

Тэа АВАРМАА, Х. КОППЕЛ, Г. ЛИЙДЬЯ, А. ХААВ

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ $PbCl_{2-2x}Vg_{2x}$

(Представил К. К. Ребане)

Измерены спектры поглощения тонких пленок $PbCl_{2-2x}Vg_{2x}$ в области поглощения катионного экситона при температурах 5—15 К. Изменение состава пленок при их изготовлении изучено рентгеновским методом.

1. Введение

Сопоставление структурных и спектральных свойств смешанных галоидных солей свинца проведено в рядах $PbCl_{2-2x}I_{2x}$ [1] и $PbVg_{2-2x}I_{2x}$ [2, 3], чистые компоненты которых имеют различные типы решетки (хлорид и бромид — орторомбическую, йодид — гексагональную). В этих кристаллах структура сохраняется при не слишком большой концентрации чужого компонента, причем спектры собственного поглощения имеют устойчивый (по [4]) тип и соответствуют случаю узких зон. $PbCl_{2-2x}Vg_{2x}$ представляет собой более простой ряд, так как при всех значениях x структура его кристаллов одинакова. Имеющиеся данные термического [5, 6] и рентгеноструктурного [6, 7] анализов указывают на возможность существования соединения эквимолекулярного состава $PbClVg$. Наши предварительные измерения [8] показали, что экситонная полоса в спектре отражения имеет при таком составе энергию 4,35 эВ, промежуточную между значениями для чистых компонентов $PbCl_2$ (4,69 эВ) и $PbVg_2$ (3,99 эВ) [9], что напоминает спектры твердых растворов смешанного (по [4]) типа. Аналогичная ситуация наблюдается в случаях $PbFCl$ и $PbFVg$ [10]. Ниже будут приведены результаты измерения спектров поглощения полного ряда кристаллов $PbCl_{2-2x}Vg_{2x}$.

2. Объекты и методика исследования

Исходные вещества $PbCl_2$ и $PbVg_2$ обрабатывались по методике [8]. Исходные твердые растворы для испарения готовились двумя способами: 1) в вакууме совместно расплавлялись взвешенные и осушенные осколки монокристаллов $PbCl_2$ и $PbVg_2$; 2) тщательно смешанный мелкий порошок исходных веществ нагревался в эвакуированной ампуле из пайрекса при 300°С в течение 50 ч. Это делалось с целью уменьшения влияния различия температур плавления $PbCl_2$ (501°С) и $PbVg_2$ (373°С) на состав, так как возможно раздельное плавление в смеси компонентов и обогащение расплава труднолетучим компонентом.

Тонкие пленки для оптических измерений осаждались из пара на кварцевые пластинки в вакууме $6 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ Нм⁻². В большинстве случаев из одной закладки приготавливались два последовательных покрытия на разные пластинки, а на третью (стеклянную) подложку параллельно напылялась более толстая пленка для рентгенографического анализа. Время осаждения одной пленки 2—3 с.

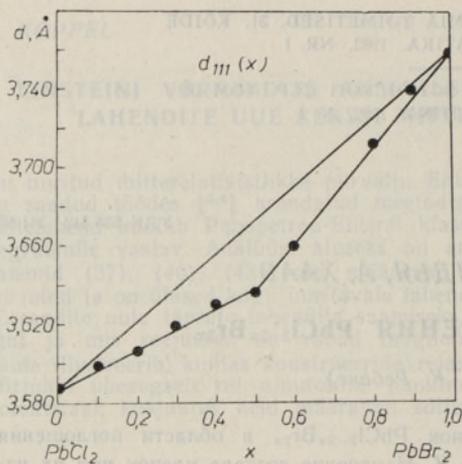


Рис. 1. Зависимость межплоскостных расстояний от состава в системе $\text{PbCl}_{2-2x}\text{Br}_{2x}$.

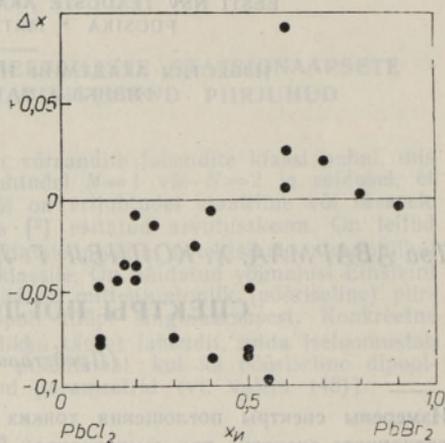


Рис. 2. Величины отклонений составов тонких пленок $\text{PbCl}_{2-2x}\text{Br}_{2x}$ $\Delta x = x_p - x_{II}$ как функции от x_{II} .

