

Г. ЛИИДЬЯ, В. ПЛЕХАНОВ

ОПТИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ И ЭКСИТОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В БРОМИСТОМ СВИНЦЕ

В работе по спектрам поглощения тонких слоев бромистого свинца выполнен анализ Крамерса—Кронига при 293° К в интервале энергий 2—10 эв и при 5° К в интервале 2—6 эв. Измеренный при 4,2° К (угол падения света 45°) спектр отражения монокристалла РbВг₂ находится в хорошем согласии с рассчитанным по формуле

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad \text{спектром, где } n \text{ и } k \text{ — показатели преломления и поглощения.}$$

Обнаруженное расщепление в спектре отражения длинноволнового экситонного пика (30 мэв) объясняется влиянием кристаллического поля симметрии D_{2h} . Анализ результатов проводится в рамках модели катионного экситона [12].

Введение

После ранних исследований спектров поглощения тонких пленок галоидных солей свинца [1] в последнее время снова стали появляться работы, посвященные этим объектам [2–16]. В работах [2–4] рассматривалось влияние нестехиометричности и влаги на фундаментальное поглощение. Все ранние исследования [1–4] были посвящены фундаментальному поглощению при комнатной температуре. Работой [5] было положено начало многочисленным низкотемпературным исследованиям фундаментального поглощения [5–14].

С целью обнаружения тонкой структуры измерение спектров поглощения тонких пленок галоидных солей свинца проводилось при 20° К [5, 8–10], а также при 5° К [11–12]. Расщепление длинноволновой полосы поглощения было обнаружено в спектрах отражения монокристаллов, измеренных при 4,2° К [11–14], а также в спектрах поглощения тонких пленок [10]. В работах [8, 10, 15] по спектрам поглощения тонких пленок РbСl₂ и РbВг₂ были рассчитаны оптические постоянные при 293° К в области длинноволнового пика поглощения. Анализ Крамерса—Кронига выполнен по спектрам поглощения РbСl₂ в интервале энергий 2—10 эв при 293° К и 2—6 эв при 5° К в работе [13], в которой приведены также спектры отражения монокристаллов при 4,2° К как в поляризованном, так и неполяризованном свете.

Большой коэффициент поглощения ($\kappa \sim 10^6 \text{ см}^{-1}$) в максимуме самой длинноволновой полосы фундаментального поглощения [10, 12], а также спектральная зависимость фотопроводимости [16] подтверждают экситонную природу этой полосы. В работах [5, 8–10] экситонное состояние связывалось с возбуждением аниона, переход $np^6 \rightarrow np^5 (n+1)s$.

Наши экспериментальные результаты [12] лучше согласуются с моделью катионного экситона, переход $6s^2 \rightarrow 6s6p$ в ионе свинца [4–7, 11–13].

Следует отметить, что модель катионного экситона прекрасно подтвердилась рядом экспериментальных исследований спектров поглощения TlCl , TlBr [17, 18], MnF_2 [19], CsJ и CsCl [20], а также теоретическими расчетами [17, 18, 21].

Настоящая работа является логическим продолжением работ [6, 12, 14], ставящих себе целью изучение энергетического спектра бромистого свинца. По спектрам поглощения тонких пленок [6, 11, 12] выполнен анализ Крамерса—Кронига в интервале энергий 2—10 эв при 293° К и 2—6 эв при 5° К. В интервале 2—6 эв по значениям n и k при 5° К рассчитан спектр отражения. Измеренный спектр отражения получен при угле падения света 45° от монокристалла, находящегося непосредственно в жидком гелии, в интервале энергий 2—6 эв. Используемая спектральная аппаратура, низкотемпературная техника, а также система регистрации сигнала описывались ранее [12, 14]. Используемые монокристаллы выращивались по методу Стокбаргера из дважды перекристаллизованного сырья.

Анализ Крамерса—Кронига

Все расчеты, за исключением спектра отражения, аналогичны приведенным в работе [13].

Вычисления показателей поглощения и преломления, мнимой и действительной частей диэлектрической постоянной, а также спектра отражения проведены на ЭВМ ВНИИЭМ-3.

