

УДК 71.35,71.55,78.50,78.55

КВАЗИРЕЗОНАНС В ГИДРОСТАТИЧЕСКИ СЖАТОМ КРИСТАЛЛЕ НАФТАЛИНА И ПЛОТНОСТЬ ЭКСИТОННЫХ СОСТОЯНИЙ

С. И. Гайдай, К. П. Мелетов

В гидростатически сжатом кристалле нафталина проведено экспериментальное исследование квазирезонанса уровней изотопических примесей, расположенных выше экситонной зоны. Получена зависимость энергии отщепления примесного уровня от протяженности экситонного спектра, позволяющая определить верхнюю границу экситонного спектра и форму высокочастотной области плотности экситонных состояний. Проведен расчет положения примесных уровней по теории квазирезонанса Рашбы и определена плотность экситонных состояний, наилучшим образом удовлетворяющая полученным экспериментальным данным.

Исследование квазирезонанса в гидростатически сжатых кристаллах нафталина показало эффективность этого метода для определения границ экситонного спектра и плотности экситонных состояний [1, 2]. Результаты для изотопических примесных уровней, расположенных ниже экситонного спектра, хорошо согласуются с данными по спектрам изотопно-примесных кристаллов (ИПК) [3] и описываются теорией квазирезонанса Рашбы [4]. Они позволяют определить нижнюю границу экситонного спектра и форму низкочастотной области плотности экситонных состояний. Что касается ее высокочастотной области, то значительные изменения ее формы практически не влияют на положение уровней этих примесей. В то же время экспериментальный метод определения плотности экситонных состояний по «зона-зонным» переходам [5], позволяющий с хорошей точностью определить низкочастотную область плотности при низких температурах, дает неточные результаты для высокочастотной области, определяемой при $T \approx 70$ К, когда значительную погрешность вносят межмолекулярные фононы. Ясность в этой ситуации могли бы внести эксперименты по исследованию квазирезонанса изотопических примесных уровней, расположенных выше экситонной зоны, положение которых чувствительно к форме высокочастотной области экситонной плотности. Однако такие экспериментальные данные по спектрам ИПК весьма ограничены [6] и, как будет показано далее, неточны.

В настоящей работе выполнены эксперименты по исследованию квазирезонанса изотопических примесных уровней, расположенных выше экситонной зоны кристалла нафталина. Эксперименты проводились на двух ИПК нафталина $C_{10}H_8$ с примесью нафталина $C_{10}D_8$ и $1,5 C_{10}H_2D_8$ в условиях гидростатического сжатия до 10 кбар. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о квазирезонансе и содержат информацию о верхней границе экситонного спектра и плотности состояний в высокочастотной области. С использованием этих данных в совокупности с полученными ранее данными для низкочастотных уровней проведен расчет и определена плотность состояний, наилучшим образом удовлетворяющая результатам измерений по «зона-зонным» переходам и по квазирезонансу уровней.

1. Экспериментальные результаты

Измерения проводились на монокристаллах нафталина, выращенных из газовой фазы в виде тонких пластин с развитой плоскостью (ab) толщиной 10—30 мкм.

Исходный препарат нафталина $C_{10}H_8$ марки ЧДА очищался зонной плавкой и в него вводилась примесь $C_{10}D_8$ или $1,5 C_{10}H_2D_6$, концентрация которой составляла 2÷6%. Гидростатическое сжатие кристаллов осуществлялось с помощью оптической камеры высокого давления с лейкосапфировыми наковальнями, позволяющей проводить измерения в поляризованном свете. Методика измерений оптических спектров при гидростатическом сжатии изложена в [1]. Все измерения проводились при $T=4.2$ К, относительное уширение полос, связанное с негидростатично-

