

<https://doi.org/10.3176/phys.math.1970.3.10>

Г. ЛИИДЬЯ, В. ПЛЕХАНОВ, А. МАЛЫШЕВА

ЭКСИТОНЫ В PbCl_2 И PbBr_2

В работе измерены спектры фундаментального поглощения тонких пленок PbCl_2 и PbBr_2 и спектр отражения монокристалла PbCl_2 . При температуре жидкого гелия энергия, соответствующая максимумам длинноволновых полос поглощения, для PbCl_2 равна 4,69 эв, для PbBr_2 — 3,99 эв. В спектре отражения монокристалла PbCl_2 обнаружено расщепление экситонной полосы на два компонента с расстоянием 0,044 эв. Из спектральной зависимости выхода рекомбинационной люминесценции, связанной с рождением свободных носителей, определена ширина запрещенной зоны: 5,38 эв для PbCl_2 и 4,34 эв для PbBr_2 , а также энергия связи экситона, равная 0,69 и 0,35 эв соответственно. Результаты интерпретируются в свете экситона малого радиуса при учете двух возможностей: возбуждение Pb^{++} (катионный экситон) и Cl^- (анионный экситон).

Введение

Для ионных кристаллов, состоящих из положительных и отрицательных ионов, определенный смысл имеют понятия анионного (ex^-) и катионного (ex^+) экситонов. В случае экситона Френкеля анионный экситон означает, что экситонная волна состоит из возбужденных состояний анионов. В зонной картине анионный экситон означает, что тяжелый дырочный компонент экситона преимущественно локализован на анионах. В ионных кристаллах одновременно могут существовать оба типа экситонов, однако наиболее стабильными электронными возбуждениями являются самые низкоэнергетические экситоны и электронно-дырочные пары (ep), которые проявляются в различных физических процессах (см., напр., [1]).

В щелочногалогидных кристаллах для низкоэнергетических элементарных возбуждений выполняется соотношение $E(ex^-) < E(ep) < E(ex^+)$, благодаря которому в этих кристаллах подробно изучена роль анионных экситонов во многих физических явлениях.

Большой интерес представляет изучение соединений, для которых самыми низкоэнергетическими электронными возбуждениями являются катионные экситоны, т. е. когда $E(ex^+) < E(ex^-)$. К таким соединениям, как это было показано в работах [2, 3], могут относиться галоидные соли ртутиподобных ионов (например, TlCl , InCl , PbCl_2 и др.). Для TlCl и TlBr принадлежность длинноволновой полосы поглощения катионному экситону подтверждается в работе [4]. Теоретический расчет для катионного экситона в кристалле TlCl , связанного с переходом $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ в ионе таллия, проведен в работе [5]. Вычисленная энергия экситона близка к энергии одной из длинноволновых полос поглощения, полученных экспериментально.

Из галоидных солей свинца наиболее изученным является PbJ_2 [6-14]. Тем не менее единой интерпретации длинноволновых полос поглощения пока не существует. С. Никитин [6] обнаружил в спектре поглощения PbJ_2 водородоподобную серию линий экситона большого радиуса, подчиняющихся следующей закономерности:

$$\nu_k = 20711 - \frac{1144}{k^2} \text{ (см}^{-1}\text{)}, \quad k = 2, 3, 4 \dots$$

Исключение составляет линия $k=1$, лежащая на 0,08 эв выше, чем следует из формулы. Автор работ [10] для интерпретации длинноволновых полос поглощения в спектре PbJ_2 привлекает модель возбуждения и приписывает длинноволновые полосы поглощения галогенному дублету, соответствующему переходу $5p^6 \rightarrow 5p^56s$ в ионе йода.

Значительно меньше работ посвящено исследованию спектров PbCl_2 и PbBr_2 [11, 15, 16], где делаются попытки интерпретировать спектры поглощения этих соединений, причем эти интерпретации не совпадают: в работе [16] первая длинноволновая полоса поглощения приписывается анионному экситону, авторы работы [11] на основании сопоставления спектров поглощения PbCl_2 и PbBr_2 со спектрами поглощения соответствующих щелочногалогидных солей и галоидных солей кадмия, активированных свинцом, приходят к выводу, что первые длинноволновые полосы поглощения PbCl_2 и PbBr_2 принадлежат катионному экситону.

Целью настоящей работы являлось дальнейшее изучение природы длинноволновых полос поглощения PbCl_2 и PbBr_2 и поиски тонкой структуры в спектрах, которая могла бы помочь уточнению интерпретации полос.