Состав пленок определялся рентгенографическим методом. Дифрактограммы снимались на приборе ДРОН-1 при комнатной температуре с использованием K_{α} -линии излучения меди. Калибровочная кривая концентрационной зависимости межплоскостных расстояний была получена с использованием спеченных 2-м способом порошковых смесей, дифрактограммы которых показывали четкую систему рефлексов. Зависимость межплоскостного расстояния от состава (рис. 1) представляет собой две прямые линии, пересекающиеся при $x = 0,5$, и по виду совпадает с установленной в [6]. Состав пленок определялся по межплоскостному расстоянию с погрешностью $\delta x = \pm 0,03$.

Спектры поглощения свежеприготовленных пленок были измерены на спектрофотометре АСТА-MVII (ВЕСКМАН) в интервале длин волн от 240 до 350 нм при температуре от 5 до 15 К с помощью гелиевого продувного криостата.

На рис. 2 изображена величина отклонения рентгенографически определенного состава (x_p) от исходного (x_{II}). При $x_{II} < 0,5$ наблюдается систематическое обогащение пленки труднотлетучим компонентом (PbCl_2). В среднем $|\Delta x| = |x_p - x_{II}| = 0,05$. При $x_{II} > 0,5$ состав слоя в пределах погрешности анализа в большинстве случаев не отличался от состава исходного вещества. Различия в спектрах поглощения двух последовательно осажденных слоев обычно составляли $\Delta x = x_1 - x_2 = 0,03$. В интервале $0,36 < x_{II} < 0,5$ изменения состава в спектрах мы не наблюдали.

В [11] показано, что кривая зависимости общего давления паров смесей PbCl_2 и PbBr_2 имеет максимум в случае состава PbClBr . Там же выдвинуто предположение, что максимум обусловлен существованием в паровой фазе соединения $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbBr}_2$. Ход кривых на С—Р-диаграммах от PbBr_2 до состава PbClBr и особенно от состава PbClBr до PbCl_2 заметно отклоняется от закона Рауля — наблюдаются минимумы. Следовательно, эти соли не образуют идеальных растворов и поэтому на С—Т-диаграммах должны наблюдаться не минимумы, а максимумы, отвечающие азеотропным составам. Значительное отклонение от закона Рауля в интервале составов от PbCl_2 до PbClBr позволяет предполагать, что на С—Т-диаграмме этого интервала составов кривые испарения имеют значительный разрыв, в то время как в интервале составов от PbClBr до PbBr_2 разрыв меньше. Это предположение подтверждают наши данные об обогащении составов хлором в интервале от PbCl_2 до PbClBr и о сохранении соотно-

шения хлор:бром в богатых бромом составах образцов, полученных испарением (в пределах точности анализа).

Таким образом, точность определения концентрации x в пленках, на которых был измерен спектр поглощения, составляет несколько мол. %.

3. Спектры поглощения

Фундаментальное поглощение галонидных солей свинца орторомбической структуры начинается с длинноволновой стороны интенсивным максимумом, приписываемым катионному экситону малого или промежуточного радиуса (переход $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ в ионе Pb^{2+}). На рис. 3 изображены спектры поглощения ряда пленок $PbCl_{2-2x}Vg_{2x}$ в области названного пика при температурах 5–10 К. При $x=0$; $x \approx 0,5$; $x=1$ имеется один максимум при $E=4,66$ эВ ($\Delta E=0,12$ эВ) в $PbCl_2$, при $E=4,36$ эВ ($\Delta E=0,13$ эВ) в $PbClVg$ и при $E=3,96$ эВ ($\Delta E=0,10$ эВ) в $PbVg_2^*$. В случае промежуточных концентраций видны две полосы на расстоянии около 0,15 эВ друг от друга, относительная интенсивность которых зависит от состава.

Закономерности в ряду твердых растворов иллюстрирует рис. 4, где нанесены энергии максимумов полос поглощения. Размер крестика или кружка качественно передает относительную интенсивность подполосы. Для получения этих данных спектры поглощения грубо делились на подполосы гауссовой формы. Получилось три полосы поглощения.

Полоса *A* наблюдается в чистом $PbCl_2$, а также в смешанной системе при $x < 0,25$. Максимум *A* смещается с увеличением x в сторону меньших энергий, однако из-за малой точности величину смещения мы не можем указать.