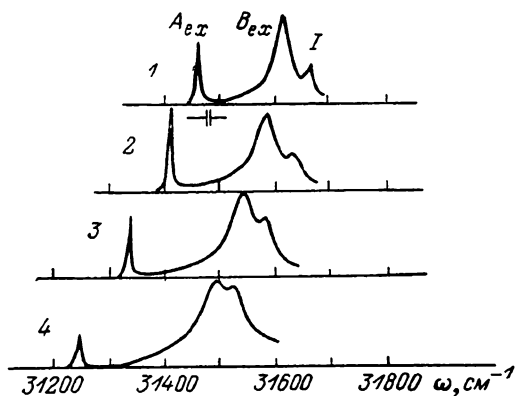


Рис. 1. Спектры поглощения ИКК 4% $C_{10}D_8$ 96% $C_{10}H_8$.

1 — свободный кристалл, 2 — 2.7 кбар, 3 — 6.3 кбар, 4 — 9.9 кбар; A_{ex} , B_{ex} , I — полосы А-экситона, В-экситона и примеси соответственно.

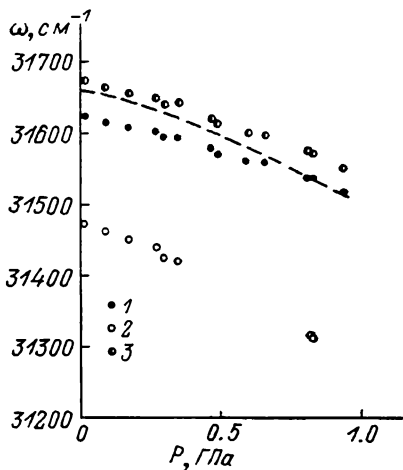


Рис. 2. Зависимость положения полос ИКК 4% $C_{10}D_8$ 96% $C_{10}H_8$ от давления.

1 — полоса В-экситона, 2 — полоса А-экситона, 3 — полоса примеси. Штрихи — положение примесного уровня в МОГ.

стью рабочей среды камеры, не превышало 3%, а степень деполяризации составляла примерно 3%.

Как известно, давидовский дублет экситонных полос кристалла нафталина состоит из резко поляризованных полос А- и В-экситона, отвечающих соответственно дну и примерно потолку экситонной зоны. Поляризацонное отношение $P_{B/A} \approx 150$, причем в поляризации $\perp b$ (моноклиной оси кристалла) наблюдается слабая полоса А-экситона (сила осциллятора $f \approx 2 \cdot 10^{-5}$) и частично деполяризованная ($\sim 3\%$) полоса А-экситона. В поляризации $\parallel b$ наблюдается сильная полоса В-экситона ($f \approx 4 \cdot 10^{-3}$), для разрешения которой необходимы кристаллы толщиной менее 1 мкм [7]. Расположенная выше полосы В-экситона примесная полоса резко поляризована $\parallel b$ и с учетом квазирезонанса поляризацонное отношение $P_{B/A}$ составляет примерно $2 \cdot 10^3$. Это означает, что примесная полоса должна быть хорошо разрешена в поляризации $\parallel b$, однако трудности работы с тонкими кристаллами при гидростатическом сжатии не позволяют провести такие измерения. По этой причине измерения проводились в промежуточной поляризации, когда свет был поляризован $\parallel a$, а плоскость распространения составляла угол от 80° до 60° с (a, b) плоскостью кристалла. В этой поляризации полоса примеси усиливается и отчетливо выделяется на высокочастотном крае широкой полосы В-экситона.