Экспериментальные результаты

Спектры поглощения были промерены для тонких слоев при 5° К. Слои изготовлялись возгонкой соответствующих солей (марки х.ч.) в вакууме ($\approx 10^{-5}$ тор) на кварцевые пластинки. Толщина слоев определялась на микроинтерферометре Линника МИИ-4. Для измерения спектров поглощения объект помещался в специальный металлический криостат, охлаждаемый жидким гелием. Конструкция криостата позволяла понижать температуру слоя, находящегося в вакууме, до 5° К.

Для измерения спектров отражения брался монокристалл PbCl_2^* , выращенный методом Стокбаргера—Бриджмена. Измерения проводились в криостате другой конструкции, позволявшей помещать кристалл непосредственно в жидкий гелий.

Спектры измерялись на монохроматоре ДМР-4 (щель в максимумах полос спектров поглощения — 0,01 эв). Источником излучения служила водородно-дейтериевая лампа D_2-03 , приемником излучения был ФЭУ-39, сигнал с которого через линейный усилитель постоянного тока регистрировался потенциометром ЭПП-09.

На рис. 1 приведены спектры поглощения PbF_2 , PbCl_2 и PbBr_2 (кривые 1). Спектр поглощения PbF_2 , взятый нами из работы [16], был промерен для тонкого слоя при 20° К.

Для PbF_2 в измеряемой области спектра наблюдается одна полоса с $E_{\lambda} = 5,69$ эв, полуширина которой $\Delta E = 0,16$ эв.

Спектры поглощения PbCl_2 и PbBr_2 при температуре жидкого азота приведены в работе [11].

* Авторы благодарны Г. Добржанскому за предоставление монокристаллов PbCl_2 .

В спектре поглощения $PbCl_2$ при понижении температуры до $5^\circ K$ происходит относительное увеличение интенсивности длинноволновой полосы ($E_m = 4,69 \text{ эв}$), сдвиг полос поглощения в коротковолновую сторону ($\approx 0,0005 \text{ эв/град}$) и появление отчетливой ступеньки в области $\approx 5,3 \text{ эв}$.

В спектре поглощения $PbBr_2$, кроме относительного увеличения интенсивности длинноволновой полосы ($E_m = 3,99 \text{ эв}$) и сдвига ее максимума в коротковолновую сторону ($\approx 0,001 \text{ эв/град}$), наблюдается появление двух ступенек в области 4,22 и 4,45 эв и расщепление полосы, которая при температуре жидкого азота имеет $E_m = 5,7 \text{ эв}$ [11], на две полосы с $E_m = 5,6$ и $5,85 \text{ эв}$ соответственно.

Исследование поглощения на приборе высокой разрешающей силы (спектрограф СТЭ-1 при ширине щели $0,001 \text{ эв}$) не обнаружило тонкой структуры длинноволновой полосы поглощения. Вероятно, она не проявляется или из-за несовершенства структуры и малых размеров кристалликов в слое, или из-за деформации слоев в результате различия в коэффициентах теплового расширения кварцевой подложки и напыленного слоя, как это наблюдалось в случае $TlCl$ [4].

