

УДК 539.184 : 548.0.62-416 : 661.482

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСИТОННОГО СПЕКТРА  
В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ PbJ<sub>2</sub>  
МЕТОДОМ ФАРАДЕЕВСКОГО ВРАЩЕНИЯ

B. B. Муссил, A. I. Рыбалка, B. K. Милюславский  
и Нгуен Ван Тъен

Исследован эффект Фарадея в тонких текстурированных пленках PbJ<sub>2</sub>, осажденных в вакууме на подложки из стекла и NaCl. В спектре фарадеевского вращения пленок, осажденных на NaCl, наблюдаются три минимума: сильный пик *A*, соответствующий основному экситонному состоянию ( $n=1$ ), и более слабые коротковолновые пики *B* и *B'*. Обнаружено ослабление и размытие пика *A* с уменьшением толщины пленок; в то же время амплитуда пиков *B* и *B'* не меняется при изменении толщины от 600 до 100 Å. Предполагается принадлежность пиков *B* и *B'* поверхностным экситонам, возбуждаемым в молекулярных слоях J—Pb—J, граничащих с вакуумом и подложкой соответственно. Показана возможность наблюдения поверхностных экситонов в кристаллах слоистого типа.

Изучение экситонного спектра в тонких пленках диэлектриков и полупроводников представляет интерес по нескольким причинам. При уменьшении размеров образцов в одном направлении возникает размерное квантование энергетического спектра электронов, приводящее к сдвигу и перестройке экситонного спектра. Уменьшение размеров по-разному влияет на экситонные линии, принадлежащие различным квантовым состояниям, если же линии принадлежат состояниям с различным значением главного квантового числа  $n$ , их ослабление и сдвиг при изменении толщины существенно различаются [1, 2]. Малые размеры влияют также на полуширину экситонных полос за счет рассеяния на поверхности и границах зерен. Так как в тонких пленках велика роль поверхности, они являются хорошим объектом для выявления различных поверхностных эффектов, связанных с образованием поверхностных экситонов, «мертвых» слоев на границах [3–5] и др.

В настоящей работе исследуется экситонный спектр в тонких пленках PbJ<sub>2</sub>. Двухиодистый свинец формируется в кристаллы гексагональной слоевой структуры и имеет сложный экситонный спектр из-за сильной анизотропии. Тонкая структура экситонного спектра PbJ<sub>2</sub> явилась предметом длительного изучения, и по этому вопросу опубликовано свыше 20 работ. Однако до настоящего времени нет ясного понимания природы тонкой структуры из-за сложности спектра, невозможности объяснения спектра с помощью модели экситона большого радиуса, а также изменчивости тонкой структуры в зависимости от условий приготовления образцов [6, 7].

Метод приготовления тонких пленок PbJ<sub>2</sub>  
и их структура

Тонкие пленки были приготовлены путем вакуумного осаждения при давлении  $10^{-4} \div 10^{-5}$  мм рт. ст. на подогретые до 150° С подложки из стекла и NaCl при скорости осаждения  $10 \div 20$  Å/с. Исходным материалом служил химически чистый порошок PbJ<sub>2</sub>, сублимация которого ве-

лась из молибденового испарителя. Применялось два метода осаждения пленок: а) через вращающийся экран со специальным вырезом и б) метод навесок. Вращающийся экран обеспечивал одновременное приготовление пленок различных толщин  $t$  при прочих равных условиях осаждения. Обнаружено, что оба метода дают сходные по структуре образцы. Температура подложек  $T_n = 150^\circ\text{C}$  близка к оптимальной, так как при больших  $T_n$  возникает реиспарение пленок, при меньших  $T_n$  образуются пленки, менее совершенные по структуре и оптическим спектрам.

