

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ КВАЗИОДНОМЕРНОГО КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ЭКСИТОНА В ИЗОТОПОСМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛАХ KNO_3

М.В.Белоусов, Д.Е.Погарев

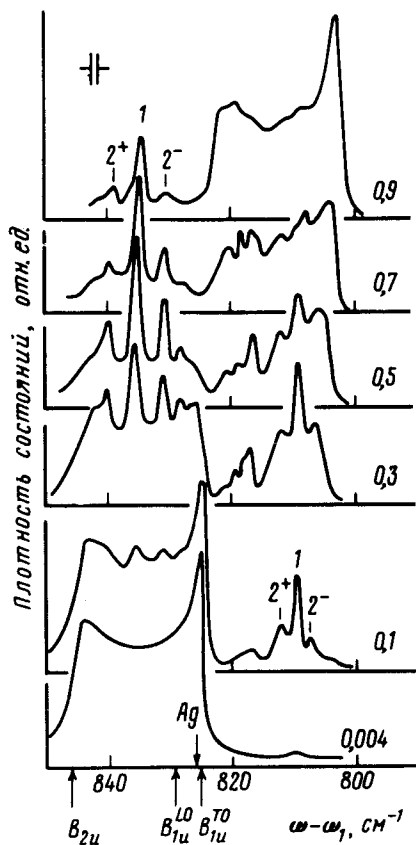
Отмечена и впервые экспериментально изучена ситуация, в которой возможно прямое измерение плотности состояний неупорядоченного кристалла по спектру составных переходов. Необычное концентрационное поведение исследованного спектра объяснено квазиодномерным характером зоны.

В настоящее время отсутствуют методы экспериментального измерения плотности состояний в неупорядоченных кристаллах. Между тем, из рассмотрения вибронных и зоназонных ¹, а также двухфононных ² переходов следует, что возможно прямое измерение плотности состояний изотопосмешанного кристалла по спектру составных переходов. Простейшая ситуация реализуется для переходов с участием „узкозонного” состояния, энергия которого не меняется при изотопическом замещении. Если при этом можно пренебречь взаимодействием исследуемых двухчастичных состояний, то их спектр совпадает со

спектром плотности „широкозонных” состояний, как в чистом, так и в изотопсмешанном кристалле.

Экспериментально изучались поляризованные ($E \parallel c$) спектры ИК поглощения в области $\omega_1 + \omega_2$ переходов кристаллов $K^{15}N_x^{14}N_{1-x}O_3$ (структура арагонита, D_{2h}^{16} , четыре „молекулы” в ячейке). Согласно полученным ранее данным ³⁻⁵ рассматриваемый переход удовлетворяет сформулированным выше условиям. Колебательным экситонам (внутримолекулярным фононам) в кристалле KNO_3 соответствуют изолированные зоны, причем ширина зоны $\omega_2(k)$ $T_2 = 21 \text{ см}^{-1}$ намного превышает ширину зоны $\omega_1(k)$ $T_1 \approx 1 \text{ см}^{-1}$. При замене ^{14}N на ^{15}N частота полносимметричного колебания ω_1 не меняется, а сдвиг частоты внеплоскостного колебания ω_2 равен $\Delta_2 = -22 \text{ см}^{-1}$, т.е. $\frac{|\Delta_2|}{T_2} \approx 1$.

Ангармоническое взаимодействие рассматриваемых состояний мало ($\Delta_{12} \approx -2 \text{ см}^{-1}$, т.е. $\frac{|\Delta_{12}|}{T_2} \ll 1$) и поэтому почти не влияет на форму $\omega_1(k) + \omega_2(-k)$ полосы.



Спектры плотности $\omega_1(k) + \omega_2(-k)$ состояний в изотопсмешанных кристаллах KNO_3 при $T \approx 100 \text{ К}$. Кривые смещены по частоте на $\omega_1 = 1050 \text{ см}^{-1}$ в область $\omega_2(k)$ состояний. Относительное содержание изотопа ^{15}N указано на рисунке. Стрелками отмечены частоты давидовских компонент $\omega_2(k \approx 0)$ в естественном кристалле. 1, 2⁺ и 2⁻ — линии локального колебания мономера, а также симметричного и антисимметричного колебаний димера

Полученные спектры оптической плотности в зависимости от содержания изотопа ^{15}N приведены на рисунке. В кристалле с естественным содержанием изотопа (нижняя кривая) наблюдается широкая полоса, форма которой отражает распределение плотности $\omega_2(k)$ состояний ⁵. С низкочастотной стороны этой полосы видна слабая линия локального колебания одиночной примеси (мономера). При увеличении содержания примеси интенсивность линии мономера возрастает и одновременно возникает дублет, компоненты которого естественно приписать симметричному (2⁺) и антисимметричному (2⁻) колебаниям димера. Когда содержание „примеси” превышает 50%, спектр приобретает квазинепрерывный характер, что свидетельствует о делокализации колебаний и формировании новой зоны.