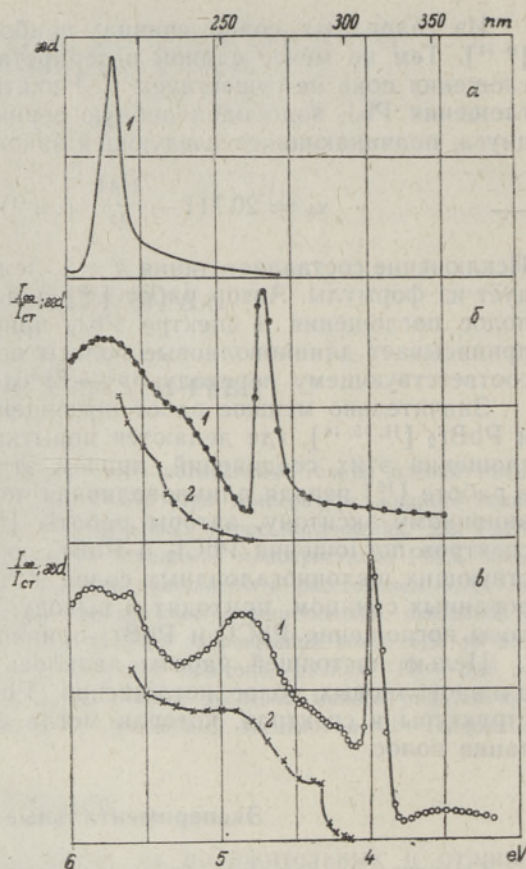


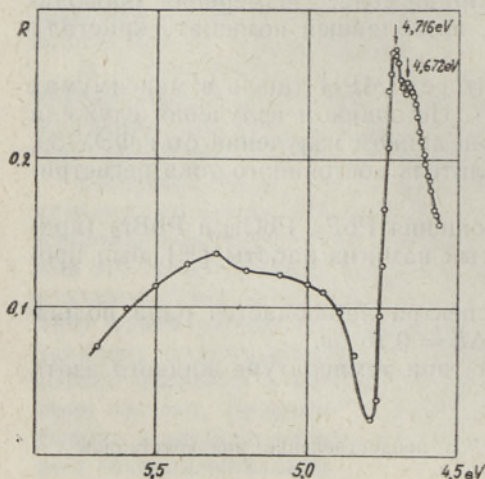
Рис. 1. 1 — спектры поглощения; 2 — I_{∞}/I_{cr} ; а — для PbF_2 [10]; б — для $PbCl_2$ (толщина слоя $d = 350 \text{ \AA}$); в — для $PbBr_2$ ($d = 550 \text{ \AA}$).

Спектр отражения монокристалла $PbCl_2$, приведенный на рис. 2, в основном повторяет форму спектра поглощения тонкого слоя. Различие заключается в том, что в спектре отражения наблюдается расщепление длинноволнового пика, равное $0,044 \text{ эв}$ (ширина щели $0,004 \text{ эв}$).

Для определения энергии переходов зона-зона был использован

Рис. 2. Спектр отражения монокристалла $PbCl_2$.

Коэффициент отражения дан в относительных единицах, соответствующих интенсивности света, отраженного от неплюской свежесколотой поверхности под углом 45° .



спектрально-кинетический метод [17]. Известно, что когда возбуждающие кванты достигают энергии межзонных переходов, появляются свободные носители заряда, которые при рекомбинации дают свечение с большой инерционностью. Кривые 2 (рис. 1) иллюстрируют зависимость отношения интенсивности медленного компонента свечения к интенсивности стационарной люминесценции $I_{\infty}/I_{ст}$ от длины волны возбуждающего света. Это отношение равно нулю в области первых длинноволновых полос поглощения, начинает расти в области 5,0 эв и резко увеличивается около 5,38 эв для PbCl₂; для PbBr₂ рост отношения $I_{\infty}/I_{ст}$ начинается в области 4,2 эв с резким скачком около 4,34 эв. Предполагая, что длинноволновый «хвост» спектра возбуждения фосфоресценции соответствует ионизации в дефектных участках решетки, мы принимаем для оценки ширины запрещенной зоны энергию резкого подъема в спектре.

Предварительные эксперименты по низкотемпературной люминесценции показывают, что PbCl₂ при возбуждении в экситонной полосе имеет свечение с относительно малыми стоксовыми потерями. При 5° К максимум полосы излучения расположен при 3,79 эв, полуширина полосы $\Delta E = 0,26$ эв.

Обсуждение результатов

Рассмотрим сначала возможность интерпретации длинноволновых полос в спектрах поглощения PbCl₂ и PbBr₂, как первых членов водородоподобной серии линий экситона большого радиуса.

Из резкого подъема отношения $I_{\infty}/I_{ст}$, который отчетливо проявляется для обоих соединений, можно определить энергию межзонного перехода E_g . В табл. 1 приводятся характеристики длинноволновых полос поглощения PbF₂, PbCl₂ и PbBr₂ (положение максимума E_m , полуширина полосы

ΔE , коэффициент поглощения в максимуме K , энергия связи экситона E_{ex}), а также величины E_g для двух последних соединений, определенные по ходу изменения отношения $I_{\infty}/I_{ст}$ в зависимости от длины волны возбуждающего света.

Для водородоподобной серии

$$E_k = E_g - E_{ex}/k^2 \quad \text{при} \quad k = 1, 2, 3 \dots$$

и энергия связи экситона

$$E_{ex} = 13,6 \frac{\mu/m_e}{\epsilon^2},$$

где

E_g — ширина запрещенной зоны, μ — приведенная масса экситона, m_e — масса свободного электрона, ϵ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость.

