

АНТИРЕЗОНАНС В КОНТУРЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В ПРУСТИТЕ

К.Э.Халлер, Л.А.Ребане

В возбуждающем контуре резонансного комбинационного рассеяния валентных колебаний в прустите вблизи края собственного поглощения наблюдаются антирезонансы, которые объясняются интерференцией парциальных амплитуд рассеяния.

Увеличение сечения комбинационного рассеяния σ при возбуждении вблизи резонансов с собственными состояниями вещества делает измерение возбуждающего профиля сечения резонансного комбинационного рассеяния (РКР) весьма чувствительным новым методом спектроскопии. Особенно интересны случаи, когда в сечение РКР дают вклады более чем один резонансный член, так что возможны интерференционные

эффекты, связанные со сложением или вычитанием парциальных амплитуд рассеяния [1, 2]. Анализ контура $\sigma(\omega)$ в этом случае позволяет не только идентифицировать резонансные состояния вещества, но также определить параметры электронно-колебательного взаимодействия [3, 4].

В данной работе впервые наблюдаются интерференционные минимумы в контуре возбуждения РКР валентных колебаний в кристалле прустита (Ag_3AsS_3) вблизи края собственного поглощения. Прустит является перспективным нелинейным преобразователем излучения в ИК области, однако, его электронные состояния мало изучены [5]. На основе анализа дисперсионного контура РКР в работе обсуждаются электронные состояния прустита.

Синтетические кристаллы прустита ориентировались и вырезались относительно кристаллографических осей тригональной фазы¹⁾ ($z \parallel c$, $y \perp$ плоскости m). Измерения проводились при $69 \pm 0,5$ К в геометриях $x(zx)y$ и $x(zz)y$. Возбуждение осуществлялось лазером на смеси красителей R 101 и R6G в диапазоне 610 – 680 нм. Паразитный фон, сопровождающий линию генерации, убирался с помощью дифракционной решетки и призмы Пеллин – Брока; интенсивность возбуждения измерялась перед входным окном криостата. В качестве репера измерялась интегральная интенсивность линии $656 \text{ см}^{-1} \text{CS}_2$, где при использованном возбуждении резонансные эффекты отсутствуют, и дисперсия сводится к зависимости $\sigma \sim \omega^4$. Для определения сечения $\sigma(\omega)$ моды ν_i отношение интегральных интенсивностей линии в спектре прустита и репера приводилось к одинаковой интенсивности возбуждения и одинаковому времени накопления на канал анализатора. Поляризованное поглощение кристалла измерено на спектрофотометре Аста МVП¹. При возбуждении с $\omega \gtrsim 2,03$ эВ происходит порча поверхности кристалла, что не позволяет провести измерений в глубине полосы поглощения.

Сканируемый участок спектра (рис.1) содержит четыре моды (336, 344, 358 и 368 см^{-1}), принадлежащие валентным колебаниям молекулярной группы AsS_3^{3-} [6, 7]. Вопрос о расщеплении валентных колебаний непосредственно связан с симметрией решетки и будет обсуждаться в отдельной статье. Здесь отметим изменение относительной интенсивности полос в зависимости от частоты возбуждения, которое указывает на резонансный характер рассеяния.

Данные изменения сечения РКР с частотой возбуждения для моды ν_3 приведены на рис.2. Изменение коэффициента поглощения кристалла в актуальной области частот незначительно (рис.2, кривая 1), резкое увеличение начинается с $\omega = 2,14$ эВ. При приближении к краю собственного поглощения кроме общего увеличения сечения (приблизительно в три раза) наблюдается отчетливый минимум при $\omega = 2,01$ эВ, который указывает на условие антирезонанса с неполной компенсацией парциальных амплитуд. В этой же области частот наблюдались минимумы в сечениях рассеяния мод ν_1 и ν_4 . В геометрии $x(zz)y$ в сканируемой области имеется одна интенсивная ($\nu_6 = 368 \text{ см}^{-1}$) и с. на слабая

¹⁾ Авторы искренне благодарны И.М.Шмытько за рентгенографическое определение осей кристаллов.

($\nu_5 = 336 \text{ см}^{-1}$) моды, также принадлежащие валентным колебаниям молекулярной группы. Сечение РКР моды ν_6 вдали от резонанса существенно больше, чем для моды ν_3 ($\sim 10^3$ раз) и увеличивается примерно в три раза с приближением к краю собственного поглощения, не обнаруживая заметных интерференционных особенностей.

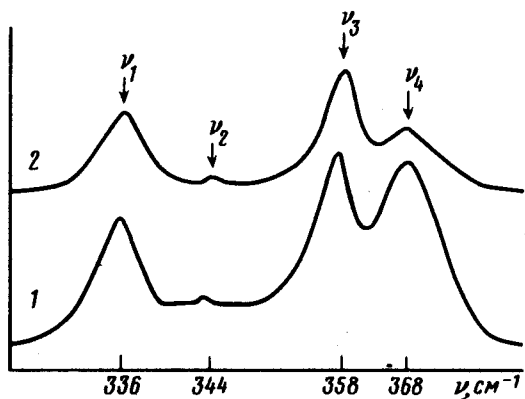


Рис.1. Спектр КР валентных колебаний прустита при $T = 69 \text{ K}$ в геометрии $x(zx)y$ при двух частотах возбуждения: 1 - $\omega = 613 \text{ нм}$ (2,021 эВ), 2 - $\omega = 658 \text{ нм}$ (1,885 эВ)