Полоса *B* наблюдается при $0,05 < x < 0,7$, и ее максимум смещается в первом приближении по линейному закону

$$E_B = 4,50 - 0,35x \text{ (эВ)}.$$

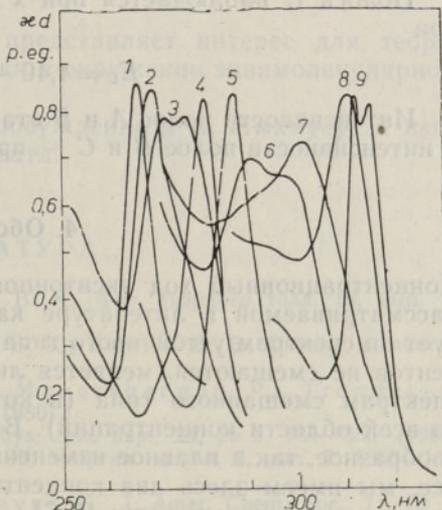


Рис. 3. Спектры поглощения тонких слоев $PbCl_{2-2x}Vg_{2x}$: 1 — $x_n = x_p = 0$; 2 — $x_n = 0,1$, $x_p = 0,022$; 3 — $x_n = 0,15$, $x_p = 0,106$; 4 — $x_n = 0,25$, $x_p = 0,23$; 5 — $x_n = 0,5$, $x_p = 0,45$; 6 — $x_n = 0,6$, $x_p = 0,62$; 7 — $x_n = 0,70$, $x_p = 0,70$; 8 — $x_n = 0,9$, $x_p = 0,89$; 9 — $x_n = x_p = 1$.

* В случае $PbVg_2$ видно расщепление экситонного пика (3,94 и 3,97 эВ), обусловленное кристаллическим полем симметрии D_{2h} или давидовским расщеплением в плоскости (*bc*). Такое расщепление ранее наблюдалось в спектрах отражения монокристаллов [12–14]. В спектрах поглощения пленок оно теряется из-за разупорядоченности микрокристаллов. По-видимому, пленка из чистого $PbVg_2$ наиболее упорядочена, так что микрокристаллы имеют кристаллографическую ось *a* (наиболее короткую), перпендикулярную плоскости пленки. Расщепление в спектре пропускания $PbVg_2$ при $T = 20$ К ранее наблюдалось в [15].

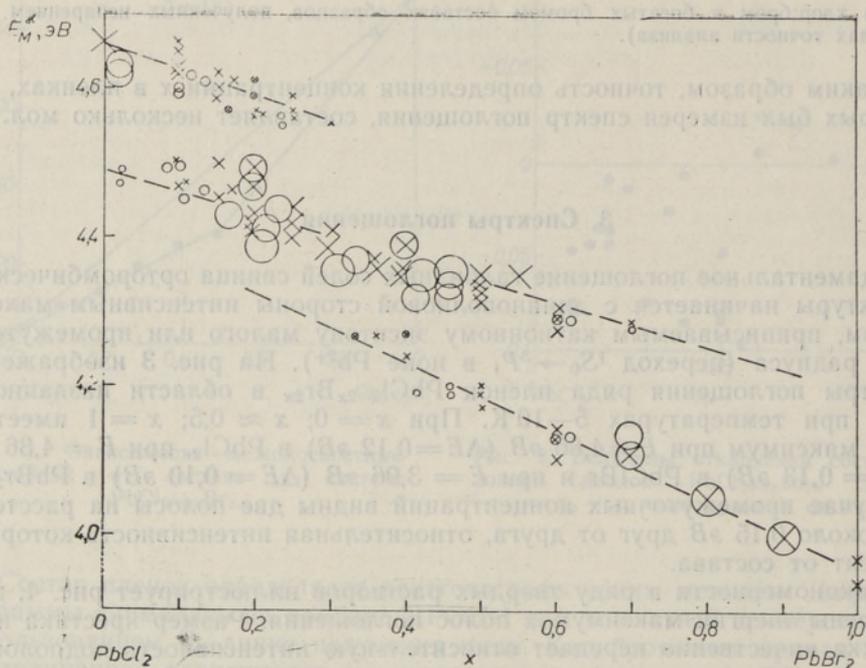


Рис. 4. Энергии максимумов полос поглощения как функции от концентрации брома x в тонких слоях $\text{PbCl}_{2-2x}\text{Br}_{2x}$. Крестиками обозначены значения энергий при $x = x_n$, кружками — при $x = x_p$.

