

СРАВНЕНИЕ ИЗОТОПИЧЕСКИХ, БАРИЧЕСКИХ И ТЕМПЕРАТУРНЫХ СДВИГОВ В ЭКСИТОННЫХ СПЕКТРАХ КРИСТАЛЛОВ LiH И LiD

А.И.Лайсаар, С.О.Чолах¹⁾, В.А.Пустоваров¹⁾,
А.И.Нийлиск, А.Ф.Эллервез, А.Н.Полиенко¹⁾, В.С.Шербаков

Впервые экспериментально установлено, что изотопические и температурные сдвиги экситонных уровней в кристаллах LiH и LiD определяются не изменением параметра кристаллической решетки, а обусловлены в основном экситон-фононным взаимодействием.

Гидрид лития является интересным и многообещающим материалом как с научной, так и прикладной точек зрения¹. В частности, он представляет собой систему, где могут наблюдаться наибольшие мыслимые изотопические эффекты при замещении водорода его изотопами дейтерием и тритием.

LiH имеет решетку типа NaCl и построен из ионов Li⁺ и H⁻ с одинаковой электронной конфигурацией 1S². Вблизи края собственного поглощения LiH и LiD, связанного с прямыми межзонными переходами X₁ → X₄', при T < 100 К в спектрах отражения наблюдаются линии E₁ и E₂, которые приписывают первым членам экситонной серии¹. При переходе от LiH к LiD эти линии испытывают огромный коротковолновый изотопический сдвиг ~ 95 и ~ 100 мэВ для E₁ и E₂, соответственно. Возникает вопрос, с чем связаны столь большие изотопические эффекты: с уменьшением параметра решетки кристалла или с изменением экситон-фононного взаимодействия. Непосредственный ответ на этот вопрос могут дать опыты по всестороннему сжатию, с помощью которого в чистом виде можно изменять межатомные расстояния в кристалле. В настоящей работе исследовано влияние давления до 13 кбар при 77 К на линии E₁ и E₂ в спектрах отражения кристаллов LiH и LiD.

Монокристаллы LiH и LiD, выращенные из расплава методом Стокбаргера, подвергались длительному отжигу в атмосфере H₂ или D₂. Чтобы избежать окисления поверхности, операции по сколу кристаллов и загрузке их в камеру высокого давления выполнялись в атмосфере сухого аргона. Кристаллы сжимались с помощью установки высокого давления², состоящей из гелиевого компрессора на 15 кбар, оптической камеры с двумя окнами из лейкосапфира и азотного криостата. Измерялись спектры двухкратного отражения света под углом 45° от двух свежевыколотых кристаллов, установленных в специальном держателе. Использовались дейтериевая лампа ЛД (Д), дифракционный монохроматор МДР-23 (дисперсия 13 Å/мм) и ФЭУ-106 с системой счета фотонов.

На рис. 1 представлены спектры отражения LiH и LiD при различных давлениях, а на рис. 2 показана зависимость положения максимумов линий E₁ и E₂ от давления. Видно, что линия E₁ испытывает небольшой длинноволновый сдвиг, а линия E₂ практически не смещается. В результате энергетическое расстояние E₂ - E₁ возрастает с давлением. Скорости сдвига dE₁/dP и dE₂/dP, определенные по совокупностям экспериментальных точек (рис. 2) с использованием линейной регрессии, равны соответственно: -0,30 ± 0,03²⁾ и 0,02 ± 0,05 мэВ/кбар для LiH; -0,48 ± 0,02 и 0,01 ± 0,03 мэВ/кбар для LiD. Интенсивность линии E₂ уменьшается с ростом давления, и при 9 - 11 кбар она практически исчезает. Сдвиги обеих линий обратимы с давлением.

¹⁾ Уральский политехнический институт.

