

НИЗКОЧАСТОТНОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА НА ОБЪЕМНЫХ КОЛЕБАНИЯХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ

Н.Н.Овсяк, Л.М.Кривоуцкая, А.П.Шебанин

Исследовано низкочастотное комбинационное рассеяние (КР) на микрокристаллах германия в зависимости от длины волны возбуждающего света. Впервые экспериментально показано и теоретически подтверждено, что поверхностные колебания микрокристаллов под действием окружающей упругой матрицы трансформируются в объемные.

Влиянием поверхностных и размерных эффектов на фоновый спектр микрочастиц обусловлен ряд их аномальных тепловых и электрических свойств^{1, 2} и поэтому исследование фононного спектра микрочастиц вызывает повышенный интерес^{3, 4}.

В настоящее время возникла противоречивая ситуация, т. к. теория³ предсказала отсутствие поверхностных колебательных мод у микрочастиц окруженных матрицей упругого диэлектрика, а экспериментальные данные^{5, 6} интерпретируются так, что именно эти моды ответственны за низкочастотное КР. В данной работе установлено, что поверхностные моды колебаний на самом деле не исчезают и впервые показано, что объемные колебания также принимают участие в низкочастотном КР.

В работе исследованы гетерофазные системы, состоящие из микрокристаллов Ge внутри аморфного диэлектрика GeO₂⁷. Спектры КР записывали в геометрии 90° рассеяния на спектрометре "Ramanog U-1000" с поляризацией ($\parallel \perp$), т. е. наблюдали деполяризованное рассеяние, которое может быть обусловлено только торсионными модами колебаний^{7, 8}.

Собственные частоты торсионных колебательных мод микрокристаллов окруженных матрицей упругого диэлектрика найдем из уравнения³:

$$D \equiv \begin{vmatrix} \frac{l-1}{\eta_i} j_l(\eta_i) - j_{l+1}(\eta_i) & j_l(\eta_i) \\ C_1 C_2 \sqrt{\frac{\pi}{2\eta_m}} \left(\frac{l-1}{\eta_m} K_{l+1/2}(\eta_m) - K_{l+3/2}(\eta_m) \right) & \sqrt{\frac{\pi}{2\eta_m}} K_{l+1/2}(\eta_m) \end{vmatrix} = 0, \quad (1)$$

где $j_l(\eta)$ – сферическая функция Бесселя первого рода, $\eta_{l,n} = \omega_{l,n} \bar{R} / v_t$ – безразмерная частота, $\omega_{l,n}$ – угловая частота, относящаяся к (l, n) -ой колебательной моде, l – угловой момент, который согласно правилам отбора в КР первого порядка равен 2, n – номер гармоники, \bar{R} – средний радиус частицы, $\sqrt{\pi/2} K_{l+1/2}(\eta)$ – модифицированная сферическая функция Бесселя третьего рода, $\eta_m = \eta_i v_{ti} / v_{tm}$, $C_1 = (\mu_m / \mu_i)^{1/2}$, $C_2 = (\rho_m / \rho_i)^{1/2}$, v_t – поперечная скорость звука, μ – модуль сдвига, ρ – плотность, индекс m относится к матрице, а i – к микрочастице¹⁾. Рис. 1а и б показывают, соответственно, сдвиг собственных частот колебаний и распределение амплитуды смещений и плотности энергии поверхностной моды по радиусу микрокристалла с возрастанием отношения C_1/C_2 при заданной величине C_2 , т. е. с увеличением жесткости матрицы. Видно, что при этом поверхностная мода колебаний ($n = 0$) не исчезает: собственная частота ее увеличивается, а максимум энергетического распределения сдвигается внутрь микрокристалла, то же происходит и с внутренними модами колебаний ($n \geq 1$). В³ был сделан ошибочный вывод, что действие

¹⁾ В работе³ для матрицы (1) приведены ошибочные члены d_{21} и d_{22} .

матрицы приводит к обратному эффекту – исчезновению поверхностной и смягчению внутренних мод колебаний.