Для получения электронограмм и снимков под электронным микроскопом пленки  $\text{PbJ}_2$  осаждались на подложки  $\text{NaCl}$ , предварительно покрытые угольной пленкой. Электронограммы указывают на образование поликристаллических текстурированных пленок с осью текстуры, параллельной оси  $c$  и нормальной к подложке, что означает ориентацию молекулярных слоев  $J-\text{Pb}-J$  параллельно подложке. Электронограммы, снятые при косом падении электронного пучка на пленку, свидетельствуют об образовании политипа  $2H$ . Пленки  $\text{PbJ}_2$  изучались также под электронным микроскопом УЭМВ-100К. Наиболее тонкие пленки (рис. 1, а) почти сплошные с фактором заполнения около 65% при  $t=35 \text{ \AA}$  и 90% при  $60 \text{ \AA}$ . Высокие значения фактора заполнения при сравнительно малых  $t$  говорят о преимущественном разрастании кристаллитов вдоль подложки, чему способствует их ориентация. Уже при толщинах, больших  $100 \text{ \AA}$ , пленка становится сплошной (рис. 1, б), на фоне которой видны отдельные кристаллиты неправильной формы, свидетельствующие о собирательной кристаллизации. При  $t \approx 350 \div 450 \text{ \AA}$  пленки рекристаллизуются (рис. 1, в); отдельные зерна в пленке имеют плоскую форму и правильную огранку, размеры зерен около  $3000 \text{ \AA}$ . Наблюдаемый механизм роста пленок  $\text{PbJ}_2$  сходен с механизмом роста пленок  $\text{PbTe}$  на  $\text{NaCl}$  на начальных стадиях конденсации [8] и характерен для ступенчатой кристаллизации.

#### Метод измерения экситонного спектра $\text{PbJ}_2$

Экситонный спектр исследовался методом фарадеевского вращения (ФВ). ФВ обладает преимуществом бесконтактного метода модуляционной спектроскопии, так как при  $\Delta E \ll \Gamma$  ( $\Delta E$  — энергия зеемановского расщепления линии поглощения,  $\Gamma$  — ее полуширина) угол поворота плоскости поляризации в магнитном поле  $\Theta$  пропорционален производной от показателя преломления по частоте излучения [9]. Измерение ФВ проводилось в спектральном интервале от 2.48 до 2.54 эВ, охватывающем область экситонного поглощения. Для низкотемпературных измерений образец укреплялся на медном пальце оптического криостата, помещенного между полюсами магнита. Дополнительное вращение окон криостата и подложки компенсировалось с помощью фарадеевской ячейки, помещенной на пути светового луча. Ошибка в определении малых углов поворота не превышала  $\pm 0.1$  мин.

Толщинная зависимость ФВ исследовалась в интервале  $20 \div 600 \text{ \AA}$ . Для определения  $t$  использовалась градуировочная кривая зависимости

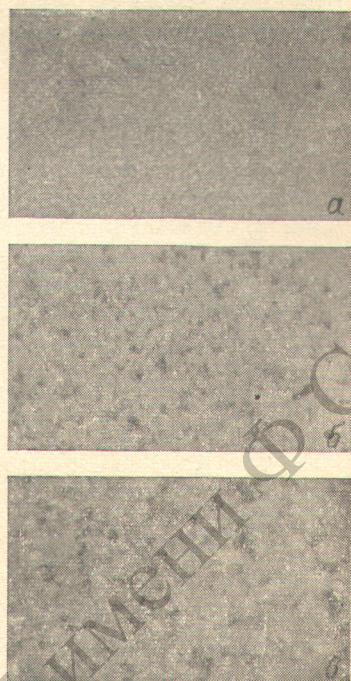


Рис. 1. Электронномикроскопические снимки пленок  $\text{PbJ}_2$  разной толщины,  $T_n = 150^\circ\text{C}$ .  
а —  $t=35$ , б — 90, в —  $300 \text{ \AA}$ .  
Увеличение  $8000\times$ .

