

## СВЕРХРЕШЕТКА И КВАНТОВЫЙ РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ (КРЭ) В ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ

*В.М.Кошкин, К.А.Катрунов*

Впервые обнаружен трехмерный КРЭ в массивных образцах. Он исследован в интеркалированных органическими молекулами слоистых кристаллах  $\text{RbJ}_2$ .

КРЭ со времени своего предсказания [1] многократно наблюдался в тонких пленках или коллоидных частицах, когда линейные размеры потенциальной ямы задавались размерами образца. В данной работе сообщается о наблюдении КРЭ в объектах, линейные макроскопические размеры которых неограничены и эффект определяется характерными равновесными расстояниями, присущими данной кристаллической структуре – интеркалированному слоистому кристаллу.

В работе [2] было показано, что различные органические молекулы донорного типа, введенные в кристалл  $\text{RbJ}_2$  со слоистой решеткой, располагаются упорядоченно в вандер-ваальсовых промежутках кристалла-матрицы, так что возникает сверхрешетка с большим периодом  $a$ , кратным периоду  $a_0$  исходной гексагональной решетки  $\text{RbJ}_2$ . При внедрении интеркалирующих (ИК) молекул увеличивается и расстояние между слоями  $D$ . Значения  $a$  и  $D$  для различных ИК молекул в матрице  $\text{RbJ}_2$  приведены в таблице.

КРЭ обнаруживается при исследовании спектров коэффициента диффузного отражения  $R_d(\epsilon)$  ( $\epsilon$  – энергия квантов) порошков ИК кристаллов и исходного  $\text{RbJ}_2$ . Оказывается, что после ИК край фундаментальной полосы поглощения испытывает существенный коротковолновый сдвиг  $\Delta E$ , различный для разных ИК молекул. Величины  $\Delta E$  также приведены в таблице.

## Структурные и оптические параметры интеркалированных кристаллов

| Вещество                            | $a, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | $\Delta E, \text{эВ}$ |
|-------------------------------------|---------------|---------------|-----------------------|
| RbJ <sub>2</sub>                    | $a_0 = 4,59$  | 6,86          | —                     |
| RbJ <sub>2</sub> — хиолин           | $4a_0 = 18,4$ | 29,9          | 0,43 + 0,03           |
| RbJ <sub>2</sub> — анилин           | $4a_0 = 18,4$ | 20,5          | 0,40 + 0,01           |
| RbJ <sub>2</sub> — нониламин        | $5a_0 = 23,0$ | 62,0          | 0,30 + 0,03           |
| RbJ <sub>2</sub> — дециламин        | $6a_0 = 27,6$ | 73,4          | 0,25 + 0,02           |
| RbJ <sub>2</sub> — диметилцетиламин | $7a_0 = 32,2$ | 61,0          | 0,22 + 0,03           |
| RbJ <sub>2</sub> — пиперидин        | $a_0 = 4,59$  | 14,1          | 0,15 + 0,02           |

$a_0$  — параметр решетки RbJ<sub>2</sub>;  $c$  — параметр гексагональной ячейки в направлении  $z$ . Параметр  $c$  в ИК соединениях соответствует увеличению межслоевого расстояния  $D$ . Значения структурных параметров  $a_0$ ,  $a$ ,  $c$  приводятся по [2].

Положение края полосы поглощения определялись по полуспаду  $R_d(\epsilon)$ .

Естественно предположить, что ИК молекулы создают потенциальный рельеф, так что в пределах слоя RbJ<sub>2</sub> появляются квазидвумерные потенциальные ямы с линейными размерами  $a$ .

Для квадратной ямы с бесконечно высокими стенками при изотропном двумерном законе дисперсии энергия частицы

$$E_{n_x, n_y} = \frac{\hbar^2}{8m^*} \frac{1}{a^2} (n_x^2 + n_y^2), \quad (1)$$

где  $\hbar$  — постоянная Планка,  $m^*$  — эффективная масса частицы,  $n_x, n_y = 1, 2, 3, \dots$  — целые числа.

Самое низкое разрешенное состояние с  $n_x = n_y = 1$  имеет энергию выше дна ямы на величину

$$E_{1,1} = \frac{2}{8} \frac{\hbar^2}{m^*} \frac{1}{a^2}. \quad (2)$$

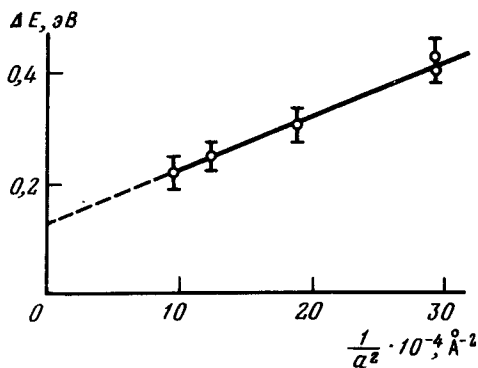
Повышение энергии основного состояния должно, естественно, приводить к сдвигу края полосы поглощения  $\Delta E = E_{1,1}$ . Из (2), таким образом, следует, что для одного и того же матричного кристалла при неизменной  $m^*$ , величина  $\Delta E$  должна быть линейной функцией  $1/a^2$ .

Указанная линейная связь между  $\Delta E$  и  $1/a^2$  действительно обнаруживается экспериментально (см. рисунок), что свидетельствует о наличии КРЭ в плоскости слоя RbJ<sub>2</sub> и о том, что высота потенциальной стенки выше, чем энергия наименьшего состояния.