На рис. 1 изображены экспериментальные спектры поглощения ИКК 4% $C_{10}D_8$ 96% $C_{10}H_8$ для свободного кристалла (I) и при давлении 2.7, 6.3, 9.9 кбар (2, 3, 4 соответственно). Спектр свободного кристалла состоит из узкой полосы А-экситона (полуширина $2\Gamma \sim 4$ см $^{-1}$, $\omega = 31475$ см $^{-1}$,

фактор-группа C_{2h} , представление A_u), широкой полосы B -экситона ($2\Gamma \approx 30 \text{ см}^{-1}$ [8], $\omega = 31\,625 \text{ см}^{-1}$, представление B_u) и полосы примеси I ($\omega_{00} = 31\,677 \text{ см}^{-1}$, $2\Gamma \sim 10 \text{ см}^{-1}$). Соотношение интенсивностей полос A - и B -экситона определяется углом между плоскостью (а, б) кристалла и плоскостью распространения света, различным при разных давлениях. С увеличением давления все полосы смещаются в красную сторону спектра, давидовское расщепление экситонных полос растет, а расстояние между полосой примеси и B -экситона уменьшается. Эту величину по аналогии с низкочастотными примесями, расположенными под экситонной зоной кристалла, будем называть энергией связи экситона на примеси ϵ . Вместе с нею из спектра поглощения определяется протяженность экситонного спектра $2m$, примерно равная давидовскому расщеплению экситонных полос. В модели ориентированного газа (МОГ), не учитывающей квазирезонансного взаимодействия, величина ϵ связана с параметрами экситонной зоны соотношением $\epsilon + m = \Delta$, где Δ — изотопический сдвиг между электронными уровнями молекул кристалла и примеси. Это соотношение для МОГ справедливо и в кристаллах под давлением [2], поскольку при этом уровень, отвечающий середине экситонной зоны (так называемый молекулярный терм), должен смещаться параллельно уровню изотопической примеси. Квазирезонанс приводит к характерному «отталкиванию» уровня примесного экситона от края непрерывного спектра, наблюдавшемуся ранее для низкочастотных примесей. На рис. 2 изображена зависимость положения уровней A - и B -экситона и примеси от давления, а штриховой линией — ожидаемое положение уровня примесного экситона в МОГ. Из рисунка видно, что уже при давлении 8 кбар уровень примесного экситона должен поглощаться непрерывным спектром, однако реально он существует и при более высоких давлениях.

Следует отметить, что результаты для кристалла с концентрацией примеси $\sim 4\%$ воспроизводятся для кристаллов с меньшей концентрацией примеси. В случае большей концентрации ($\sim 6\%$) они воспроизводятся до давления ~ 4 кбар, а затем наблюдается более сильное «отталкивание» уровня. Вместе с этим наблюдается характерное изменение формы полосы A -экситона — она становится дублетной, причем расстояние между линиями дублета зависит от величины критического давления (концентрации примеси), при котором возникает отклонение от характерной зависимости. Такое поведение наблюдается и для кристалла с концентрацией примеси $\sim 4\%$ при давлении ~ 11 кбар и в других исследованных в работе ИПК с различной концентрацией примеси. Оно, возможно, связано с тем, что при критическом давлении начинается перекрытие волновых функций примесных экситонов, увеличивающихся в условиях квазирезонанса, и возникает непрямоe взаимодействие в системе примесных экситонов. Такое явление наблюдалось ранее для системы магнитных примесей в магнито-смешанных кристаллах и получило теоретическое объяснение в [9, 10]. В данной работе результаты для давлений больше критических рассматриваться не будут, поскольку анализ результатов будет основываться на теории квазирезонанса Рашбы, рассматривающей приближение одиночных не взаимодействующих между собой примесных центров.

Аналогичные результаты были получены и для примесного кристалла $1.9\% \text{ } ^1_5\text{C}_{10}\text{H}_2\text{D}_8$, $98.1\% \text{ } ^1_5\text{C}_{10}\text{H}_8$, у которого при нормальном давлении примесный уровень расположен ближе к полосе B -экситона. На этом ИПК при давлении ~ 10 кбар удалось получить минимальное значение энергии связи экситона ϵ . Полученные результаты совпадают в пределах экспериментальной погрешности с данными для ИПК, $4\% \text{ } ^1_5\text{C}_{10}\text{D}_8$, $96\% \text{ } ^1_5\text{C}_{10}\text{H}_8$ в перекрывающейся области значений.