оптической плотности пленок PbJ<sub>2</sub> при  $\lambda=4000 \text{ \AA}$  от  $t$ . Выбор длины волны  $\lambda$  для построения кривой  $D(t)$  обусловлен высоким значением  $D$  при сравнительно малых  $t$  и монотонной зависимостью  $D(t)$  в указанном интервале  $t$ . Измерение толщин для построения градуировочного графика выполнено методом Толанского на пленках PbJ<sub>2</sub> на стеклянной подложке. При определении  $t$  пленок на NaCl с помощью кривой  $D(t)$  предполагалось равенство оптических плотностей при одинаковых  $t$  для пленок на различных подложках.

### Результаты измерений и их обсуждение

Экситонная  $A$ -полоса ( $n=1$ ). В спектре ФВ, так же как и в спектре поглощения, наблюдается сильная длинноволновая  $A$ -полоса (рис. 2), отвечающая экситонному состоянию с  $n=1$ , и узкие и слабые коротковолновые пики  $B$  и  $B'$ , поведение которых в зависимости от толщины будет обсуждено позже.

Пленки, осажденные при одинаковых условиях на различные подложки (стекло и NaCl), имеют существенно различающиеся контуры ФВ.

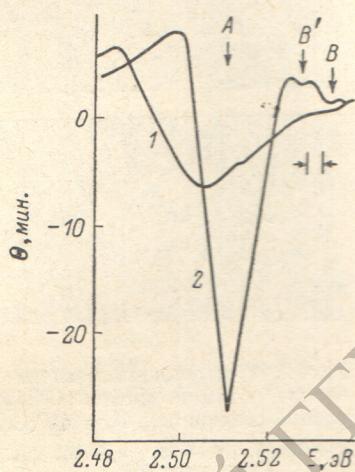


Рис. 2. Фарадеевское вращение в пленках PbJ<sub>2</sub>, осажденных на стеклянную подложку (1), на плоскость (100) монокристалла NaCl (2).

$T_{\text{п}}=150^\circ \text{C}$ ,  $t=575 \text{ \AA}$ ,  $H=20.5 \text{ кГс}$ , температура измерения 90 К.

экситонной полосы,  $\mu_B$  — магнетон Бора. Для исключения фона ФВ за счет междузонных переходов величину  $Q(E_{\text{ex}})$  удобно определять по разности  $\Delta\Theta$

$$\Delta\Theta = \Theta(E_{\text{max}}) - \Theta(E_{\text{ex}}) = 1.302 |\Theta(E_{\text{ex}})|. \quad (3)$$

Экспериментальные контуры  $\Theta(E)$  асимметричны и имеют более полное коротковолновое крыло. Предполагая, что в случае слабой асимметрии сохраняются соотношения (1)–(3), по длинноволновому крылу  $\Theta(E)$  можно найти  $\Gamma$ . Для пленок, осажденных на стекло,  $\Gamma=0.022 \text{ эВ}$ , на NaCl  $\Gamma=0.012 \text{ эВ}$  (90 К). Последнее значение  $\Gamma$  близко к полуширине экситонной  $A$ -полосы для монокристаллов ( $\Gamma=0.012 \text{ эВ}$ , 77 К [10]) и определяется главным образом экситон-фононным взаимодействием [9]. Сильное уширение экситонной полосы в пленках на стекле объясняется, таким образом, структурными нарушениями в пленках PbJ<sub>2</sub>, осажденных на аморфную подложку. Структурное уширение сопровождается сильным ослаблением  $\Delta\Theta$ , так как  $|\Theta(E_{\text{ex}})| \sim \Gamma^{-2}$ .

Положение минимумов  $\Theta(E)$  в пленках на различных подложках не поддается простой интерпретации;  $E_{\text{ex}}=2.511 \text{ эВ}$  (NaCl) и  $2.505 \text{ эВ}$