Для расчета показателя преломления без учета пространственной дисперсии использовалась следующая формула [22]:

$$n(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\xi}{\xi^2 - \omega^2} k(\xi) d\xi. \quad (1)$$

Здесь ω , ξ — частота света; $n(\omega)$ — показатель преломления; $k(\xi)$ — показатель поглощения, определяемый по формуле

$$k = \lambda \kappa / 4\pi, \quad (2)$$

где λ — длина волны падающего света; $\kappa = D/d$ — коэффициент поглощения, который выражен через толщину напыленного слоя d и оптическую плотность $D = \ln(I_0/I)$, определяемую обычным способом через интенсивности падающего (I_0) и проходящего (I) света; рассеяние света в слое мы не учитывали.

Хорошо известно, что, представив диэлектрическую постоянную в комплексном виде, можно получить связь ее с показателем преломления и коэффициентом поглощения [23]

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2, \quad \varepsilon_1 = n^2 - k^2, \quad \varepsilon_2 = 2nk. \quad (3)$$

Спектр отражения был рассчитан по формуле

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}. \quad (4)$$

Спектральные зависимости κ , n , ε_1 и ε_2 при комнатной температуре представлены на рис. 1. Кривая $\varepsilon_2(\omega)$ повторяет форму спектра поглощения тонких пленок, однако появляются и новые детали: «горб» при $E = 4,3$ эв и пологий пик при 9,5 эв. Как легко видно из дисперсионного соотношения (см., напр., [22]), при максимальном значении ε_2 главное значение интеграла (1) равно нулю, что и наблюдается в спектре $\varepsilon_1(\omega)$.

При этом же значении энергии (3,84 эв) наблюдается аномалия и в спектре n (см. кривую 3). При $E > 10$ эв в спектрах начинает сказываться неучет более коротковолнового поглощения.

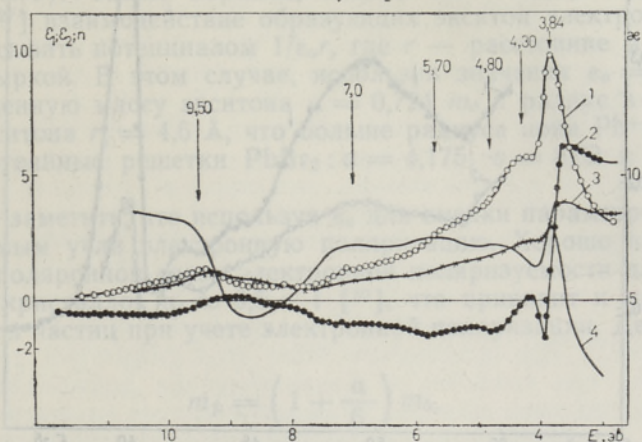


Рис. 1. Спектральные зависимости оптических постоянных тонкого слоя PbVg_2 при 293° К. 1 — мнимая часть диэлектрической постоянной ϵ_2 ; 2 — действительная часть диэлектрической постоянной ϵ_1 ; 3 — показатель преломления n ; 4 — коэффициент поглощения κ .

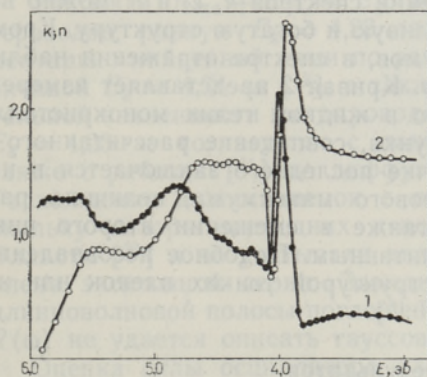


Рис. 2. Спектральные зависимости оптических постоянных тонкого слоя PbVg_2 при 5° К. 1 — показатель поглощения κ ; 2 — показатель преломления n .

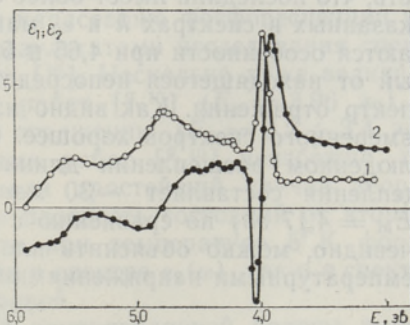


Рис. 3. Спектральная зависимость оптических постоянных тонкого слоя PbVg_2 при 5° К. 1 — ϵ_2 ; 2 — ϵ_1 .

