

Аналогичный эффект, по-видимому, может проявляться также и на других суперионных проводниках.

Выражаем глубокую благодарность Н.Н. Филипович за помощь в работе, В.Ф. Банкиной – за выращенные и предоставленные для измерений кристаллы.

### Л и т е р а т у р а

- [1] А б р и к о с о в Н.Х., Б а н к и н а В.Ф., К о р ж у е в М.А., Д е м е н с к и й Г.К., Т е п л о в О.А. – ФТТ, 1983, т. 25, № 10, с. 2911-2916.
- [2] Г о р б а ч е в В.В. Полупроводниковые соединения  $A_2^I B^{\sqrt{V}}$ . М.: Металлургия, 1980. 132 с.
- [3] К р а г е л ь с к и й И.В. Трение и износ. М.: Машинно-строение, 1968. 480 с.
- [4] С и р о т а Н.Н., К о р ж у е в М.А., Л о б з о в М.А., А б р и к о с о в Н.Х., Б а н к и н а В.Ф. – ДАН СССР, 1985, т. 281, № 1, с. 75-77.
- [5] А б р и к о с о в Н.Х., К о р ж у е в М.А., Б а н к и н а В.Ф., К у з н е ц о в а И.В. – ЖТФ, 1987, т. 57, № 7, с. 1406-1409.

Институт металлургии им. А.А.Байкова      Поступило в Редакцию  
АН СССР, Москва                                      10 августа 1987 г.

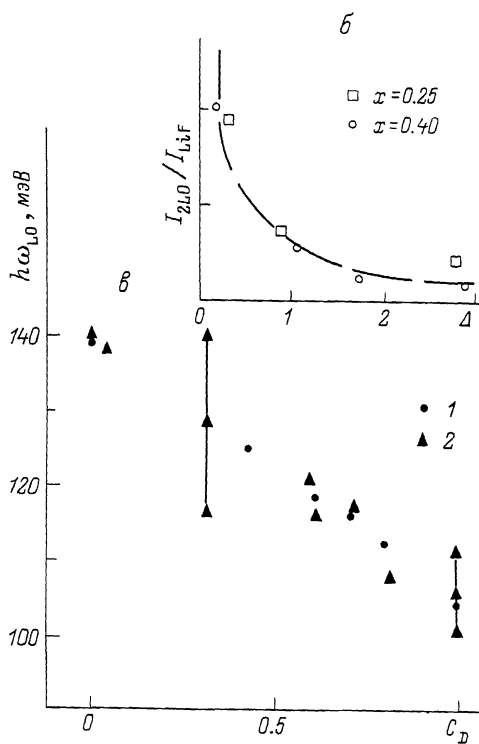
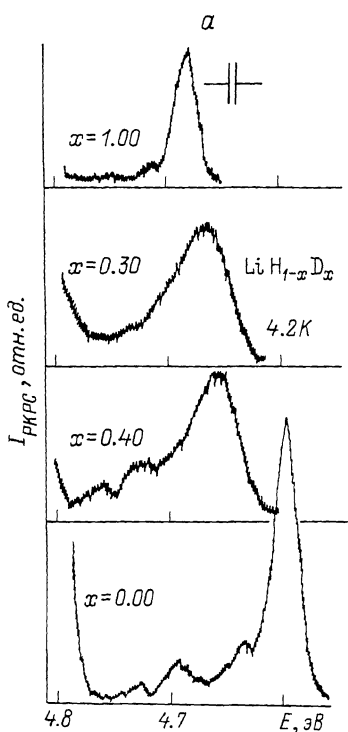
Письма в ЖТФ, том 14, вып. 4

26 февраля 1988 г.

### ДЛИННОВОЛНОВЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ КОЛЕБАНИЯ В КРИСТАЛЛАХ $LiH_{1-x}D_x$

В.Г. П л е х а н о в

Максимально возможное различие масс изотопов водорода (дейтерия и трития) при практически неизменных силовых постоянных в кристаллах  $LiH_{1-x}D_x$  (наряду с простотой кристаллической (NaCl-тип) структуры) давно выдвинуло эти простейшие системы с двумя  $s$ -электронами в разряд модельных кристаллов. Особенно это заметно при расчете динамики решетки из первых принципов. Благодаря работам по инфракрасному (ИК) поглощению [1] и отражению [2], рассеянию света [3, 4] и тепловых нейтронов [5, 6], динамика чистых кристаллов  $LiH$  ( $LiD$ ) достаточно полно исследована. Согласно результатам этих работ, спектральное распределение фононов в  $LiH$  и  $LiD$  оказывается практически одинаковым в области акустических ( $\approx 450 \text{ см}^{-1}$ ) колебаний. В области оптических колебаний частоты фононов в  $LiH$  приблизительно в  $\sqrt{2}$  больше, чем в  $LiD$  и, кроме того, в  $LiH$  имеется щель ( $580-610 \text{ см}^{-1}$ ) запрещенных частот между акустическими и оптиче-



а – пример спектров резонансного комбинационного рассеяния света кристаллов  $\text{LiH}_{1-x}\text{D}_x$  с чистой поверхностью при разных значениях  $x$ . Интенсивности  $2\text{LO}$ -линий различны для разных концентраций изотопов и между собой не сравнимы; б – возрастание нормированной интенсивности линии  $2\text{LO}$ -рассеяния при подходе «снизу» к резонансу с основным состоянием экситона; в – зависимость положения максимума линии второго порядка в спектрах рассеяния (1) и люминесценции (2). Для сравнения указано значение полуширины  $2\text{LO}$ -линии в спектре люминесценции чистого кристалла ( $\text{LiD}$ ) и твердого раствора.