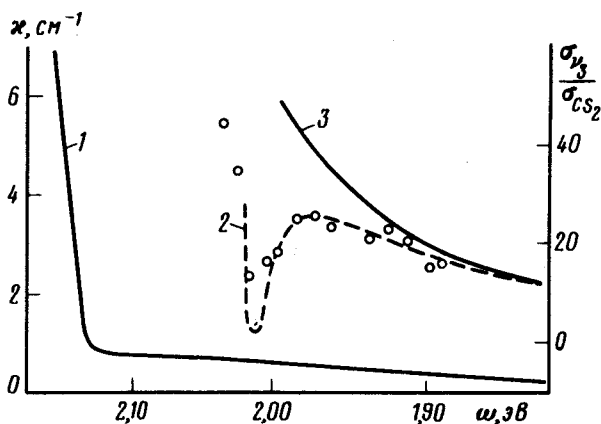


Рис.2. Экспериментальные данные сечения рассеяния моды ν_3 [$\sigma_{\nu_3}(\omega)/\sigma_{CS_2}(\omega)$] при $T = 69 \text{ K}$ (кружки). Кривые 1 - коэффициент поглощения $\kappa(\omega)$, 2 - аппроксимация $\sigma(\omega)$ моды ν_3 формулой (1) (параметры даны в тексте), 3 - зависимость $|A_1(\omega)|^2 + \gamma^2$

Обсудим возможные парциальные вклады в сечение РКР кристалла прустита. При приближении к краю собственного поглощения возможные резонансные члены в поляризуемости могут происходить от переходов в зону проводимости и от переходов с возбуждением экситонов. Необходимо учесть также вклад от нерезонансного рассеяния. Запишем амплитуду рассеяния на электронах в зоне без учета затухания как $A_1(\omega) = \alpha(\omega_g - \omega)^{-1}$, где ω_g - ширина запрещенной зоны. Рассеяние на экситонном состоянии (или на другом локальном электронном состоянии) даст амплитуду $A_2(\omega) = \beta(\omega_0 - \omega)^{-2}$. Добавив постоян-

ную амплитуду γ для нерезонансного вклада, получаем выражение

$$\sigma(\omega) = [\alpha(\omega_g - \omega)^{-1} + \beta(\omega_0 - \omega)^{-2}]^2 + \gamma^2, \quad (1)$$

с которым удается достаточно хорошо аппроксимировать экспериментальные данные (кривая 2 на рис.2). Параметры $\omega_g = 2,14$ эВ, $\omega_0 = 2,035$ эВ, $\alpha = -1,02$, $\beta = 0,00500$ и $\gamma^2 = 2,0$ подобраны на ЭВМ визуальной подгонкой теоретической кривой к экспериментальным данным. Полагая в (1) амплитуду $A_2 = 0$, получаем кривую 3 на рис.2, которая разумно передает сечение рассеяния вдали от интерференционного минимума. Кривая 3 удовлетворительно передает экспериментальную зависимость сечения РКР также моды ν_6 . Это позволяет рассматривать аппроксимационный параметр ω_g как разумную величину для энергии дна зоны проводимости. Если принять $\omega_g = 2,25$ эВ (полученными по краю поглощения [5]) то не удастся правильно описать подъем кривой перед минимумом. Заметим, что никакая более слабая зависимость амплитуды A_2 от ω не обеспечивает наблюдаемый ход $\sigma(\omega)$ и ширину минимума. В $\sigma(\omega)$ моды ν_6 парциальные амплитуды в (1) одного знака (компоненты тензора рассеяния α_{xx} и α_{zz} противоположного знака) и антирезонанс не наблюдается.

Поскольку на частоте близкой к ω_0 не наблюдается максимума поглощения, то возможно, что второй член в (1) обусловлен резонансом с непрямыми переходами. Переходы с участием фононов наблюдались в [5] на краю собственного поглощения прустита и энергия такого перехода для $E \parallel z$ оценена 2,083 эВ, что близко к ω_0 . Теоретически возможность интерференции кондоновского и некондоновского вкладов в сечении РКР показана в [4].

Авторы выражают искреннюю благодарность В.В. Хижнякову за полезные дискуссии и замечания.

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
28 апреля 1981 г.

Литература

- [1] V.V.Hizhnyakov, K.K.Rebane, I.J.Tehver. In 'Light Scattering Spectra of Solids, 1969, N.Y., p.513.
- [2] J.M.Ralston, R.L.Wadsack, R.K.Chang. Phys. Rev. Lett., 25, 814, 1980.
- [3] И.Ребане, В.Хижняков, Изв. АН ЭССР, сер. физ.-мат., 2, 165, 1980.
- [4] I.Tehver. Opt. Comm. (в печати).
- [5] Я.О.Довгий, В.Н.Корлышин, Е.Г.Мороз. Оптические спектры и зонная структура прустита, Львов, 1970.
- [6] H.H.Byer, L.C.Bobb, I.Lefkowitz, B.S.Deaver. Ferroelectrics, 5, 207, 1973.
- [7] K.E.Haller, L.A.Rebane. In 'Light Scattering in Solids, 1979, N.Y., London, p.71.