Для анализа этих различий введем основные характеристики контура. Спектральная зависимость  $\Theta(E)$  определяется контуром полосы поглощения, на которой исследуется ФВ. В случае простых симметричных контуров полос поглощения (лорентцев или гауссов контур) спектральное положение минимума  $\Theta(E)$  при положительном  $g$ -факторе соответствует положению максимума полосы поглощения  $E_{\text{ex}}$ , а спектральный интервал между минимумом и побочными максимумами на крыльях  $\Theta(E)$  определяется полушириной полосы  $\Gamma$ . В случае гауссового контура полосы поглощения [9]

$$\Delta E = E_{\text{max}} - E_{\text{ex}} = 0.925 \text{ Г}, \quad (1)$$

где  $E_{\text{max}}$  — положение побочного максимума; угол поворота плоскости поляризации при  $E_{\text{ex}}$

$$\Theta(E_{\text{ex}}) = -\frac{4\pi \ln 2e^2 \hbar \mu_B}{mc n_0 \Omega f^2} g_{\text{ex}} f t H, \quad (2)$$

где  $n_0$  — показатель преломления при  $E=E_{\text{ex}}$ ,  $f$  — сила осциллятора на элементарную ячейку объемом  $\Omega$ ,  $g_{\text{ex}}$  —  $g$ -фактор магнетона Бора. Для исключения фона ФВ за

$$\Delta\Theta = \Theta(E_{\text{max}}) - \Theta(E_{\text{ex}}) = 1.302 |\Theta(E_{\text{ex}})|. \quad (3)$$

Экспериментальные контуры  $\Theta(E)$  асимметричны и имеют более полное коротковолновое крыло. Предполагая, что в случае слабой асимметрии сохраняются соотношения (1)–(3), по длинноволновому крылу  $\Theta(E)$  можно найти  $\Gamma$ . Для пленок, осажденных на стекло,  $\Gamma=0.022 \text{ эВ}$ , на NaCl  $\Gamma=0.012 \text{ эВ}$  (90 К). Последнее значение  $\Gamma$  близко к полуширине экситонной  $A$ -полосы для монокристаллов ( $\Gamma=0.012 \text{ эВ}$ , 77 К [10]) и определяется главным образом экситон-фононным взаимодействием [9]. Сильное уширение экситонной полосы в пленках на стекле объясняется, таким образом, структурными нарушениями в пленках PbJ<sub>2</sub>, осажденных на аморфную подложку. Структурное уширение сопровождается сильным ослаблением  $\Delta\Theta$ , так как  $|\Theta(E_{\text{ex}})| \sim \Gamma^{-2}$ .

Положение минимумов  $\Theta(E)$  в пленках на различных подложках не поддается простой интерпретации;  $E_{\text{ex}}=2.511 \text{ эВ}$  (NaCl) и  $2.505 \text{ эВ}$

(стекло), в то же время в монокристаллах  $E_{ex}=2.505$  эВ при 4.2 К. Однородные термические напряжения, возникающие в пленках за счет различного теплового расширения пленки и подложки, не могут объяснить найденные значения  $E_{ex}$ , так как коэффициент линейного расширения стекла значительно меньше, чем в NaCl ( $38 \cdot 10^{-6}$  град. $^{-1}$ ) и PbJ<sub>2</sub> ( $35 \cdot 10^{-6}$  град. $^{-1}$ ), в то же время для PbJ<sub>2</sub>  $dE_{ex}/dP < 0$  и равно  $17.4 \cdot 10^{-6}$  эВ/атм. [11].