Радиус экситона, соответствующего первому члену серии,

$$r_1 = r_B \frac{\epsilon}{\mu/m_e},$$

где r_B — радиус боровской орбиты.

Таблица 1

Вещество	E_m	ΔE	K <i>см⁻¹</i>	E_g	E_{ex}
	эв			эв	
PbF ₂	5,69	0,16			
PbCl ₂	4,69	0,15	$1,15 \cdot 10^6$	5,38	0,69
PbBr ₂	3,99	0,13	$7,5 \cdot 10^5$	4,34	0,35

Для PbCl_2 получается $r_1 = 2,2 \text{ \AA}$, что сравнимо с ионными радиусами свинца и хлора ($r_{\text{Pb}^{++}} = 1,26 \text{ \AA}$, $r_{\text{Cl}^-} = 1,81 \text{ \AA}$). Следовательно, экситон в PbCl_2 должен быть локализован на ионе, который поглощает свет, т. е. это экситон Френкеля. Приведенная на основе кулоновского потенциала в среде с ϵ оценка не дает, разумеется, правильного значения для радиуса экситона. Следует также отметить, что в спектре поглощения PbCl_2 (рис. 1, б) нет явных намеков на существование членов с $k \geq 2$.

В PbBr_2 энергия связи экситона в 2 раза меньше, а радиус экситона соответственно больше, хотя и в этом случае длинноволновая полоса вряд ли точно входит в водородоподобную серию. Следует все же отметить, что слабая полоса с максимумом $4,22 \text{ эВ}$ в спектре поглощения PbBr_2 (рис. 1, в) хорошо согласуется с энергией, вычисленной для члена с $k = 2$ водородоподобной серии экситона.

Длинноволновую полосу поглощения, принадлежащую экситону малого радиуса, можно интерпретировать двояко: а) с точки зрения возбуждения иона Pb^{++} , т. е. катионного экситона, и б) с точки зрения возбуждения иона Cl^- , т. е. анионного экситона. Оба случая показаны на рис. 3 стрелками.

Модель катионного экситона. В работах [3, 11] на основании совпадения энергий возбуждения ионов свинца в решетках KF , KCl , KBr , CdCl_2 , CdBr_2 (см. табл. 2) было высказано предположение, что длинноволновые полосы поглощения PbCl_2 и PbBr_2 соответствуют катионным экситонам. Появление этих полос связывалось с переходом $6s^2 \text{ } ^1\text{S}_0 \rightarrow 6s6p \text{ } ^3\text{P}_1$ в ионе свинца. В свете данной модели обнаруженное нами расщепление длинноволнового максимума в спектре отражения PbCl_2 можно рассматривать как расщепление уровня $^3\text{P}_1$ иона свинца в поле кристаллической решетки.

Действительно, вещества PbCl_2 и PbBr_2 с ромбической структурой имеют симметрию группы D_{2h}^{16} . Все неприводимые представления группы симметрии D_{2h} одномерные (см., напр., [20]). Это означает, что в поле такой симметрии вырождение должно полностью сниматься. Уровень $^3\text{P}_1$ трехкратно вырожден и должен расщепляться на 3 компонента. Возможно, что два компонента расщепления лежат столь близко друг к другу, что не могут быть разрешены при измерениях на используемых приборах.

Отметим, что для системы TlCl и TlBr было найдено расщепление длинноволновой полосы поглощения (на порядок меньшее, чем в PbCl_2), которое связывается с влиянием кристаллического поля на состояния катионного экситона [4, 5].

Коротковолновые максимумы в спектре поглощения сопоставляются с переходами между уровнем $^1\text{S}_0$ и восьмью состояниями уровней $^1\text{P}_1$ и $^3\text{P}_2$.

Рассматриваемая модель катионного экситона действительно хорошо объясняет природу длинноволновых полос поглощения, тем не менее остается трудность при определении энергии межзонных переходов: на вопрос, какой уровень или какой ион дает зону проводимости, отстоящую на малом расстоянии (E_{ex}) от экситонного уровня, простая модель катионного экситона не дает ответа, поскольку ближайшая пустая зона Pb^+ лежит на $\sim 15 \text{ эВ}$ выше валентной зоны Pb^{++} .

Таблица 2

Анион	KHal-Pb	$\text{CdHal}_2\text{-Pb}$	PbHal_2
	$E_{\text{м возб}}$	$E_{\text{м возб}}$	$E_{\text{м погл}}$
	<i>эВ</i>		
F	5,075 *		5,69
Cl	4,54 [18]	4,60 [18, 19]	4,69
Br	4,11 [18]	3,95 [19]	3,99

* Частное сообщение Н. Лушик.