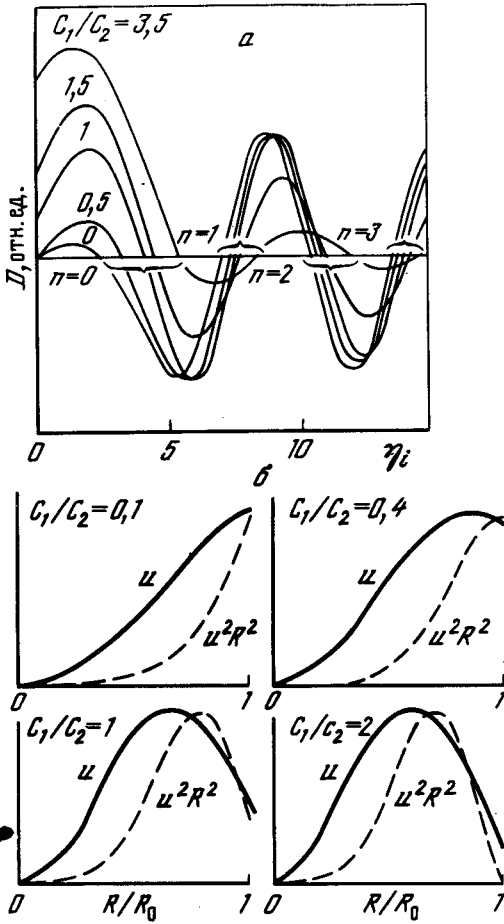


Рис. 1. а – Графическое решение уравнения (1): фигурными скобками обозначены интервалы изменения собственных частот колебаний для поверхностной ($n=0$) и внутренних ($n \geq 1$) мод при разных значениях C_1/C_2 , $C_2 = 0,77$; б – распределение амплитуды смещений u и плотности энергии поверхностной моды $u^2 R^2$ по радиусу микрокристалла для разных значений C_1/C_2

Для выявления этих эффектов были записаны спектры КР с двумя длинами волн возбуждающего света 5145 и 6471 Å (рис. 2а и б). Свет с $\lambda = 5145$ Å поглощается в слое $L \approx (2\alpha)^{-1} \approx 80$ Å, где α – коэффициент поглощения германия, и поэтому возбуждает преимущественно поверхностные моды колебаний с $n = 0$. Подтверждением того, что спектр КР в этом случае обусловлен рассеянием в приповерхностной области, служит совпадение средних размеров микрокристаллов, полученных двумя методами: по частоте его максимума $\nu_{2,0}^{max} = 5,4 \text{ см}^{-1} \approx 0,8 \nu_t / 2\bar{R}c^5$, где c – скорость света, что дало $2\bar{R} \approx 160$ Å, и из формулы Шеррера⁹ по полуширине дифракционной линии, полученной при дифракции рентгеновских лучей от плоскостей (220) при угле $2\theta = 45,3^\circ$, что дало $2\bar{R} \approx 165$ Å.

Свет с $\lambda = 6571$ Å позволяет получать КР с глубины $L \approx 400$ Å, т. е. просвечивает микрокристаллы насквозь и поэтому должен рассеиваться также и на объемных колебаниях. Следовательно, разностный спектр б – а должен определяться только объемными колебаниями, имеющими большую частоту и расположенными глубже, чем поверхностные, отвечающие за спектр на рис. 2а. Поскольку у них по-прежнему $n = 0$ (т. к. колебания с $n \geq 1$ находятся в хвосте спектра при $\nu > 15 \text{ см}^{-1}$ и их вклад незначителен), то мы и в этом случае наблюдаем самые низкочастотные колебания, которые из поверхностных стали объемными под действием упругой матрицы (в соответствии с расчетом, рис. 1 а, б). Тот факт, что спектр КР для сильнопоглощаемого света (рис. 2а) остался неизменным, говорит, по-видимому, о том, что у части микрокристаллов матрица не имеет плотного контакта со всей поверхностью.

Для сравнения мы записали аналогичные спектры КР для двух длин волн возбуждающего света (рис. 3) на микрокристаллах галоидного серебра, диспергированных в прозрачной стеклообразной матрице $\text{SiO}_2\text{Ba}_2\text{O}_3$ ⁸. Видно, что положение максимумов спектров КР, как и ожидалось, не зависит от длины волны, т. к. в видимом диапазоне частицы галоидного серебра полностью прозрачны и оба спектра содержат вклады от поверхностных и объемных колебательных мод.

