

НЕПРЯМЫЕ МЕЖЗОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ PbMoO_4 . ДВУХФОТОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

*Р. Балтрамеюнас, В. Гаврюшин, Г. Рачюкайтис, Г. Пузонас,
А. Казлаускас, Ш. Эфендиев, Н. Дарвишов, В. Багиев*

Монокристаллы со структурой шелита XMO_4 ($X = \text{Pb}, \text{Ca}, \text{Ba} \dots$, $M = \text{Mo}, \text{W}$) вызывают в настоящее время большой интерес благодаря уникальной совокупности их физических свойств. Они широко используются в качестве быстродействующих акустооптических дефлекторов, дифракционных модуляторов и сканирующих устройств, люминофоров в желто-голубой области спектра, перспективны в качестве материалов для твердотельных лазеров видимого и инфракрасного диапазонов.

Однако практическое применение этих материалов опережает физическую интерпретацию их свойств. Это определяется тем, что упомянутые кристаллы имеют сложную и «рыхлую» элементарную ячейку, состоящую из большого числа (24) атомов, включающую плотноупакованные тетраэдры MoO_4 . Такого рода кристаллы, являясь как бы переходными между полупроводниковыми и молекулярными кристаллами, характеризуются сложной электронной структурой, не поддающейся расчетам, и многообразием нетрадиционных фотоэлектронных свойств. Например, до сих пор даже не установлена природа межзонных оптических переходов, формирующих край фундаментального поглощения. Имеющиеся данные по изучению длинноволнового края поглощения PbMoO_4 [1, 2] противоречивы и не отвечают на этот вопрос. В работе [3] показано, что типичный край поглощения в данных кристаллах не связан с наличием примесей, а определяется регулярной решеткой, т. е. является фундаментальным поглощением. Показано, что форма урбаховского края поглощения зависит от поляризации и температуры, а также отмечено аномально большое температурное изменение ширины запрещенной зоны ($dE_g/dT = = 10^{-3}$ эВ/К) [1-4].

Из всех упомянутых работ на основе экспериментальных результатов следует вывод о сильном электрон-фононном взаимодействии в PbMoO_4 , что делает естественным его уникальные акустооптические прикладные свойства. На это также указывают данные по изучению фононного спектра в PbMoO_4 и его видоизменений в смешанных кристаллах $\text{PbMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ методом комбинационного рассеяния света [5, 6]. Предполагается [7], что основную роль в формировании зонной структуры молибдатов играет тетраэдр MoO_4 , который в этих кристаллах определяет низшую границу зоны проводимости, образованную $4d$ -орбиталями молибдена, и верхнюю границу валентной зоны, образованную $2p$ -электронными уровнями кислорода.

В настоящей работе впервые представлены результаты спектроскопии межзонного двухфотонного поглощения (ДФП) кристаллов PbMoO_4 . Спектроскопия ДФП обладает рядом преимуществ — позволяет изучать межзонные переходы глубоко в зоны, исключая «фоновое» влияние хвостов Урбаха, мелких примесей и дефектов на формирование края ДФП [8].

На рис. 1 представлены спектры ДФП, полученные при 80 (1) и 300 К (2) двухлучевым методом индуцированного поглощения (ИП): Хе-лампа ($\hbar\omega$) + лазер ($\hbar\omega_L$) [9]. В качестве модулирующего источника света применялся неодимовый лазер ($\hbar\omega_L = 1.17$ эВ, $\Delta t_L = 50$ нс), зондирование проводилось светом сплошного спектра от импульсной Хе-лампы. Измерения выполнялись на автоматическом спектрометре нелинейного поглощения на базе микро-ЭВМ ДВК-2 и крейта КАМАК-2. Стробируемая ре-

гистрация измеряемых импульсных сигналов обеспечивалась измерителями В9-5. Сигналы ИП $\Delta\alpha(t)$ (вставка к рис. 1) в кинетике повторяют модулирующий лазерный импульс $I_L(t)$, а светоинтенсивностные зависимости $\Delta\alpha(I_L)$ строго линейны, что свойственно лишь когерентному безынерционному ДФП.