Спектральный ход показателей поглощения и преломления при 5° К, найденных по формулам (2) и (1) соответственно, приведен на рис. 2. Обращает на себя внимание узкая и хорошо отделенная длинноволновая полоса поглощения ($E_M = 3,99$ эв; $\Delta E \approx 0,10$ эв). Кроме того, наблюдаются максимумы при энергиях 4,22; 4,45 и 4,85 эв, затем минимум при 5,3 эв и нарастание поглощения при $E > 5,4$ эв. Спектральные зависимости ϵ_1 и ϵ_2 при 5° К нанесены на рис. 3. Спектральный ход ϵ_2 повторяет спектр коэффициента поглощения κ , в спектре ϵ_1 никаких резких отличий от обычного поведения [17, 19, 22] не наблюдается.

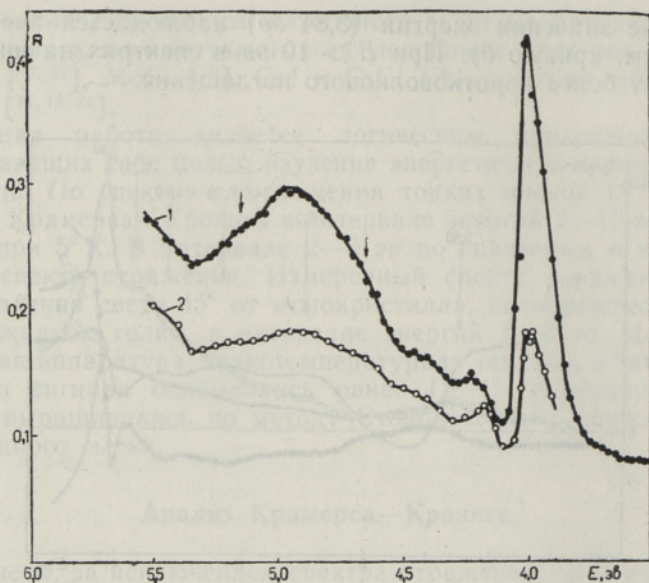


Рис. 4. Спектры отражения PbVg_2 при 5°K . 1 — рассчитанный по формуле (4); 2 — измеренный от монокристалла (полированная поверхность, угол падения 45°). Значения R даны в относительных единицах.

Рассчитанный по формуле (4) при 5°K спектр отражения представлен на рис. 4 (кривая 1). При сравнении спектров k , ϵ_2 и R можно видеть, что последний имеет более отчетливую и богатую структуру. Кроме указанных в спектрах k и ϵ_2 максимумов, в спектре отражения наблюдаются особенности при 4,65 и 5,15 эв. Кривая 2 представляет измеренный от находящегося непосредственно в жидком гелии монокристалла спектр отражения. Как видно из рисунка, совпадение рассчитанного и измеренного спектров хорошее. Отличие последнего заключается в наблюдаемом расщеплении длинноволнового максимума, величина расщепления составляет $\sim 30 \text{ мэв}$, а также в смещении второго пика ($E_M = 4,17 \text{ эв}$) по сравнению с рассчитанным. Подобное несовпадение, очевидно, можно объяснить плохой структурой тонких пленок или же температурными напряжениями [2-4, 17, 18].

Обсуждение результатов

Без теоретического расчета энергетического спектра интерпретация экспериментальных данных затруднительна, однако все-таки в некоторой степени возможна (см., напр., анализ в [19]).

Проведем анализ в первую очередь длинноволновой части спектра фундаментального поглощения (отражения). Отвлекаясь от структуры длинноволнового пика, рассмотрим максимумы при 3,99 и 4,17 эв в качестве первого и второго членов экситона Ванье [23]. Энергия связи экситона $E_{\text{exc}} = 4/3(E_{M_2} - E_{M_1}) = 0,24 \text{ эв}$. Из результатов изучения инфракрасного поглощения [24], учитывая соотношения Лиддена—Сакса—Теллера [25], можно определить частоту продольного оптического фоновона

$$\omega_l = \left(\frac{\epsilon_s}{\epsilon_0} \right)^{1/2} \omega_t, \quad (5)$$