Полоса C наблюдается при $x > 0,5$ **, и ее максимум расположен при

$$E_C = 4,40 - 0,44x \text{ (эВ)}.$$

Интенсивности полос A и B становятся равными при $x = 0,12 \pm 0,03$, а интенсивности полос B и C — при $x = 0,62 \pm 0,03$.

4. Обсуждение

Концентрационный ход экситонного поглощения системы $\text{PbCl}_{2-2x}\text{Br}_{2x}$, рассматриваемой в литературе как квазибинарная [16], не соответствует ни спектрам устойчивого типа (в которых полосы отдельных компонентов не смещаются, меняется лишь соотношение интенсивностей), ни спектрам смешанного типа (в которых происходит плавное смещение во всей области концентраций). В нашей системе происходит как скачкообразное, так и плавное изменение положения полос поглощения. Точнее, мы имеем здесь два концентрационных ряда со спектрами, близкими к устойчивому типу: $\text{PbCl}_2\text{—PbClBr}$ и PbClBr—PbBr_2 ***.

Следует учитывать, что состояние катионного экситона не локализовано строго на ионах Pb^{2+} . В согласии с данными фотоэлектронной спектроскопии [17, 18] следует учитывать, что анионы дают значитель-

** Полосу C удастся выделить при $x > 0,35$, если предположить, что полоса B имеет гауссову форму, и не удастся при $x < 0,5$, если предположить, что полоса B имеет лоренцову форму.

*** Изучение структуры орторомбических кристаллов PbX_2 с двумя типами анионных узлов показывает, что при замещении малых анионов Cl^- большими ионами Br^- выгодно не статистическое распределение, а заполнение одного типа узлов до состава PbClBr даже при температурах, близких к температуре плавления [6, 7].

ный вклад в валентную зону. Устойчивый тип спектров указывает на узость смешанной (валентной) зоны. Согласно [4], ширина экситонной зоны B в таких кристаллах не превышает удвоенного расстояния между энергиями компонентов системы Δ . Беря в качестве названного расстояния Δ разность энергий в паре одновременно наблюдаемых полос, получим $B \leq 2(E_A - E_B) \approx 2(E_B - E_C) \approx 0,3$ эВ. По-видимому, достаточно хорошим приближением для экситона является модель перехода в молекуле типа PbX_2 , причем полосе A соответствует молекула $PbCl_2$, полосе B — молекула $PbClVg$ и полосе C — молекула $PbVg_2$. Плавное смещение отдельной подполосы (A , B или C) обусловлено вкладом от поляризуемости ионов Vg^- ($4,83 \cdot 10^{-24}$ см³) и Cl^- ($3,48 \cdot 10^{-24}$ см³) в энергию экситонного перехода. В концентрационной зависимости спектров мы не смогли увидеть более мелких скачков, соответствующих десяти возможным изоструктурам ($PbCl_9$, $PbCl_8Vg$, $PbCl_7Vg_2$... $PbVg_9$), поэтому следует считать, что плавное смещение полос вызвано изменением усредненного состава некоторого окружения возбужденной молекулы.

С другой стороны, уравнивание интенсивностей подполос при $x \approx 0,12$ и $x \approx 0,62$ (вместо $x \geq 0,25$ и $x \geq 0,75$ для изолированных молекул; эти величины следуют из близких значений сил осциллятора компонентов смешанного кристалла [9]) находит объяснение в смешивании зон компонентов [4]. Оно соответствует минимуму экситонной зоны в точке $k = 0$.

5. Заключение

Тип экситонных спектров смешанных кристаллов $PbCl_{2-2x}Vg_{2x}$ может быть классифицирован как устойчивый (по [4]). Ширина экситонной зоны в этих кристаллах менее 0,3 эВ.

Рассмотренный ряд кристаллов представляет интерес для теории экситонов ввиду упорядочения решетки в окружении эквимолекулярного состава $PbClVg$.