При уменьшении толщины образцов наблюдается ослабление, уширение и сдвиг  $A$ -полосы (рис. 3). Уширение полосы происходит за счет длинноволнового крыла и в более тонких пленках кривая  $\Theta(E)$  симметричнее, чем в толстых (рис. 2). Вопреки формуле (2) зависимость  $\Delta\Theta(t)$  нелинейна (рис. 4), и в районе  $t$  от 100 до 400 Å наблюдалась прогиб. Отклонение от линейности может быть связано с осцилляциями ФВ, вызванными многократными отражениями и интерференцией света в образцах [12]. Оценку осцилляции  $\Theta(t)$  можно провести по формуле (11) работы [12] по известным константам PbJ<sub>2</sub> в максимуме экситонной полосы ( $n_0=3.6$ ,  $\kappa_0=3.0$ , 77 К [10]). Расчет показывает, что наибольшее отклонение от линейности возникает при  $t=350$  Å; при этом  $\Delta\Theta$  уменьшается относительно среднего значения, задаваемого (2), на 10%. В то же время наибольший прогиб возникает при 260 Å и составляет 40% от среднего значения. Таким образом, нелинейный ход кривой  $\Theta(t)$  должен быть связан со структурными изменениями в пленках PbJ<sub>2</sub>, возникающими в процессе их роста. На существенную роль структурных изменений указывает также зависимость  $\Gamma(T)$  (рис. 4, 2). Величина  $\Gamma$  растет с уменьшением  $t$ , однако ход кривой  $\Gamma(T)$  немонотонный. Немонотонность кривой  $\Gamma(T)$  наблюдается на участке 100–400 Å и хорошо коррелирует с прогибом в зависимости  $\Delta\Theta(t)$ . Общий рост  $\Gamma$ , по-видимому, объясняется рассеянием экситонов на границах зерен PbJ<sub>2</sub>, размеры которых падают с уменьшением толщины. Немонотонность на участке 100–250 Å указывает, однако, на включение нового механизма рассеяния. По-видимому, на этом участке существенны микронапряжения, возникающие при образовании сплошной пленки из островковой. Максимум микронапряжений при переходе от островковой к сплошной пленке наблюдался на разных материалах в многочисленных работах [13]. Об образовании сплошной пленки при  $t > 100$  Å свидетельствуют, как указывалось выше, электронно-микроскопические снимки. Быстрый спад  $\Gamma$  при  $t > 250$  Å возникает из-за рекристаллизации пленок PbJ<sub>2</sub> (рис. 1, в).

Микронапряжения сказываются также на положении  $A$ -полосы (рис. 5). При малых  $t$  ( $< 100$  Å) полоса сдвинута в сторону больших энергий, что указывает на деформации растяжения. Последние связаны, по-видимому,

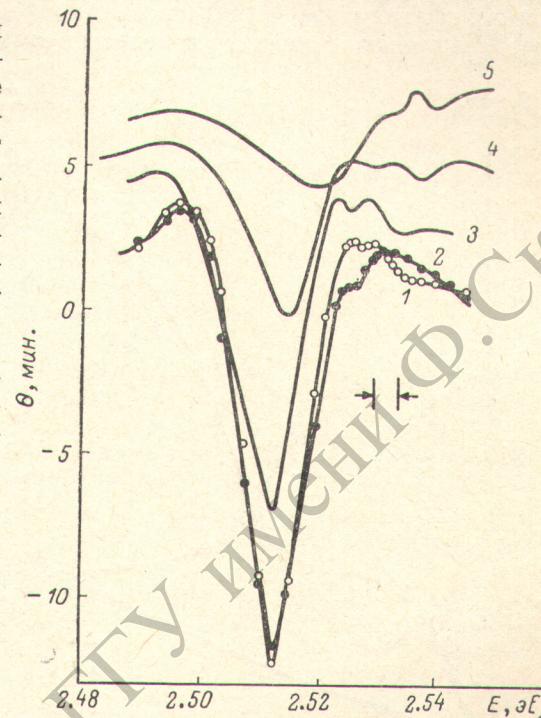


Рис. 3. Фарадеевское вращение в пленках PbJ<sub>2</sub>, осажденных на NaCl различной толщины.

1 соответствует пленке толщиной 300 Å, осажденной на NaCl, 2 — пленке той же толщины, на поверхность которой нанесен толстый слой NaCl. Для наглядности кривые, соответствующие пленкам толщиной 115 (3), 60 (4) и 30 Å (5), сдвинуты относительно кривых 1 и 2 на 2, 4 и 6 мин вверх по шкале  $\Theta$ .  $H=20.5$  кГс,  $T=90$  К.