кими колебаниями. В противоположность чистым кристаллам данные о фоновых состояниях смешанных кристаллов весьма скудны, поскольку имеется только одна посвященная ИК-поглощению работа [7], выполненная более двадцати лет назад на тонких пленках этих чрезвычайно гигроскопических материалов. Теоретический анализ этих результатов проводится также в [8].

Настоящая работа является первым экспериментальным исследованием зависимости энергии  $1\text{Q}$ -фононов от состава изотопов в кристаллах  $\text{LiH}_{1-x}\text{D}_x$ . Для решения поставленной задачи использовался широко распространенный и хорошо зарекомендовавший себя

в последние годы метод многофононного рассеяния света при возбуждении кристаллов в области их собственного поглощения. Большая чувствительность экспериментальной установки [9], а также близость резонанса с основным состоянием экситона (для  $LiH \rightarrow E_M^{1S} = 4.950$  эВ при 4.2 К [10]) позволили уверенно измерять спектры рассеянного света в ультрафиолетовой части спектра при ламповом возбуждении. Объектами исследования служили кристаллы твердых растворов  $LiH_{1-x}D_x$ , которые, как и чистые кристаллы  $LiH$  ( $LiD$ ) [9], были выращены из расплава модифицированным методом Бриджмена-Стокбаргера [11, 12]. Рентгенографические исследования показывают, что смешанные кристаллы  $LiH_{1-x}D_x$  образуют непрерывный ряд твердого раствора [13] и ведут себя подобно виртуальному кристаллу с изменяющейся постоянной решетки, подчиняющейся закону Вегарда. Помимо химического и масс-спектрометрического определения концентрации изотопов в твердом растворе [11] состав кристаллов также контролировался по положению бесфононной линии люминесценции свободных экситонов [14]. Приведенные в работе спектры резонансного комбинационного рассеяния света (РКРС) измерены от чистой поверхности, полученной путем скола объемных кристаллов непосредственно в жидком гелии [9].

Типичные спектры РКРС кристаллов твердых растворов  $LiH_{1-x}D_x$  при возбуждении линией с  $\lambda = 2537 \text{ \AA}$  ( $\approx 4.886$  эВ) для четырех концентраций представлены на рисунке (а). Как и в чистых кристаллах [9], максимальной интенсивностью обладает  $2\ell_0$ -линия рассеяния, частота которой непрерывным образом меняется с изменением концентрации изотопов. Зависимость интенсивности РКРС второго порядка от частоты возбуждающего света ( $\Delta = E_M^{1S} - E_{0035}$ ) /  $\hbar\omega_{\ell_0}$ , где  $E_{0035}$  и  $\hbar\omega_{\ell_0}$  — энергии возбуждающих фотонов и продольных оптических фононов, показана на рисунке (б). Для проверки закона  $\sim \omega^4$  применялась пластинка  $LiF$ , дисперсия показателя преломления которого в области 4–6 эВ мала [9]. Приведенная на рисунке (б) интенсивность второго порядка нормирована на интенсивность рассеянного света от пластинки  $LiF$ , которая измерялась на частоте  $2\ell_0$ -фонона. Изменение энергии возбуждающих квантов света в интервале  $0.25 \leq \Delta \leq 3$  приводит к возрастанию  $I_{2\ell_0} / I_{LiF}$  в зависимости от концентрации изотопов в 10–20 раз. Приведенные результаты свидетельствуют в пользу того, что, как и в чистых кристаллах [15, 9], промежуточными состояниями в процессе рассеяния, по-видимому, являются состояния свободных экситонов.

Плавное и непрерывное изменение энергии  $\ell_0$ -фононов при больших концентрациях изотопов (см. рисунок, в)<sup>1</sup> однозначно ука-

<sup>1</sup>Здесь же для полноты картины приведены значения энергии фононов смешанных кристаллов, найденные ранее [14] по спектрам люминесценции свободных экситонов.