где ω_t , ω_l — частоты поперечного и продольного фононов соответственно; ϵ_s , ϵ_o — статическая и оптическая диэлектрические постоянные, равные соответственно 30 [26] и 6,41 [24, 28]. При $\omega_t = 1,14 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ получим частоту продольного оптического фонона $\omega_l = 2,48 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ ($\hbar\omega_l = 16 \text{ мэв}$). Таким образом, видно, что $E_{\text{exc}} > \hbar\omega_l$ и согласно теории [23, 27] взаимодействие образующих экситон электрона и дырки можно описывать потенциалом $1/\epsilon_o r$, где r — расстояние между электроном и дыркой. В этом случае, используя значения $\epsilon_o = 6,41$, получим приведенную массу экситона $\mu = 0,724 m_e$ и радиус в нижнем состоянии экситона $r_1 = 4,6 \text{ \AA}$, что больше радиуса иона Pb^{++} в решетке PbVg_2 (постоянные решетки PbVg_2 : $a = 4,175$; $b = 8,02$ и $c = 9,485 \text{ \AA}$ [28]).

Следует заметить, что используя ϵ_o для оценки параметров экситона, мы тем самым учли электронную поляризацию. Хорошо известно, что константа поляронной связи электронной поляризуемости для щелочногалогидных кристаллов $\alpha_e \approx 0,5 < 1$ [30], что приводит к малому изменению массы частиц при учете электронной поляризации. Действительно [20],

$$m_p = \left(1 + \frac{\alpha}{6}\right) m_b, \quad (6)$$

где m_p , m_b — поляронная (в результате электронной поляризации) и зонная массы носителей соответственно. В случае PbVg_2 большое значение приведенной массы экситона указывает на большую величину константы поляронной связи $\alpha_e \geq 1$. Учет решеточной поляризации [30] приводит к еще большему значению поляронных масс носителей. Это следует из (6), если учесть, что константа поляронной связи (решеточная поляризация), как правило, $\alpha_L \approx 2,5-4$ [17, 29, 30].

Учитывая $E_{\text{exc}} + E_{M_1} = E_g$, получим величину энергии зона—зона переходов, равную $E_g = 4,23 \text{ эв}$, что неплохо согласуется с экспериментально найденной нами по резкому нарастанию фосфоресценции величиной $E_g = 4,34 \text{ эв}$ [12], а также с результатами исследования спектральной зависимости фотопроводимости [16]. Несколько хуже величина $E_g = 4,23 \text{ эв}$ согласуется с данными работ [9, 10] ($E_g = 3,96 \text{ эв}$), а также с работой [31] по диффузному отражению ($E_g = 3,2 \div 3,4 \text{ эв}$). Расхождение наших оценок с оценками работ [9, 10] неизбежно, поскольку авторы последних использовали простейший случай теории Эллиота [32] и не учитывали вклада в плотность состояний от второго члена экситонной серии. Заметим, что при температуре 5° К форму длинноволновой полосы поглощения как в спектре $\epsilon_2(\omega)$, так и в спектре $R(\omega)$ не удается описать гауссовой кривой.

Оценка силы осциллятора сложной длинноволновой полосы поглощения выполнена по формуле Смакулы [33]

$$f = 0,82 \frac{n}{(n+2)^2} \frac{1}{N} \int_{E_1}^{E_2} k(E) dE, \quad (7)$$

где n — показатель преломления; N — число поглотителей (ионов свинца) в 1 см^3 . В качестве пределов E_1 и E_2 выбраны точки 4,10 и 3,75 эв на крыльях длинноволнового экситонного максимума.

При 5° К сила осциллятора $f = 0,03$, что очень близко к значению $f = 0,04$, определенному для PbCl_2 нами ранее [13].

Расщепление длинноволнового экситонного пика объяснялось нами [12, 13] расщеплением уровня 3P_1 иона свинца в кристаллическом поле. Согласно модели катионного экситона, верхняя валентная зона PbVg_2 является зоной s -типа и нижайшая зона проводимости — p -типа, воз-

можно, также расщепленная, как и экситонная зона. Минимум зоны проводимости должен быть более пологим, чем максимум валентной зоны, так как в случае PbVg_2 дырка легче электрона ($m_e > m_h$) [16]. Возможно, что экситонный переход ($E_M = 3,99 \text{ эВ}$) нужно связывать с прямым переходом в центре зоны Бриллюэна (точка Γ).