Отметим, что в работе³ для LiH наблюдался длинноволновый сдвиг линии E₁ со средней скоростью около -1,1 мэВ/кбар в диапазоне 80 - 330 кбар при 300 К. В работе⁴ из теоретических расчетов зонной структуры LiH при 0 и ~ 2 Мбар следует, что прямая щель X₄' - X₁ уменьшается со средней скоростью -0,17 Рид/2 Мбар, или -1,2 мэВ/кбар. По расчетам⁵, эта щель в LiH при относительно малых давлениях меняется незначительно, а затем постепенно уменьшается вплоть до нуля при ~ 2 - 3 Мбар.

Зная барические коэффициенты dE_1/dP и dE_2/dP для линий E_1 и E_2 , можно определить гидростатические деформационные потенциалы для соответствующих экситонных переходов из соотношения $E_d = dE/d \ln V = - (1/\kappa_T) (dE/dP)$, где κ_T — изотермическая сжимаемость кристалла. Используя значение $\kappa_T = 3 \cdot 10^{-6} \text{ бар}^{-1}$ для LiH, вычисленное по постоянным упругости при 77 К⁶, и считая κ_T таким же для LiD, получаем следующие значения E_d для рассматриваемых экситонных переходов: 0,10 и ~ 0 эВ для LiH; 0,16 и ~ 0 эВ для LiD.

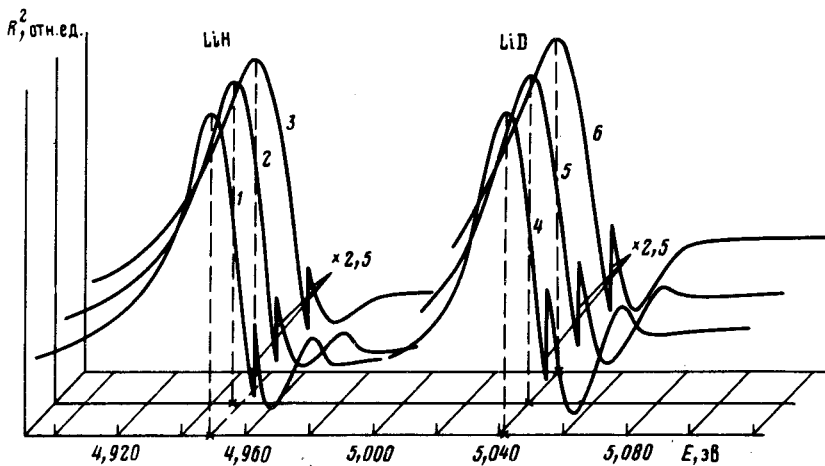


Рис. 1

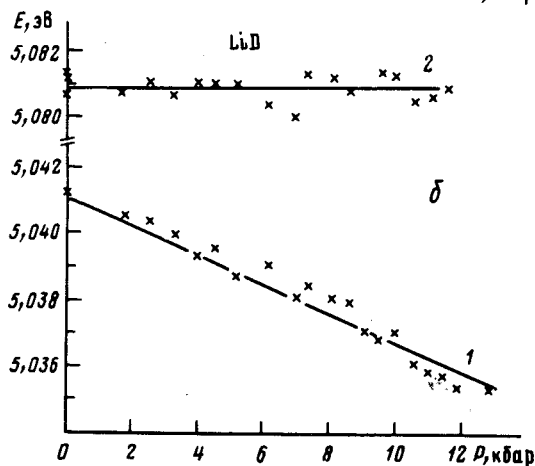
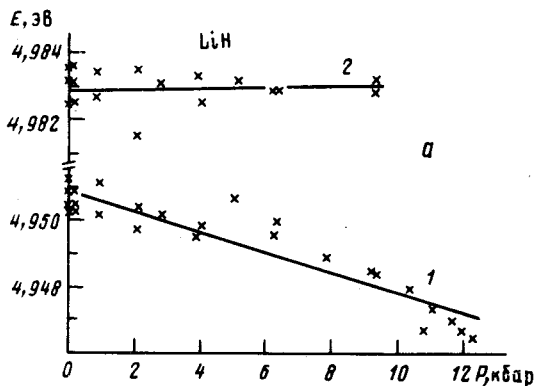


