебания $\nu_1(A_1)$ наблюдаются два резких пика (3052 см^{-1} , 3070 см^{-1}), относящихся к продольной и поперечной поляризации соответственно колебания типа F_2 ; при более высоких частотах обнаруживаются еще два пика (3122 см^{-1} , 3159 см^{-1}) с аналогичным характером поляризации.

Первые два пика можно интерпретировать как проявление связанных состояний $\nu_4(F_2) + \nu_2(E)$, усиленных Ферми-резонансом за счет близости $\nu_3(F_2)$ (вторые два пика).

Таким образом, выполненные поляризационные измерения подтверждают высказанные в работах /1,2/ предположения о существовании связанных состояний и проявлении эффектов гибридизации /3/ в спектре IV фазы хлористого аммония.

Поступила в редакцию
14 июня 1974 г.

Л и т е р а т у р а

1. В. С. Горелик, Г. Г. Митин, М. М. Сушинский. ФТТ, 16, 1562 (1974).
2. В. С. Горелик, Г. Г. Митин, О. П. Максимов, М. М. Сушинский. Тезисы VII конференции по нелинейной и когерентной оптике, Ташкент, 1974 г., стр. 246.
3. J. Rivalds, A. Zawadowski. Phys. Rev., 82, 1172 (1970).
4. В. М. Агранович, И. И. Лалов. ФТТ, 13, 1032 (1971).
5. K. Parlinski. Acta Phys. Polon., 35, 223 (1969).