Результаты измерений спектров поглощения дают экспериментальную зависимость энергии связи экситона ϵ от протяженности экситонного спектра $2m$, позволяющую в совокупности с полученными ранее данными для низкочастотных примесей определить границы экситонного спектра и

форму плотности экситонных состояний кристалла. Анализ этой зависимости на основе теории Рашбы для квазирезонанса и определение плотности состояний будут проведены в следующем разделе.

2. Обсуждение результатов

Анализ экспериментальных результатов будет основываться на теории поглощения света локальными центрами, развитой Рашбой для изотопической примеси, когда отдельные примесные центры являются изолированными и не взаимодействуют друг с другом [4, 7]. Основой этой теории является теория вырожденных возмущений, развитая применительно к физике твердого тела первоначально Лифшицем [11], а затем Костером и Слэтером [12]. В теории Рашбы положение уровня изотопической примеси ϵ находится из уравнения

$$\Delta G(\epsilon) = 1, \quad (1)$$

здесь Δ — изотопический сдвиг, $G(\nu) = \int_0^{2m} \frac{g(\omega)}{\nu - \omega} d\omega$ — функция Грина чистого кристалла, а интегрирование ведется по области $(0; 2m)$, где $g(\omega) \neq 0$. Корень уравнения (1), дающий положение примесного уровня, находится вне экситонного спектра, где $g(\omega) = 0$. Если принять за начало отсчета энергии дно экситонной зоны кристалла, то низкочастотным примесям отвечают отрицательные значения Δ , $G(\epsilon)$ и ϵ , а высокочастотным — положительные.

Воспользовавшись уравнением (1) и экспериментальной плотностью состояний, определенной по «зона-зонным» переходам [5], или комбинационной плотностью [13], можно рассчитать положение уровней низкочастотных и высокочастотных примесей и провести сравнение с полученными здесь и в [2] экспериментальными результатами. Для этого необходимо знать, как изменяется плотность состояний при гидростатическом сжатии. Воспользуемся приближением, согласно которому плотность состояний пропорционально меняет свою форму, расширяясь в масштабе энергий [1, 2]. Коэффициент пропорциональности определяется по спектрам поглощения и равен отношению давидовского расщепления экситонных полос в сжатом кристалле к соответствующей величине для свободного кристалла $K = D_p/D_0$. В этом приближении экспериментальные результаты при гидростатическом сжатии легко пересчитываются к нормальному давлению, где значениям ϵ и Δ соответствуют значения $\epsilon' = \epsilon/K$ и $\Delta' = \Delta/K$. Оно удовлетворительно описывает данные по низкочастотным примесям, для которых пересчитанные таким образом результаты совпадают в пределах экспериментальной погрешности с данными по спектрам ИПК [2]. Это, в частности, означает, что отклонения реальной плотности состояний от ожидаемой при пропорциональном изменении мало влияют на рассчитываемую зависимость положения примесных полос.

Пересчитанные к нормальному давлению результаты для высокочастотных примесей приведены на рис. 3, на котором изображена зависимость значений функции Грина $G(\epsilon) = 1/\Delta'$ от энергии связи экситона ϵ . Темными прямоугольниками на рисунке отмечены данные для кристалла 4 % $C_{10}D_8$ 96 % $C_{10}H_8$, темными кружками — 1.9 % $1,5 C_{10}H_2D_6$ 98.1 % $C_{10}H_8$. Сплошной линией изображена расчетная зависимость с использованием плотности состояний [13], а штриховой — эта же зависимость для плотности состояний [5], определенной по «зона-зонным» переходам. На вставке рис. 3 изображены соответствующими линиями используемые плотности экситонных состояний. При обработке экспериментальных результатов использовались значения Δ , равные 115 и 76 см^{-1} для ИПК $C_{10}D_8$ в $C_{10}H_8$ и $1,5 C_{10}H_2D_6$ в $C_{10}H_8$ соответственно [3]. Светлыми кружками на рисунке изображены данные работы [6] для двух ИПК при нормальном давлении. Обращает на себя внимание значительное различие наших результатов

с данными [6], связанное, по-видимому, с превышением критической для непрямого взаимодействия концентрации примеси, составлявшей в [6] $\sim 10\%$.