зывает на одномодовый<sup>2</sup> характер, что согласуется с эмпирическим правилом работы [16], а также с результатами работы [8], но находится в резком противоречии с результатами работы [7]. В последней работе было показано, что с увеличением концентрации дейтерия в  $LiH$  частота ИК-активного фонона вначале меняется слабо, но в области  $C_D \approx 5\%$  резко падает до значения, характерного для  $LiD$ , и с дальнейшим ростом  $C_D$  практически постоянна. Такое поведение частоты шелевой моды не нашло удовлетворительного объяснения, несмотря на целый ряд попыток (см., например, [8] и ссылки там). Наблюдаемая одномодовость при малых концентрациях  $H$  и  $D$  в спектрах РКРС (см. рисунок) и поглощения [7], по-видимому, случайна и вызвана большой шириной полос, которая маскирует проявление шелевой и локальных мод. Связано ли это в случае спектров РКРС с актуальностью короткодействующего потенциала, обусловленного случайным распределением ионов в твердом растворе [17], или же вызвано участием в процессе рассеяния фононов с квазиимпульсом, отличным от нуля [18], сейчас не ясно; ответы на эти вопросы требуют дополнительного исследования.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты позволяют сделать два основных вывода: 1) как и в чистых кристаллах, в твердых растворах  $LiH_{1-x}D_x$  предпочтительным является фрелиховский механизм внутризонного рассеяния свободных экситонов на  $LO$ -фононах; 2) плавное и непрерывное изменение энергии  $LO$ -фононов в области больших концентраций изотопов в твердом растворе  $LiH_{1-x}D_x$  свидетельствует об одномодовом характере длинноволновых оптических колебаний.

Искренне благодарю Т.А. Бетенекову, Ф.Ф. Гаврилова, В.А. Пустоварова за использованные кристаллы, А.В. Емельяненко – за помощь в экспериментах на начальном периоде работы.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] M o n t g o m e r y D.J. and Y e u n g K.F. – J. Chem. Phys., 1962, v. 37, N 5, p. 1056–1061.
- [2] B r o d s k y M.N. and B u r s t e i n E.B. – J. Phys. Chem. Solids., 1967, v. 28, N 6, p. 1655–1668.
- [3] J a s w a l S.S., W o l f r a m G. and S h a r m a T.P. – J. Phys. Chem. Solids., 1974, v. 35, N 4, p. 571–579.
- [4] L a p l a z e D. – Phys. Stat. Solidi., 1979, v. 91(b), N 1, p. 59–69.

---

<sup>2</sup> Аналогичный тип перестройки наблюдается и для электронных возбуждений [10].

- [5] Z e m l i a n o v M.G. and S h i t i k o v Iu.L. In: Inelastic Scattering of Neutrons, v. 11, Viena. 1965, p. 431-439.
- [6] V e r b l e J.L., W a r r e n J.L. and Y a r n e l l J.L. - Phys. Rev., 1968, v. 168, N 3, p. 980-989.
- [7] M o n t g o m e r y D.J., H a r d y J.R. - J. Phys. Chem. Solids., 1963, Suppl. 1, p. 491-495.
- [8] J a s w a l S.S. and H a r d y J.R. - Phys. Rev., 1968, v. 171, N 3, p. 1090-1095.
- [9] P l e k h a n o v V.G. and A l t u k h o v V.I. - J. Raman Spectrosc., 1985, v. 16, N 6, p. 358-365.
- [10] К л о ч и х и н А.А., П л е х а н о в В.Г. - ФТТ, 1980, т. 22, № 2, с. 585-588.
- [11] Б е т е н е к о в а Т.А. Автореф. канд. дис. Свердловск, УПИ, 1977.
- [12] Т y u t y u n n i k O.I., Т y u t y u n n i k V.I., S h u l g i n B.V., О p a r i n D.V., P i l i p e n k o G.I. and G a v r i l o v F.F. - J. Cryst. Growth., 1984, v. 68, N 3, p. 741-746.
- [13] Z i m m e r m a n n W.B. - Phys. Rev., 1972, v. B5, N 12, p. 4704-4707.
- [14] P l e k h a n o v V.G., A l t u k h o v V.I. Proc. Int. Conf. Lasers'82, STS Press, USA, 1983, p. 292-299.
- [15] К л о ч и х и н А.А., П е р м о г о р о в С.А., Р е з н и ц к и й А.Н. - ЖТФ, 1976, т. 71, № 6, с. 2230-2247.
- [16] C h a n g I.F. and M i t r a S.S. - Adv. Phys., 1971, v. 20, N 85, p. 359-404.
- [17] P o l l a k F.H. and T z u R. - Proc. SPIE, 1984, v. 452, p. 26-34.
- [18] К л о ч и х и н А.А., Р а з б и р и н Б.С., М и х а й л о в Г.В. - Письма в ЖЭТФ, 1973, т. 17, № 9, с. 456-460.

Поступило в Редакцию  
23 ноября 1987 г.

Письма в ЖТФ, том 14, вып. 4

26 февраля 1988 г.

### ЭЛЕКТРОРЕНТГЕНОВСКИЙ ЭФФЕКТ В КРИСТАЛЛЕ ДИГИДРОФОСФАТА КАЛИЯ

В.Н. Т р у ш и н, Е.В. Ч у п р у н о в,  
А.Ф. Х о х л о в

Экспериментально обнаружено сильное изменение интегральной интенсивности дифракционных рентгеновских максимумов кристалла  $KH_2PO_4$  под действием внешнего электрического поля (электро-рентгеновский эффект).