Уравнение прямой на рисунке

$$\Delta E(\text{эВ}) = 100 \frac{1}{a^2} + 0,13, \quad (3)$$

где  $a$  — в Ангстремах.



Обнаружение КРЭ квазидвумерных слоев  $\text{PbJ}_2$  при упорядочении ИК молекулы согласуется с представлением о минизонах в таких сверхрешетках [3], однако вопрос о роли в оптическом поглощении минизон валентной полосы и полосы проводимости требует дальнейшего выяснения.

Обращает на себя внимание тот факт, что прямая, приведенная на рисунке, не экстраполируется к нулю. Появляющийся в связи с этой "отсечкой" на оси ординат член в уравнении (3) мы склонны интерпретировать как проявление размерного квантования в направлении оси  $z$ , перпендикулярном слоям  $\text{PbJ}_2$ . В этом случае ширина ямы есть толщина "слоя  $d$  трехслойного пакета  $\text{J} - \text{Pb} - \text{J}$  и энергия частицы определяется выражением

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2}{8m^*} \left[ \frac{n_x^2 + n_y^2}{a^2} \right] + \frac{\hbar^2}{8m_z^*} \frac{n_z^2}{d^2}. \quad (4)$$

Для самого низкого разрешенного состояния

$$E_{1,1,1} = \frac{\hbar^2}{8m^*} \frac{2}{a^2} + \frac{\hbar^2}{8m_z^*} \frac{1}{d^2}. \quad (5)$$

Если отождествить последние члены в (5) и в эмпирическом уравнении (3), то следует заключить, что это энергетическое смещение, постоянное для любых ИК молекул в данной кристаллической матрице, есть энергия наимизшего состояния в квазиодномерном ящике с линейным размером, равным толщине слоя исходной матрицы ( $z$  — смещение).

Дополнительным подтверждением этой модели является результат, полученный при интеркаляции пиперидином, когда сверхструктура не обнаруживается [2]. В данном случае периоду сверхрешетки и, следовательно, линейным размерам двумерной ямы следует приписать бесконечный размер. Поэтому в (5) первый член должен обращаться в нуль, и величина  $\Delta E$  для случая ИК пиперидином должна совпадать с величиной второго члена в (3) и в (5). Именно это мы и обнаруживаем

экспериментально. Для пиперидина  $\Delta E = 0,15$  эВ (см. таблицу), что в точности совпадает с величиной "отсечки" в приведенном графике ( $0,13 \pm \pm 0,02$ ) эВ<sup>1</sup>).

Отсюда следует два вывода. Во-первых, факт появления  $z$ -смещения при интеркаляции свидетельствует о том, что до интеркаляции имеет место ненулевое перекрытие волновых функций между слоями (через ван-дер-ваальсов промежуток).

Величина этого перекрытия такова, что соответствующая ему делокализация электронов понижает их энергию по сравнению с изолированным слоем не менее, чем на 0,13 эВ. Несомненно, указанный эффект имеет место во всех слоистых структурах. Во-вторых, независимость от  $D$  величины  $z$ -смещения для ИК кристаллов (см. таблицу) свидетельствует о достаточно резком уменьшении величины межслоевого перекрытия волновых функций с расстоянием, так что для всех ИК структур такое перекрытие по-видимому уже отсутствует.

Таким образом, изложенные результаты показывают, что в интеркалированных слоистых кристаллах имеет место сильно выраженный трехмерный квантовый размерный эффект, представляющий собой имманентное свойство подобных кристаллических структур в отличие от всех прочих случаев, где возможность наблюдения КРЭ создается искусственно, специальным подбором размеров образцов.

Авторы благодарны А.П.Мильнер за предоставление образцов и Э.И.Рашба за обсуждение результатов.

Всесоюзный  
научно-исследовательский  
институт монокристаллов

Поступила в редакцию  
21 ноября 1978 г.  
После переработки  
11 января 1979 г.

### Литература

- [1] И.М.Лифшиц, А.М.Косевич. ДАН СССР, **91**, 795, 1953.  
[2] В.М.Кошкин, В.В.Куколь, А.П.Мильнер, Ю.Р.Забродский, К.А.Катунов. ФТТ, **19**, 1608, 1977.

<sup>1</sup>) Мы не делаем слишком большой погрешности, рассматривая трехмерную прямоугольную яму вместо призматической с шестиугольником в основании. В самом деле, наинизшее состояние в кубической яме с линейным размером  $a$  есть  $\frac{3}{8} \frac{\hbar^2}{m^*} \frac{1}{a^2}$ . Наинизшее состояние в сферической яме диаметром  $a$  и бесконечно высокими стенками есть  $\frac{4}{8} \frac{\hbar^2}{m^*} \frac{1}{a^2}$  [4]. Соответствующие величины для описанных многогранников с большим, чем у куба числом вершин лежат между этими значениями. Следует заметить, однако, что потенциал на границах ямы в изучаемом случае вряд ли является прямоугольным. И хотя вид спектра при достаточно большой глубине ямы не зависит от глубины, вид потенциала может существенно отразиться на коэффициенте при  $1/a^2$ . Поэтому мы не станем определять величину  $m^*$  по зависимостям (3) и (5).

[3] К.А.Катрунов, В.М.Кошкин, А.П.Мильнер, С.И.Шевченко. ФНТ, 4, 531, 1978.

[4] Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Квантовая механика, М., Физматгиз, 1963, стр. 132

---