Расчетные зависимости с плотностями [5, 13] сильно отличаются друг от друга, так же как и соответствующие плотности. Как видно из рисунка, плотность состояний [5] в высокочастотной области имеет «хвост», захватывающий область выше максимума полосы B -экситона. Хотя экспериментальная погрешность метода «зона-зонных» переходов в этой области велика и приближается к измеряемой величине, существование «хвоста» может быть обусловлено экситонными или экситон-фононными состояниями выше максимума широкой полосы B -экситона. Определенный вклад сюда могут вносить и светоэкситонные состояния, однако оценка продольно-поперечного расщепления для кристалла нафталина дает ве-

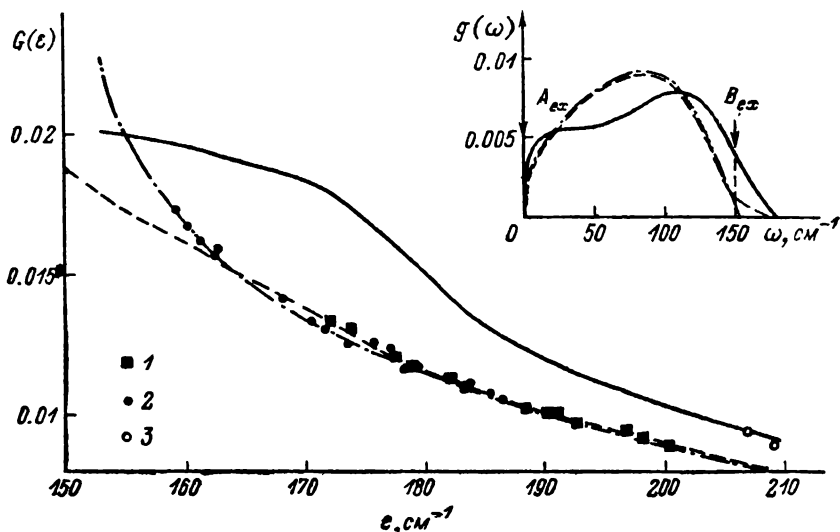


Рис. 3. Зависимость $G(\epsilon)$ для высокочастотных примесей.

1 — 4 % $C_{10}D_8$, 96 % $C_{10}H_8$; 2 — 1.9 % $C_{10}H_7D$, 98.1 % $C_{10}H_8$; 3 — данные [6]. Сплошная линия, штриховая и штрихпунктирная — расчет с использованием $g(\omega)$ [13], [5] и настоящей работы. На вставке — соответствующие плотности состояний.

личину $\epsilon_{1z} \approx 4 \text{ см}^{-1}$, ограничивающую область этих состояний [7, 14, 15]. Эти обстоятельства дают основания для реконструкции плотности состояний [5], которую можно осуществить с помощью данных по положению уровней изотопических примесей. Такая реконструкция была проведена в [13], где наряду с данными по положению уровней изотопических примесей учитывалась также и форма полос двухчастичного поглощения. В результате была получена плотность состояний [13], у которой хвост имеет значительно большую амплитуду и протяженность.