Наиболее яркой особенностью наблюдаемой картины является удивительная стабильность мономерного и димерного пиков, существование которых прослеживается вплоть до 90% содержания „примеси”. Из рассмотренных в литературе примеров наиболее близок к исследуемому экситонный спектр изотопсмешанного кристалла нафталина ($nd_0 - nd_8$), где $\frac{|\Delta|}{T} \approx 0,7$, резонансное взаимодействие короткодействующее, а экситонная зона квазидвумерна. Расчетные ⁶ и экспериментальные ⁷ спектры поглощения, а также расчетные спектры плотности состояний ⁸, показывают (см. также ¹), что в нафталине кластерная структура исчезает при $x \gtrsim 0,3$, а мономерный пик размывается при $x \gtrsim 0,5$, т.е. вблизи порога протекания в двумерной решетке. Обнаруженная в данной работе аномальная стабильность локализованных состояний заставляет сделать вывод о квазидвумерном характере зоны $\omega_2(\mathbf{k})$.

Возникновение одномерной зоны в трехмерном кристалле KNO_3 можно объяснить, если рассмотреть его структуру. Заменяя ионы NO_3^- линейными осцилляторами, поляризованными как и ω_2 вдоль оси c , можно представить кристалл KNO_3 как слегка искаженную гексагональную решетку с постоянными $c = 0,32$ нм и $a = 0,54$ нм. Одномерность $\omega_2(\mathbf{k})$ означает, что взаимодействие ближайших соседей вдоль направления c намного превышает взаимодействие соседей в плоскости перпендикулярной c . Высокая степень одномерности зоны $\omega_2(\mathbf{k})$ подтверждается тем, что в естественном кристалле полоса $\omega_1(\mathbf{k}) + \omega_2(-\mathbf{k})$ (нижняя кривая на рисунке) близка по форме к спектру плотности состояний одномерной цепочки, причем давидовские компоненты, соответствующие центру (B_{1u}^{TO}, B_{1u}^{LO}) и границам (A_g и B_{2u}) расширенной зоны Бриллюэна, попадают на низкочастотный и высокочастотный края полосы.

Дополнительно отметим различие расщеплений дублетов ^{14}N – димера (5 см^{-1}) и ^{15}N – димера (9 см^{-1}), а также существенно разный вид высокочастотной и низкочастотной полос при равном содержании изотопов. Эти, по-видимому, взаимосвязанные эффекты качественно согласуются с результатами, полученными для нафталина ⁶⁻⁸, но выражены гораздо ярче.

Простота исследований системы позволяет надеяться на возможность ее детального модельного описания, что совместно с дополнительным экспериментальным изучением спектров первого и второго порядка даст полную информацию о характере взаимодействия колебаний, а также о природе не обсужденных здесь особенностей наблюдаемой картины.

Отметим, что условия, необходимые для прямого измерения плотности состояний, выполняются и в ряде других кристаллов с примесным и термоактивированным разупорядочением. Круг объектов может быть существенно расширен рассмотрением случаев, когда изотопический сдвиг узкозонного состояния отличен от нуля (см. ¹), а также изучением чисто обертоновых переходов (например, $\omega_2(\mathbf{k}) + \omega_2(-\mathbf{k})$ в KNO_3). Можно надеяться, что развитие теории взаимодействия квазичастиц в неупорядоченных кристаллах позволит анализировать и более сложные ситуации, когда этим взаимодействием нельзя пренебречь.

Литература

1. Броуде В.Л., Раишба Э.И., Шека Е.Ф. Спектроскопия молекулярных экситонов. М.: Энергоиздат, 1981
2. Белоусов М.В., Погарев Д.Е., Погарев С.В. В сб. „Колебания окисных решеток”. Л.: Наука, 1980, стр. 249; Belousov M.V. In „Excitons”, North Holland, 1982, p. 771.
3. Карпов С.В., Шултин А.А. J. Phys. Chem. Sol., 1968, 29,475.
4. Белоусов М.В., Погарев Д.Е., Шултин А.А. ФТТ, 1969, 11,2697.
5. Belousov M.V., Pogarev D.E., Shultin A.A. Phys. Stat. Sol. (b), 1977, 80,417.
6. Кривенко Т.А., Лейдерман А.В., Раишба Э.И. ФТТ, 1975, 17,137.

7. Броуде В.Л., Лейдерман А.В. Письма в ЖЭТФ, 1971, 13, 426.

8. Hong H.-K., Korelman R. J. Chem. Phys., 1971, 55, 5380.

Институт физики

Ленинградского государственного университета

им. А.А.Жданова

Поступила в редакцию

16 июля 1982 г.