На участке 100–400 Å и хорошо коррелирует с прогибом в зависимости  $\Delta\Theta(t)$ . Общий рост  $\Gamma$ , по-видимому, объясняется рассеянием экситонов на границах зерен PbJ<sub>2</sub>, размеры которых падают с уменьшением толщины. Немонотонность на участке 100–250 Å указывает, однако, на включение нового механизма рассеяния. По-видимому, на этом участке существенны микронапряжения, возникающие при образовании сплошной пленки из островковой. Максимум микронапряжений при переходе от островковой к сплошной пленке наблюдался на разных материалах в многочисленных работах [13]. Об образовании сплошной пленки при  $t > 100$  Å свидетельствуют, как указывалось выше, электронно-микроскопические снимки. Быстрый спад  $\Gamma$  при  $t > 250$  Å возникает из-за рекристаллизации пленок PbJ<sub>2</sub> (рис. 1, в).

Микронапряжения сказываются также на положении  $A$ -полосы (рис. 5). При малых  $t$  ( $< 100$  Å) полоса сдвинута в сторону больших энергий, что указывает на деформации растяжения. Последние связаны, по-видимому,

с эпитаксиальным наращиванием  $\text{PbJ}_2$  на поверхности (100)  $\text{NaCl}$ . Наименьшей поверхностной энергии отвечает ориентация зародышей  $\text{PbJ}_2$  на сколе  $\text{NaCl}$ : [2110] (0001)  $\text{PbJ}_2$  || [110] (100)  $\text{NaCl}$ . При этом цепочки из ионов  $\text{J}^-$  располагаются вдоль цепочек ионов  $\text{Na}^+$ , чему способствует близость расстояний между цепочками (3.94 Å в  $\text{PbJ}_2$  и 3.98 Å в  $\text{NaCl}$ ) вдоль поверхности раздела. Однако небольшое различие этих величин приводит к деформации растяжения и деформационному сдвигу  $A$ -полосы. При последующем росте деформации растяжения сменяются деформациями сжатия из-за соприкосновения зерен в сплошной пленке, что в свою очередь приводит к сдвигу  $A$ -полосы в сторону низких энергий до 2.508 эВ (170 Å). Рекристаллизация пленок способствует снятию этих деформаций и сдвигу полосы до равновесного для заданной комбинации пленка—подложка положения (2.511 эВ).

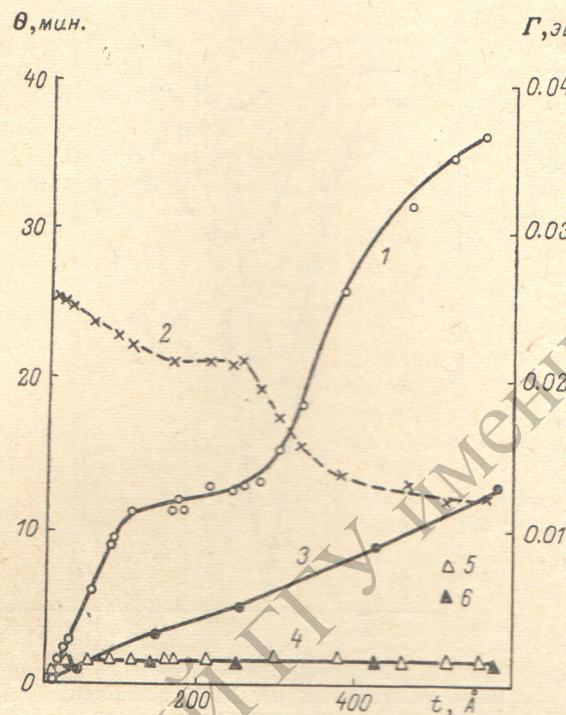


Рис. 4. Зависимость от толщины различных параметров контура фарадеевского вращения.

1 — зависимость амплитуды  $\Delta\Theta_A$  от  $t$ , 2 — зависимость полуширины  $\Gamma$  от  $t$  (пленки на  $\text{NaCl}$ ), 3 — зависимость  $\Delta\Theta_A$  от  $t$  (пленки на стекле), 4 — зависимость амплитуды  $\Delta\Theta_B$  от  $t$ ; 5 — пленки на  $\text{NaCl}$ , 6 — пленки на стекле.  $H = 20.5 \text{ kGc}$ ,  $T = 90 \text{ K}$ .