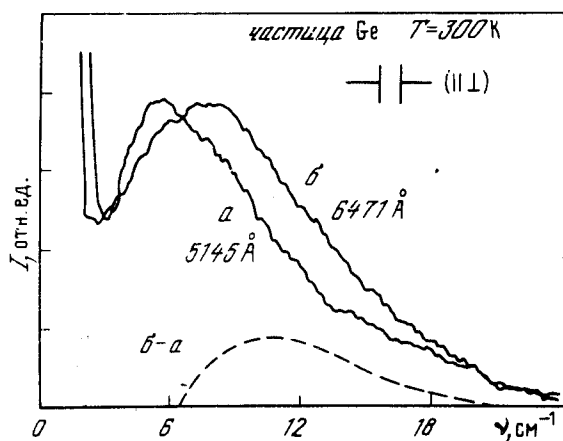


Рис. 2

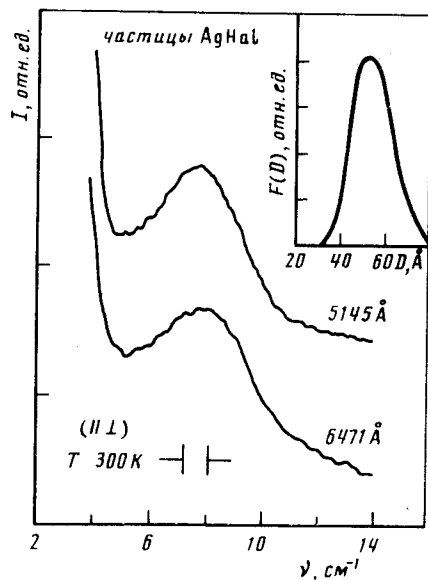


Рис. 3

Рис. 2. Спектры КР на собственных акустических колебаниях микрокристаллов Ge для двух длин волн возбуждающего света. Пунктиром приведен разностный спектр

Рис. 3. Спектры КР для микрокристаллов AgHal. На вставке приведена функция распределения частиц по размерам, полученная с помощью малоуглового рассеяния рентгеновских лучей⁸

В заключение сделаем два замечания. Во-первых, по величине смещения частоты поверхностной моды из уравнения (1) можно определить отношение C_1/C_2 , и следовательно, скорость звука в средах, к которым могут быть неприменимы прямые методы ее измерения. Согласно нашим данным при $\rho_{\text{Ge}} = 5,33 \text{ г/см}^3$, $\nu_{\text{tGe}} = 3,25 \cdot 10^5 \text{ см/с}$ и $\rho_{\text{GeO}_2} = 3,12 \text{ г/см}^3$ поперечная скорость звука в GeO_2 составляет $4,6 \cdot 10^5 \text{ см/с}$.

Во-вторых, следует отметить, что предложенный в ряде работ^{5, 6, 8} метод определения размеров микрокристаллов по максимуму низкочастотного спектра КР может приводить к занижению размеров на $20 \div 30\%$ из-за неучета рассеяния на объемных модах колебаний. Видимо, по этой причине размеры микрочастиц, найденные по максимуму спектров КР на рис. 3 $\nu_{2,0}^{\text{max}} = 7,7 \text{ см}^{-1}$ и равные $\approx 40 \text{ Å}$, отличаются от величины 52 Å , при которой функция распределения по размерам имеет максимум.

Авторы благодарят Е.Б.Горохова за предоставление образцов с микрокристаллами Ge, В.Н.Новикова и А.П.Соколова за обсуждение результатов и за предоставление образцов с микрокристаллами AgHal, а также В.Н.Овсяку за ряд ценных замечаний.

Литература

1. *Novotony V., Meincke P.P.* Phys. Rev., B, 1973, 8, 4186.
2. *Matsuo S., Miyata H., Noguchi S.* J. Appl. Phys., 1974, 13, 351.
3. *Tamura A., Higeta K., Ichinokawa T.* J. Phys. C, 1982, 15, 4975.
4. *Tamura A., Ichinokawa T.* J. Phys. C, 1983, 16, 4779.
5. *Duval E., Boukenter A., Champagon B.* Phys. Rev. Lett., 1986, 56, 2052.
6. *Champagon B., Boukenter A., Duval E. et al.* J. Non-Cryst. Sol., 1987, 94, 216.
7. *Овсюк Н.Н., Горохов Е.Б., Грищенко В.В., Шебанин А.П.* Письма в ЖЭТФ, 1988, 47, 248.
8. *Malinovsky V.K., Novikov V.N., Sokolov A.P., Dodonov V.G.* Sol. State Comm., 1988, 67, 725.
9. *Kanata Y., Murai H., Kubota K.* J. Appl. Phys., 1987, 61, 969.

Институт геологии и геофизики
Сибирское отделение Академии наук СССР

Поступила в редакцию
9 ноября 1988 г.