Сопоставление спектров поглощения PbVg_2 со спектрами поглощения KBg-Pb , приведенное в работах [4-6], показывает, что полосы поглощения бромистого свинца с $E_M = 3,84; 4,8; 5,7 \text{ эВ}$ (см. рис. 1) соответствуют переходам $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$; $^1S_0 \rightarrow ^3P_2$; $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ в ионе свинца, а полоса с $E_M = 7,0 \text{ эВ}$ близка по энергии к анионному экситону (дырка $4p^6$ в ионе Vg^-) во многих бромидах.

Появляющаяся дополнительная структура в спектрах (особенно в отражении; см. рис. 4) при 5°K , очевидно, связана с расщеплением триплетных уровней свинца. Действительно, PbVg_2 ромбической сингонии с решеткой Бравэ Γ_0 имеет симметрию D_{2h} [28, 34, 35], что связано с сильной анизотропией таких кристаллов [3, 28]. Все неприводимые представления группы симметрии D_{2h} одномерны, поэтому все триплетные состояния в кристаллическом поле этой симметрии должны расщепляться на три компонента. Такая ситуация должна приводить к сильной структурности спектра, что и наблюдается на опыте.

Большой коэффициент поглощения и температурная чувствительность максимумов с $E_M = 4,8; 5,7 \text{ эВ}$ заставляют предположить, что эти состояния сопоставимы с прямыми экситонными переходами (ср. [17]). Однако размытость этих полос указывает на малое время жизни таких экситонов в результате распада на электронно-дырочные пары при переходе в нижайшие экситонные состояния.

Хотя для решетки Бравэ ромбической сингонии первая зона Бриллюэна довольно-таки проста [36], без теоретического расчета невозможно предсказать, в какой точке зоны Бриллюэна происходят переходы, ответственные за полосы в спектре, поскольку все высокосимметричные точки зоны $\Gamma(0; 0; 0)$, $X(\pi/a_1; 0; 0)$, $R(\pi/a_1; \pi/a_2; \pi/a_3)$, $S(\pi/a_1; \pi/a_2; 0)$ обладают одинаковой точечной группой симметрии и не отличаются качественной картиной расщепления.

Авторы искренне благодарны Р. Сонн за выращивание монокристаллов PbVg_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Fesefeldt H., Z. Phys., **64**, 741 (1930).
2. Kojima M., Yanada T., Sci. Repts Tohoku Univ., Ser. 1, **45**, 23 (1961).
3. De Vries K. J., Van Santen J. H., Physica, **30**, 2051 (1964); De Vries K. J., Thesis, Utrecht, 1965.
4. Малышева А. Ф., Тр. ИФА АН ЭССР, № 12, 111 (1960).
5. Best K.-J., Z. Phys., **163**, 309 (1961); Phys. Kondens. Materie, **1**, 316 (1963).
6. Ильмас Э. Р., Кинк Р. А., Лийдья Г. Г., Малышева А. Ф., Тр. ИФА АН ЭССР, № 26, 112 (1964).
7. Bettinali C., Ferrarasso G., Z. phys. Chem. (Frankfurt), **67**, 1 (1969).
8. Крамаренко Н. Л., Милославский В. К., Набойкин Ю. В., УФЖ, **15**, 416 (1970); там же, **16**, 1240 (1971).
9. Крамаренко Н. Л., Милославский В. К., Набойкин Ю. В., Мат-лы XIX совещ. по люминесценции, Рига, ч. II, 1970, с. 114.
10. Крамаренко Н. Л., Милославский В. К., Набойкин Ю. В., Тр. ФТИИТ, Харьков, 1970.
11. Лийдья Г. Г., Малышева А. Ф., Плеханов В. Г., Изв. АН ЛатССР, Сер. физ.-техн. н., № 6, 116 (1969).
12. Лийдья Г. Г., Плеханов В. Г., Малышева А. Ф., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **19**, 328 (1970).
13. Лийдья Г. Г., Плеханов В. Г., Мат-лы XIX совещ. по люминесценции, Рига, ч. II, 1970, с. 134; Опт. и спектр., **32**, 86 (1972).