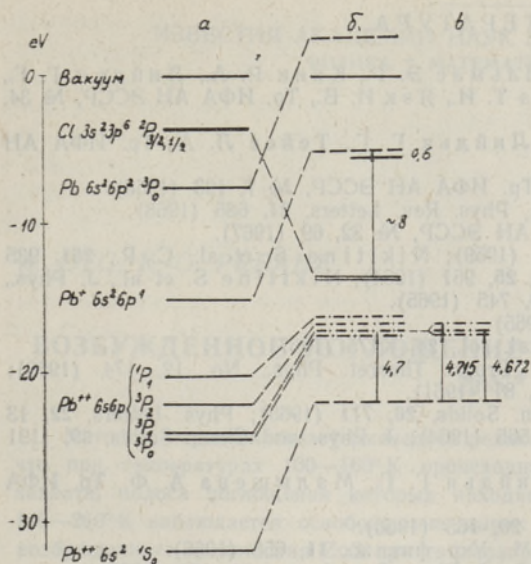


Рис. 3. Схема энергетических уровней.

a — для электрона свободных ионов (атомов) хлора и свинца; *б* — для электрона в кристаллической решетке (приближенно учтена энергия Маделунга, а также «сжатие» возбужденных уровней Pb^{++}); *в* — расщепление уровня 3P_1 иона свинца в кристаллическом поле с симметрией D_{2h} .

спектров взять для $h\nu$ величину 6—7 эв, то для энергии Маделунга получим ≈ 10 эв и $\alpha = 4,8$. Это — разумная величина для двухвалентного соединения $PbCl_2$. Она принята для смещения уровней на рис. 3, б.

Таким образом, анионный экситон в $PbCl_2$, а также в $PbBr_2$ может быть сопоставлен с длинноволновой полосой поглощения, однако оценка энергии, которая этому не противоречит, более грубая, чем в случае с катионным экситоном (ср. с табл. 2).

В спектре анионного экситона должно наблюдаться спин-орбитальное расщепление δ , сравнимое по величине с галогенным дублетом λ в спектрах паров хлора (0,11 эв) или брома (0,47 эв). Полосы поглощения, которые могут быть рассмотрены как компоненты дублета, имеют энергии 4,672 и 4,716 эв в $PbCl_2$ и 3,99 и 4,22 эв в $PbBr_2$. В обоих случаях $\delta < \frac{\lambda}{2}$. Величина дублетного расщепления в кристалле может

несколько меняться в результате обменного взаимодействия между электроном и дыркой, составляющими экситонное состояние, однако не на столь большую величину [22, 23].

Вся совокупность экспериментальных результатов заставляет предпочесть модель катионного экситона. Мы надеемся подтвердить эту модель последующим сообщением о свечении галоидных солей свинца.

Авторы выражают искреннюю благодарность Ч. Лушику и Г. Завгу за полезные дискуссии, а также Р. Кинку за помощь при измерениях.

Модель анионного экситона. В этой модели валентная зона образуется из уровней хлора, зона проводимости — из уровней свинца. Экситонная зона образуется из возбужденных уровней хлора или ближайших соседей. Для грубой оценки энергии полосы поглощения (вернее: некоторой средней энергии межзонных переходов) можно воспользоваться формулой [21]

$$h\nu = E - I + (2\alpha - 1)e^2/r,$$

где

E — энергия сродства галоида к электрону, I — второй ионизационный потенциал катиона, α — постоянная Маделунга, e — заряд электрона, r — расстояние между ионами галоида и свинца. Постоянная Маделунга для данного типа соединений неизвестна. Если, с другой стороны, на основе