Экспериментальные результаты настоящей работы хорошо описываются плотностью состояний [5] во всей области значений, за исключением непосредственно примыкающей к полосе B -экситона. В то же время плотность [13] дает сильно отличающуюся от экспериментальной расчетную зависимость. Что касается экспериментальных результатов по положению уровней низкочастотных примесей [2], то они удовлетворительно описываются расчетными зависимостями с использованием обеих плотностей, а различие между ними примерно равно экспериментальной погрешности. Эти результаты приведены на рис. 4, на котором точками 1 изображены данные для ИПК 0.1 % $C_{10}H_8$ в 99.9 % $C_{10}D_8$, точками 2 — для 0.4 % $C_{10}H_8$, 97.6 % $C_{10}H_7D$, а сплошной и штриховой линиями — зависимости для плотностей [13] и [5] соответственно. Совокупность экспериментальных результатов показывает, что реконструированная на основании данных [6] плотность состояний [13] не описывает эксперимент и является ошибочной. Следует отметить также, что увязываемое с формой полосы

двухчастичного поглощения сильное изменение плотности состояний [13] представляется необоснованным, поскольку невозможно с необходимой точностью выделить эту полосу из виброн-фононной полосы поглощения.

Полученные в [2] и настоящей работе экспериментальные зависимости положения уровней изотопических примесей довольно хорошо описываются плотностью состояний [5]. Исключение составляет область вблизи полосы *B*-экситона, где расположена основная часть «хвоста» плотности. Эти экспериментальные результаты могут служить основой для поиска оптимальной плотности состояний, хотя они недостаточны для решения обратной задачи и нахождения функции $g(\omega)$. Задачу можно решить эмпирическим подбором плотности, причем результаты [13] однозначно указывают путь — уменьшение амплитуды и протяженности «хвоста». В результате такого подбора была найдена плотность состояний, изобра-

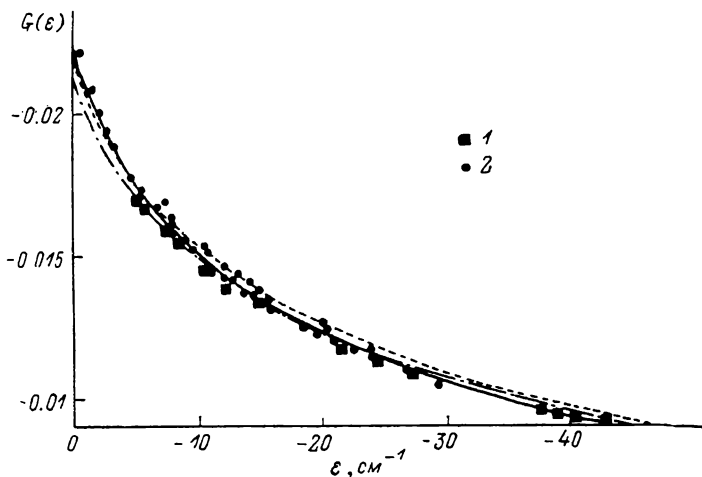


Рис. 4. Зависимость $G(\epsilon)$ для низкочастотных примесей.

1 — 0.1 % $C_{10}H_8$, 99.9 % $C_{10}D_8$; 2 — 0.4 % $C_{10}H_8$, 99.6 % $C_{10}H_2D_8$. Сплошная линия, штриховая и штрихпунктирная — расчет с использованием $g(\omega)$ [13], [15] и настоящей работы соответственно.

женная на вставке рис. 3 штрихпунктирной линией, которой обозначены также результаты расчета положения примесных уровней с ее использованием. Эта плотность состояний близка к [5] и отличается от нее отсутствием «хвоста», а ее высокочастотная граница расположена примерно на 3 см^{-1} выше максимума полосы *B*-экситона. Как видно из рис. 3, расчетная зависимость с использованием этой плотности хорошо описывает экспериментальные результаты для высокочастотных примесей во всей области значений. Что касается низкочастотных примесей (рис. 4), то и здесь расчетная зависимость достаточно хорошо описывает экспериментальные результаты.