Спектры характеризуются монотонным ростом нелинейных потерь типа $(\Delta E)^{3/2}$ с удалением ΔE от края межзонного ДФП $\hbar(\omega + \omega_L) = E_g$, определяемых как $\Delta E = \hbar\omega + \hbar\omega_L - E_g$. Длинноволновый край, выделенный на рис. 2, получен в виде параболических $\Delta E^{3/2}$ «пороговых полков», центрированных относительно энергии E_x^z . Такого типа спектры во всех деталях, включая особую температурную динамику, характерны непря-

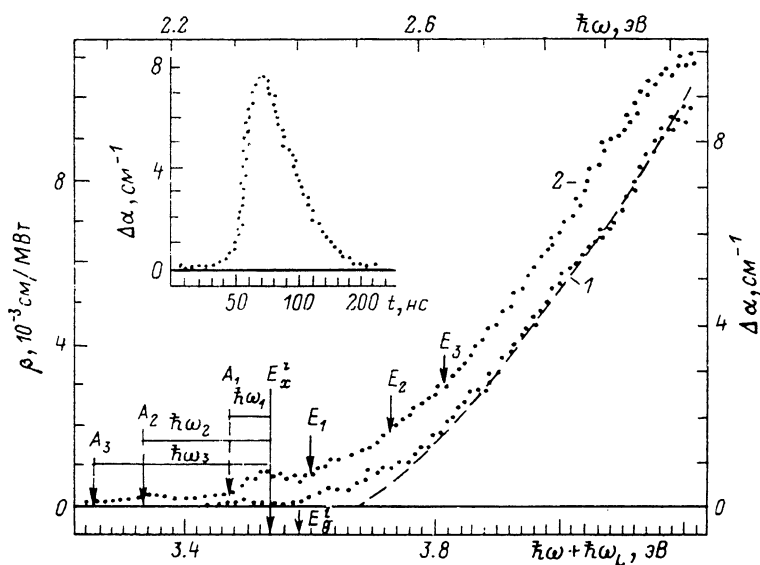


Рис. 1. Спектры двухфотонного поглощения кристаллов RbMoO_4 при 80 (1) и 300 К (2). Пунктир — спектральная зависимость разрешенного — разрешенного непрямого ДФП. На вставке — кинетика сигнала индуцированного поглощения.

мым разрешенным двухфотонным переходам с участием фононов в дискретные и континуальные экситонные состояния, формируемые кулоновским взаимодействием носителей из зон с экстремумами, разнесенными по импульсу в зоне Бриллюэна [10, 11]. На рис. 2 сплошными линиями представлено теоретическое моделирование спектров не прямых экситон-фононных переходов ДФП согласно [10]. Однако при этом дополнительно учитывался факт уменьшения вероятности не прямых переходов в состояния экситонов по отношению к переходам в состояния их континуума с ростом глубины межзонного заброса. Это связано с тем, что в условиях энергетического перекрытия непрямозонных экситонных и континуальных переходов должны иметь место эффекты квантовой интерференции этих переходов и сильное поперечное рассеяние экситонов в континуум. Расчеты не прямых переходов с учетом данных эффектов отсутствуют. Пороговая структура спектров на рис. 2 определяется ДФП с испусканием E_i и поглощением A_i фононов энергии $\hbar\omega_i$, причем A_i -пороги выявляются лишь с ростом температуры как следствие возрастания заселенности фононных мод [10]. Косые линии отражают температурный сдвиг энергии не прямой запрещенной зоны, откуда следует $E_g(80 \text{ К}) - E_g(300 \text{ К}) \approx 30 \text{ мэВ}$ и оценка отрицательного коэффициента температурного изменения E_g^z : $dE_g^z/dT \approx 1.3 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}$, типичная для кристаллов, что почти на порядок меньше полученного в [1, 2] из анализа однофотонного экспоненциального края Урбаха. Аномальные значения dE_g^z/dT для исследований типа [1, 2] при данной интерпретации легко объясня-