Авторы благодарны Х. Суми за обсуждение и А. Лыхмусу за изготовление проточного гелиевого криостата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рыбалка А. И., Милославский В. К., Физ. твердого тела, **18**, вып. 10, 3109—3111 (1976).
2. Рыбалка А. И., Милославский В. К., Блоха В. Б., Оптика и спектроскопия, **43**, вып. 2, 237—243 (1977).
3. Heidrich, K., Lindenberg, D., Mauersberger, P., Trendel, G., Z. Phys. Chem., **119**, № 2, 205—209 (1980).
4. Onodera, Y., Toyozawa, Y., J. Phys. Soc. Jap., **24**, № 2, 341—355 (1968).
5. Модестова Т., Сумарокова Т., Ж. неорганической химии, **3**, вып. 7, 1655—1660 (1958).
6. Calingaert, G., Lamb, F. W., Meyer, F., J. Amer. Chem. Soc., **71**, № 11, 3709—3720 (1949).
7. Goodyear, J., Ali, S. A. D., Duffin, W. I., Acta crystallogr., **B 25**, 796—800 (1969).
8. Авармаа Т. М., Лийдья Г. Г., Тр. ИФ АН ЭССР, **50**, 95—106 (1979).
9. Лийдья Г., Плеханов В., Малышева А., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **19**, № 3, 328—334 (1970).
10. Eijkelenkamp, A. I. H., Vos, K., Phys. status solidi (b), **76**, № 2, 769—778 (1976).
11. Greiner, B., Jellinek, K., Z. Phys. Chem., **A 165**, Heft 1/2, 97—120 (1933).
12. Лийдья Г. Г., Добржанский Г. Ф., Плеханов В. Г., Тр. ИФА АН ЭССР, **39**, 64—80 (1972).
13. Плеханов В. Г., Шерман А. В., Тр. ИФ АН ЭССР, **45**, 67—88 (1976).

14. Kanbe, J., Takezoe, H., Onaka, R., J. Phys. Soc. Jap., 41, № 3, 942—949 (1976).
15. Крамаренко Н. Л., Милославский В. К., Набойкин Ю. В., В кн.: Квантовая электроника и оптика, Тр. ФТИНТ АН УССР, Харьков, 1970, с. 173—190.
16. Steiniger, J., J. Appl. Phys., 41, № 6, 2713—2724 (1970).
17. Kanbe, J., Onuki, H., Onaka, R., J. Phys. Soc. Jap., 43, № 4, 1280—1285 (1977).
18. Mason, M. G., Gerenser, L. J., Chem. Phys. Lett., 40, № 3, 476—480 (1976).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
9/VI 1981

Tea AVARMAA, H. KOPPEL, G. LIIDJA, A. HAAV

$PbCl_{2-2x}Br_{2x}$ NEELDUMISSPEKTRID

Töös on mõõdetud $PbCl_{2-2x}Br_{2x}$ segakristallide rea neeldumisspektrid pikalainelise eksitonriba piirkonnas heeliumtemperatuuridel. Aurutatud kilede koostis määrati röntgenograafiliselt ja selle kõrvalekaldumist lähtekontsentratsioonist seostati teadaolevate andmetega süsteemi $PbCl_2$ — $PbBr_2$ faasitasakaalust.

Leiti kolm katiooneksitonit ($n=1$) tingitud neeldumisriba, mis on paarikaupa jälgitavad kindlas kontsentratsioonivahemikus, kusjuures igal ribal on x -i kasvades pidev punanihe. Mõlemad efektid näitavad anioonide mõju nn. katiooneksitoni energiale. Esimeses lähenduses võib kolme riba siduda elektronsirdega vastavalt $PbCl_2$, $PbClBr$ ja $PbBr_2$ molekulides.

Onodera ja Toyozawa klassifikatsiooni kohaselt kuuluvad vaadeldavad spektrid püsitüüpi (eksitonriba laius on alla 0,3 eV). Punanihe on seotud erineva polariseeruvusega anioonide panusega siirdeenergiasse.

Tea AVARMAA, H. KOPPEL, G. LIIDJA, A. HAAV

ABSORPTION SPECTRA OF $PbCl_{2-2x}Br_{2x}$

The absorption spectra of the $PbCl_{2-2x}Br_{2x}$ mixed crystal row in the region of long-wavelength exciton band at LHeT were measured. The composition of evaporated films was determined by X-ray diffraction analysis and its deviation from the concentration of the initial materials was related to the known data on the phase equilibrium in the system $PbCl_2$ — $PbBr_2$.

Three absorption bands of the cation exciton ($n=1$) were observed, each of which were pairwise detectable in a certain concentration interval. Besides, each band shows a continuous red shift with an increase of x . Both effects indicate to the anion contribution to the energy of the «cation exciton». At the first approximation the three bands might be connected with the electron transition respectively in $PbCl_2$, $PbClBr$ and $PbBr_2$ molecules. According to the classification by Onodera and Toyozawa, the observed spectra belong to the persistence type (the exciton bandwidth is smaller than 0.3 eV). The red shift is connected with the polarization term in the exciton energy, essentially different for Br^- and Cl^- ions.