ЛИТЕРАТУРА

1. Лушик Ч. Б., Денкс В. П., Ильмас Э. Р., Кинк Р. А., Лийдя Г. Г., Соовик Т. А., Трофимова Т. И., Яэк И. В., Тр. ИФА АН ЭССР, № 34, 89 (1966).
2. Лушик Ч. Б., Лушик Н. Е., Лийдя Г. Г., Тейсс Л. А., Тр. ИФА АН ЭССР, № 6, 63 (1957).
3. Лушик Ч. Б., Лийдя Г. Г., Тр. ИФА АН ЭССР, № 7, 193 (1958).
4. Wachrach R. Z., Brown F. C., Phys. Rev. Letters, **21**, 685 (1968).
5. Кристофель Н. Н., Тр. ИФА АН ЭССР, № 32, 69 (1967).
6. Nikitine S., Philos. Mag., **4**, 1 (1959); Nikitine S. et al., C. R., **251**, 935 (1960); J. Phys. and Chem. Solids, **25**, 951 (1964); Nikitine S. et al., J. Phys., **26**, 132 (1965); J. Phys. Chem., **69**, 745 (1965).
7. Brahm S., C. R., **261**, 5052 (1965).
8. Chita L., Tenescu E., Phys. stat. sol., **24**, K175 (1967).
9. Imai I., Ishiguro K., Suppl. Progr. Theoret. Phys., No. 12, 174 (1959); J. Phys. and Chem. Solids, **22**, 81 (1961).
10. Tubbs M. R., J. Phys. and Chem. Solids, **26**, 711 (1965); Phys. Letters, **22**, 13 (1966); Proc. Roy. Soc., **A280**, 566 (1964); J. Phys. and Chem. Solids, **29**, 1191 (1968).
11. Ильмас Э. Р., Кинк Р. А., Лийдя Г. Г., Малышева А. Ф., Тр. ИФА АН ЭССР, **26**, 112 (1963).
12. Соболев В. В., Опт. и спектр., **20**, 165 (1966).
13. Горбань И. С., Косарев В. М., Укр. физ. ж., **11**, 658 (1966).
14. Greenaway D. L., Harbeke G., J. Phys. Soc. Japan, **21**, 151 (1966).
15. Best K.-J., Z. Phys., **163**, 309 (1961).
16. Best K.-J., Phys. Kondens. Materie, **1**, 316 (1963).
17. Яэк И. В., Лийдя Г. Г., Опт. и спектр., **8**, 142 (1960).
18. Малышева А. Ф., Тр. ИФА АН ЭССР, № 12, 111 (1960).
19. Ильмас Э. Р., Тр. ИФА АН ЭССР, № 21, 83 (1962).
20. Багавантам С., Венкатарайуду Г., Теория групп и ее применение к физическим проблемам, ИЛ, 1959.
21. Хакен Г., УФН, **68**, 565 (1959).
22. Knox R. S., Inchauspé N., Phys. Rev., **116**, 1093 (1959).
23. Miyakawa T., Oyama S., J. Phys. Soc. Japan, **24**, 996 (1968).

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
19/VIII 1969

G. LIIDJA, V. PLEKHANOV, A. MALOSEVA

PbCl₂ JA PbBr₂ EKSITONID

Mõõdeti PbCl₂ ja PbBr₂ õhukeste kiledede ja PbCl₂ monokristalli optilisi karakteristivõid vedela heeliumi temperatuuril. Tulemusi kasutati kristallvõre ergutatud elektronseisundite (elektronid juhtivustsoonis, Frenkeli ja Wannier-Motti tüüpi eksitonid) identifitseerimiseks. Pikalaineline fundamentaalneeldumise maksimum vastab tõenäoliselt nn. katiooneksitonile, s. o. Pb⁺⁺iooni ergutamisele. PbBr₂ spektreis leiti ka suure raadiusega eksitoni neeldumisjoonte seeria tunnusemäärke.

G. LIIDJA, V. PLEKHANOV, A. MALYSHEVA

EXCITONS IN PbCl₂ AND PbBr₂

The absorption spectra of PbCl₂ and PbBr₂ thin films and the reflection spectrum of a PbCl₂ single crystal have been measured in the fundamental absorption region. At the liquid helium temperature, the maxima of the long wave exciton absorption bands are at 4.69 eV and 3.99 eV in PbCl₂ and PbBr₂, respectively. In the reflection spectrum, the exciton peak of PbCl₂ splits into two components with a gap of 0.044 eV. The band gap (5.38 eV in PbCl₂ and 4.34 eV in PbBr₂) and the exciton binding energy (0.69 eV for PbCl₂ and 0.35 eV for PbBr₂) have been estimated, making use of the spectral dependence of the recombination luminescence yield, corresponding to the creation efficiency of free carriers. The results are interpreted in terms of two different models of short range excitons: that of the "cation exciton" (Pb⁺⁺) and the "anion exciton" (Cl⁻). Probably, the former is responsible for the long wavelength absorption peak. In PbBr₂, the Wannier-Mott exciton may be also present.