ются влиянием A_i фоновых крыльев непрямого межзонного поглощения, в то время как край Урбаха предполагает наличие прямого ОФП. В результате анализа спектров ДФП RbMoO_4 получены энергии фононов $\hbar\omega_i = 65, 180$ и 270 мэВ, непрямого экситонного состояния $E_2^i = 3.56$ (80 К), 3.53 (300 К) эВ, не прямой запрещенной зоны $E_g^i = 3.61$ (80 К) и 3.58 (300 К) эВ и энергии связи экситона $E_b^i = 50$ мэВ.

Согласно данным комбинационного рассеяния и ИК отражения [6], RbMoO_4 характерен сложный набор оптически активных фоновых ветвей с $\hbar\omega_i \leq 110$ мэВ. Полученные нами большие энергии фононов определяются коллективным участием нескольких более активных колебаний либо эти ветви выпадали из диапазона измерений [6].

Представленные экспериментальные результаты двухфотонной спектроскопии однозначно указывают на то, что край фундаментального по-

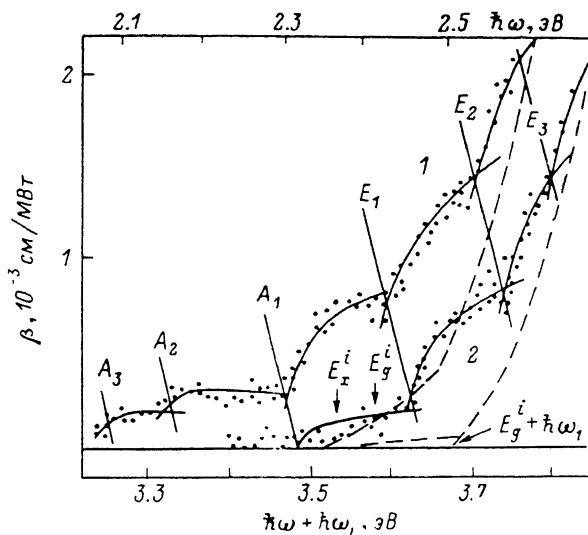


Рис. 2. Длинноволновая часть спектров двухфотонного поглощения в RbMoO_4 . Пунктир — вклад межзонных переходов в не прямое экситонное поглощение (сплошные линии).

глощения монокристаллов RbMoO_4 формируется непрямыми межзонными переходами с участием фононов. Прямых двухфотонных переходов и связанной с ними резонансной экситонной структуры не обнаружено вплоть до 4.4 эВ.

До сих пор факт спектрального наблюдения не прямых ДФП переходов был установлен лишь для группы сегнетоэлектриков [11, 12], для которых также характерно сильное электрон-фононное взаимодействие. Это связано с тем, что вероятность непрямого ДФП, являющегося трехквантовым когерентным процессом, существенно меньше вероятности прямых двухфотонных переходов; по-видимому, поэтому регистрация непрямого ДФП часто выпадает из реальных возможностей эксперимента. Представленные данные указывают на высокую эффективность электрон-фононного взаимодействия, приводящего к сильному не прямому межзонному поглощению в RbMoO_4 , сравнимому по эффективности с межзонным поглощением в прямозонных полупроводниках. Этот факт остается в силе и для однофотонных процессов, что, видимо, и вводит в заблуждение при интерпретации длинноволнового края межзонного поглощения [1, 2].

Список литературы

- [1] Van Loo W. // PSS (a). 1975. V. 27. N 2. P. 565—574.
- [2] Bernhardt Hj. // PSS (a). 1977. V. 40. N 1. P. 257—264.
- [3] Реут Е. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 8. С. 2514—2517.
- [4] Реут Е. // Изв. АН. СССР, сер. физ. 1985. Т. 49. № 10. С. 2032—2038.
- [5] Efendiev Sh. et al. // PSS (b). 1982. V. 110. N 1. P. K21—K26.