14. Лийдья Г. Г., Добржанский Г. Ф., Плеханов В. Г., Тр. ИФА АН ЭССР, № 39, 64 (1971).
15. Canit J. C., Phys. Stat. Sol., 38, K153 (1970).
16. Verwey J. F., Westeringk N. G., Physica, 42, 293 (1969); Verwey J. F., Thesis, Utrecht, 1967.
17. Bachrach R. Z., Brown F. C., Phys. Rev. Lett., 21, 685 (1968); Phys. Rev., B1, 818 (1970); Bachrach R. Z., Thesis, Urbana, 1969.
18. Kurita S., Kobayashi K., Techn. Repts YSSR, Tokyo Univ., Ser. A, No. 430 (1970).
19. Matsui A., Walker W. C., JOSA, 60, 358 (1970).
20. Ильмас Э. Р., Кинк Р. А., Лийдья Г. Г., Лушник Ч. Б., Тр. ИФА АН ЭССР, № 23, 221 (1963); Saito H., Onaka R., J. Phys. Soc. Japan, 28, 1380 (1970).
21. Кристофель Н. Н., Тр. ИФА АН ЭССР, № 32, 69 (1967); Inoue M., Okazaki M., J. Phys. Soc. Japan, 30, 582 (1971).
22. Тауц Я., Оптические свойства полупроводников, М., 1967, с. 10.
23. Нокс Р., Теория экситонов, М., 1966.
24. Moss T. S., Peacock A. G., Infrared Phys., 1, 104 (1961); Hadni A., Morlot G., Brehat F., Spectrochim. acta, A24, 1167 (1968).
25. Lyddane R. H., Sachs R. G., Teller E., Phys. Rev., 59, 673 (1941).
26. Справочник химика, т. I, Л.—М., 1963, с. 961.
27. Mahanti S. D., Varma C. M., Phys. Rev. Lett., 25, 1115 (1970).
28. Nieuwenkamp W., Bijvoet J. M., Z. Krist., 84, 49 (1933).
29. Fowler W. B., Phys. Rev., 151, 657 (1966).
30. Inoue M., Mahutte C. K., Wang S., Phys. Rev., B2, 539 (1970).
31. Tandone S., Gupta J. P., Phys. Stat. Sol., 38, 363 (1970).
32. Elliot R. J., Phys. Rev., 108, 1384 (1957).
33. Smakula A., Z. Phys., 59, 603 (1930).
34. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Статистическая физика, М., 1964.
35. Ковалев О. В., Неприводимые представления пространственных групп, Киев, 1961.
36. Гемус Д. М., УФЖ, 8, 954 (1963).

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
24/IX 1971

G. LIIDJA, V. PLEKHANOV

SEATINABROMIIDI OPTILISED KONSTANDID JA EKSITONSEISUNDID

Temperatuuril 295 °K energiavaheмикus 2—10 eV ja temperatuuril 5 °K energiavaheмикus 2—6 eV mõõdetud õhukeste PbBr₂-kilede neeldumisspektrite alusel arvutati Kramersi-Kronigi valemi abil optilised näitajad ϵ_1 , ϵ_2 , n , k . 4,2 °K juures mõõdetud PbBr₂ monokristalli peegeldumisspekter on heas kooskõlas valemist $R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$ arvatuga, kuid täiendavalt ilmneb peegeldumisspektris pikalainelise ekstitonriba ($E_M = -3,99$ eV) lõhenemine kaheks komponendiks ($\Delta E = 30$ meV), mis on tingitud kristallisisest elektriväljast (sümmeetria D_{2h}). Tulemusi analüüsitakse katiooneksitoni (vt. ka [11, 12, 17, 21]) mudelist lähtudes, arvestades elektron- ja võrepolarisatsiooni.

G. LIIDJA, V. PLEKHANOV

OPTICAL CONSTANTS AND EXCITON STATES IN LEAD BROMIDE

Absorption spectra of thin PbBr₂ films are measured in the energy region of 2—10 eV at RT and 2—6 eV at LHeT. Optical constants ϵ_1 , ϵ_2 , n and k were derived via Kramers-Kronig analysis. The calculated reflectivity spectrum $R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$ agrees well with the one measured on a monocrystal at 4.2 °K. In addition, the long wavelength exciton peak ($E_{max} = 3.99$ eV) in reflectivity spectrum is split into two components with a gap of 0.030 eV due to the crystal field in the lattice having the point symmetry D_{2h} . The spectral dependence of optical constants is discussed in terms of the "cation exciton" model (excitation of Pb⁺⁺, see also [11, 12, 17, 21] and Physics Abstracts, 74, 2822 (1971)). The considerably large exciton binding energy $E_{exc} = 0.24$ eV may be a consequence of electronic polarization since lead bromide possesses a high electronic polarizability.