Рис. 2

Рис. 1. Вид спектра двукратного отражения кристаллов LiH и LiD при $T = 77$ К и различных давлениях. LiH: 1 — 1 бар; 2 — 5,1 бар; 3 — 11,7 кбар; LiD: 4 — 1 бар; 5 — 8,6 бар; 6 — 12,0 кбар

Рис. 2. Барическая зависимость положения максимумов экситонных линий отражения E_1 и E_2 для кристаллов LiH (а) и LiD (б) при $T = 77$ К: 1 — сдвиг линии E_1 ; 2 — сдвиг линии E_2

При переходе от LiH к LiD при $T = 77$ К и $P = 1$ бар параметр решетки a уменьшается на $0,016 \text{ \AA}$ ⁷. С учетом сжимаемости LiH такое же изменение a должно иметь место при $P = 3,94$ кбар. Но, по нашим данным, давление в 3,94 кбар приводит к смещению линий E_1 и E_2 в LiH всего лишь на $\frac{1}{2}$ и 0,1 мэВ, что составляет не более 1,5% от изотопического сдви-

га. Это убедительно показывает, что изотопический сдвиг линий не может быть обусловлен уменьшением параметра решетки, а определяется главным образом экситон-фононным взаимодействием, точнее — взаимодействием экситона с LO -фононами, поскольку частоты ω_{LO} для LiH и LiD значительно отличаются (соответственно 1120 и 880 см^{-1} ⁸).

Большая величина энергии экситон-фононного взаимодействия, а также увеличение расстояния между линиями E_1 и E_2 с ростом давления при одновременном падении интенсивности линии E_2 (последний эффект свидетельствует об уменьшении энергии ионизации экситонного уровня E_2 вследствие его приближения к электронно-дырочному континууму) указывает на то, что простая водородоподобная модель экситона Ванье — Мотта неприменима для точного описания экситонных состояний в кристаллах LiH и LiD.

Наряду с барическими смещениями нами были измерены также температурные сдвиги линий E_1 и E_2 в диапазоне 4,2 — 300 К. С ростом температуры линии смещаются в длинноволновую сторону, причем интенсивность линии E_2 (как и под действием давления) постепенно уменьшается и линия исчезает в области 150 К в результате термической ионизации экситонного состояния. Температурные коэффициенты $(dE_1/dT)_P$ и $(dE_2/dT)_P$ вблизи 77 К для LiH приблизительно равны $-0,05$ и $-0,08$ мэВ/К соответственно. Сопоставление барических и температурных сдвигов для LiH на основе соотношения $(dE/dT)_P = (\partial E/\partial T)_V - (3\alpha/\kappa_T)(\partial E/\partial P)_T$, где первый член обусловлен экситон-фононным взаимодействием, а второй — тепловым расширением решетки ($\alpha = 5,6 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ — коэффициент линейного теплового расширения LiH при 77 К ⁷), показывает, что в области 77 К основной вклад ($> 98\%$) в температурный сдвиг экситонных линий E_1 и E_2 вносит экситон-фононное взаимодействие, а не тепловое расширение кристалла. Аналогичная картина наблюдается и для LiD.

Авторы благодарны Ч.Б.Луцику и Г.С.Завту за полезные обсуждения результатов.

Литература

1. Луцик Ч.Б., Гаврилов Ф.Ф., Завт Г.С., Плеханов В.Г., Чолах С.О. Электронные возбуждения и дефекты в кристаллах гидрида лития. М.: Наука, 1985.
2. Буйновски В., Поровски С., Лайсаар А.И. ПТЭ, 1973, № 1, 224.
3. Kondo Y., Asaumi K. Abstracts of Int. Conf. on Defects in Insulating Crystals, Salt Lake City, USA, Aug. 1984, p. 260.
4. Perrot F. Phys. Stat. Sol. (b), 1976, 77, 517.
5. Куликов Н.И. ФТТ, 1978, 20, 2027.
6. Vacher R., Boissier M., Laplace D. Solid State Commun., 1981, 37, 533.
7. Smith D.K., Leider H.R. J. Appl. Cryst., 1968, 1, 246.
8. Brodsky M.H., Burstein E. J. Phys. Chem. Solids, 1967, 28, 1655.