Следует отметить, что попытки более точного определения плотности состояний этим методом не имеют особого смысла, поскольку уравнение (1) для определения положения примесного уровня не учитывает экситон-фононное взаимодействие и является приближенным. Как было показано в [16], его учет приводит к усложнению уравнения, перенормировке плотности состояний и изменению величины изотопического сдвига Δ . Учитывая сложность численного расчета и отсутствие количественных данных о константах экситон-фононного взаимодействия, можно понять его трудности. Хотя экситон-фононное взаимодействие в кристалле нафталина считается слабым и им во многих случаях пренебрегают [17], его вклад может оказаться существенным и изменить расчетную зависимость. Это обстоятельство ограничивает точность определения плотности состояний по формулам, не учитывающим экситон-фононное взаимодействие, и мы остановились на минимальном изменении плотности состояний [5] в высокочастотной области, где точность метода «зона-зонных» переходов и достоверность определения плотности состояний малы.

Таким образом, результаты измерения положения уровней изотопических примесей в гидростатически сжатых ИПК нафталина позволяют сделать выбор плотности экситонных состояний, наилучшим образом удовлетворяющей основным и наиболее точным экспериментальным данным: форме полос излучения и поглощения «зона-зонных» переходов [5], положению полос низкочастотных [1-3] и высокочастотных изотопических примесей.

В заключение авторы выражают благодарность Э. И. Рашбе за полезные обсуждения.

Л и т е р а т у р а

- [1] Мелетов К. П., Шапов М. Ф. ЖЭТФ, 1985, т. 89, № 12, с. 2133—2141.
- [2] Gaidai S. I., Meletov K. P., Shchanov M. F. Phys. St. Sol. (b), 1987, vol. 141, N 2, p. 160—170.
- [3] Ochs F. W., Prasad P. N., Kopelman R. Chem. Phys., 1987, vol. 6, N 2, p. 253—264.
- [4] Рашба Э. И. ЖОС, 1957, т. 2, № 6, с. 568—577; ФТТ, 1962, т. 4, № 11, с. 3301—3320.
- [5] Colson S. D., Hanson D. M., Kopelman R., Robinson G. W. J. Chem. Phys., 1968, vol. 48, N 3, p. 2215—2231.
- [6] Шека Е. Ф., Теренецкая И. П. ФТТ, 1970, т. 12, № 3, с. 720—727.
- [7] Броуде В. Л., Рашба Э. И., Шека Е. Ф. Спектроскопия молекулярных экситонов. М.: Энергоиздат, 1981. 247 с.
- [8] Sheka E. F., Terenetskay I. P. Chem. Phys., 1975, vol. 8, N 1, p. 99—111.
- [9] Ivanov M. A., Pogorelov Yu. G., Loktev V. M., Kocharyan K. N., Prokhorov A. S., Rudashevsky E. G. Sol. St. Commun., 1980, vol. 33, N 6, p. 623—626.
- [10] Иванов М. А., Локтев В. М., Погорелов Ю. Г. ФНТ, 1981, т. 7, № 11, с. 1401—1415.
- [11] Лифшиц И. М. ЖЭТФ, 1947, т. 17, № 11, с. 1017—1025, 1076—1089.
- [12] Koster G. F., Slater I. C. Phys. Rev., 1954, vol. 95, N 5, p. 1167—1176.
- [13] Рабинькина И. В., Рашба Э. И., Шека Е. Ф. ФТТ, 1970, т. 12, № 12, с. 3569—3578.
- [14] Stevenson S. H., Small G. J. Chem. Phys. Lett., 1983, vol. 95, N 1, p. 18—20.
- [15] Прихотько А. Ф., Соскин М. С. ЖОС, 1962, т. 13, № 5, с. 522—531.
- [16] Зимин А. Б., Рашба Э. И. ФТТ, 1974, т. 16, № 3, с. 856—866.
- [17] Meletov K. P., Sheka E. F. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1977, vol. 43, N 1, p. 203—222.

Институт физики твердого тела АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
4 сентября 1987 г.