- [6] Efendiev Sh. et al. // PSS (b). 1984. V. 125. N 2. P. 467—475.
 [7] Kebabcioğlu R., Müller A. // Chem. Phys. Lett. 1971. V 8. P. 59—62.
 [8] Балтрамеюнас Р., Гаврюшин В., Казлаускас А., Кубертавичюс В., Рачюкайтис Г. Лазеры и оптическая нелинейность. Вильнюс, 1987. С. 144—154.
 [9] Балтрамеюнас Р., Вайткус Ю., Вишакас Ю., Кубертавичюс В., Рачюкайтис Г. // Изв. АН. СССР, сер. физ. 1982. Т. 46. № 8. С. 1422—1451.
 [10] Hassan A. // Nuovo Cimento. 1973. V. 13b. N 1. P. 19—23.
 [11] Шаблаев С., Данишевский А., Субашиев В. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 1. С. 179—186.
 [12] Шаблаев С., Субашиев В. // ЖЭТФ. 1986. Т. 91. № 4. С. 1436—1443.

Вильнюсский государственный
 университет им. В. Капсукаса
 Вильнюс
 Азербайджанский государственный
 университет им. С. М. Кирова
 Баку

Поступило в Редакцию
 18 января 1989 г.
 В окончательной редакции
 20 марта 1989 г.

УДК 537.312.62

Физика твердого тела, том 31, в. 8, 1989
 Solid State Physics, vol. 31, N 8, 1989

ФЛИККЕР-ШУМ В ГРАНУЛЯРНОМ КЕРАМИЧЕСКОМ СВЕРХПРОВОДНИКЕ $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$

А. М. Габович, В. А. Куликов, Л. В. Матвеец, Д. П. Моисеев,
 В. М. Постников

Поликристаллические оксидные сверхпроводники представляют собой неупорядоченную пористую среду, в которой в определенных областях изменения магнитного поля H и температуры T может быть реализовано состояние сверхпроводящего стекла [1], аналогичное спиновому стеклу.

Последнее в реальных экспериментах практически всегда является неравновесным из-за наличия бесконечного набора времен релаксации. В частности, в режиме измерения термоостаточной намагниченности M после короткого переходного интервала времени τ_0 наблюдается следующий закон релаксации этой величины [2, 3]:

$$M_{TRM}(t) = M_{TRM}^0 - s \ln(t/\tau_0), \quad (1)$$

где s — функция от T и начальной намагниченности M_{TRM}^0 . В сверхпроводящих стеклах — керамиках $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$, (РРВ), $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-y}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ и др. — термоостаточная намагниченность также релаксирует по закону (1) [4, 5].

Широкий спектр времен релаксации в системе должен приводить [2, 3] к появлению равновесного $1/f$ -шума, избыточного по отношению к тепловому (f -частота). Спектральная плотность фликкер-шума $S_M(f)$ и закон релаксации $M_{TRM}(t)$ (после выключения постоянного поля H) связаны между собой соотношением, являющимся следствием флуктуационно-диссипативной теоремы

$$\begin{aligned} S_M(f) &= -\frac{2}{\pi f} \int_0^{\infty} dt \sin(2\pi ft) \frac{d}{dt} \langle M(t) M(0) \rangle = \\ &= -\frac{2T}{\pi f H} \int_0^{\infty} dt \sin(2\pi ft) \frac{d}{dt} M_{TRM}(t), \end{aligned} \quad (2)$$

где $M(t)$ — флуктуационная намагниченность в равновесии в момент времени t ; $\langle \dots \rangle$ означает среднее по ансамблю; постоянная Больцмана $k_B=1$. Отсюда в интервале частот $\tau_m^{-1} \ll 2\pi f \ll \tau^{-1}$, где τ_m — максималь-