ситонной  $A$ -полосы наблюдаются узкие пики  $B$  и  $B'$  при 2.535 и 2.528 эВ. Пик  $B$  виден также в пленках на стекле, проявляется в монокристаллах и принадлежит к собственным возбуждениям  $\text{PbJ}_2$ . Пик  $B'$  наблюдается только в пленках на  $\text{NaCl}$ .

Природа пика  $B$  до сих пор не установлена, хотя вопрос об его происхождении явился предметом длительной дискуссии. По одним предположениям [15, 16], пик  $B$  соответствует возбуждению экситона Ванье—Мотта в состояние с  $n=2$ . При построении serialной зависимости водородоподобного типа по пикам  $B$  и последующим более слабым коротковолновым пикам [15] найдена энергия связи экситона  $R_{\text{ex}}=0.127 \text{ эВ}$ , но при этом  $A$ -полоса, соответствующая основному ( $n=1$ ) экситонному состоянию, оказалась сдвинутой на 0.07 эВ относительно расчетного значения в сторону больших  $E$ . Современная теория экситона большого радиуса, развитая с учетом анизотропии кулоновского взаимодействия электрона и дырки и анизотропии эффективных масс, не в состоянии объяснить сильный коротковолновый сдвиг  $A$ -полосы.

Так как в рекристаллизованной пленке экситонная полоса мало отличается от монокристальной, формулой (2) можно воспользоваться для определения  $g_{\text{ex}}$ . Для расчета использовано значение силы осциллятора  $f = 6.02 \cdot 10^{-2}$  на ячейку объемом  $1.23 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$  [10] и параметры кривой  $\Theta(E)$  рис. 2,  $\Gamma=0.014 \text{ эВ}$ , средняя полуширина, найденная по двум максимумам, и  $\Theta(E_{\text{ex}})=-28' \text{ мин}$ . Расчет дает  $g_{\text{ex}}=0.36 \pm 0.10$  — величину, большую чем  $g_{\text{ex}}=0.2$ , найденную по спектру магнитного кругового дихроизма в работе [14].

Тонкая структура экситонного спектра  $\text{PbJ}_2$ . Как видно из рис. 2, на коротковолновом крыле экситонной  $A$ -полосы наблюдаются узкие пики  $B$  и  $B'$  при 2.535 и 2.528 эВ.

По другим предположениям [6, 14], пик  $B$  соответствует основному состоянию ( $n=1$ ) второй экситонной серии, возникающей из-за расщепления краев зон в анизотропном внутристекловом поле. Вторая версия также плохо согласуется с экспериментом, так как сила осциллятора  $B$ -пика по крайней мере на порядок меньше, чем  $A$ -полосы, две серии дают резко различающиеся (в 5 раз) энергии связи, и экситон  $B$  слабо проявляется при поляризации падающего излучения, параллельной оси с [16].

Для проверки различных предположений представляет интерес исследование тонкой структуры спектра в зависимости от толщины, так как при уменьшении  $t$  экситонные пики, соответствующие большим значениям  $n$ , сильнее ослабляются и смещаются в сторону больших  $E$ , чем основная ( $n=1$ ) экситонная полоса [1, 2].

Для нахождения амплитуды  $\Delta\Theta$  пиков  $B$  и  $B'$  проводились огибающие максимумов на коротковолновом крыле  $A$ -полосы. Амплитуды  $\Delta\Theta_B$  и  $\Delta\Theta_{B'}$  находились по разности ординат огибающей и кривой  $\Theta(E)$  в минимумах пиков  $B$  и  $B'$ . Из рис. 2 и 3 видно, что амплитуда пиков  $B$  и  $B'$  не меняется с уменьшением  $t$ . Зависимость  $\Delta\Theta_B(t)$  почти постоянна в широком интервале  $t$  в пленках на различных подложках (рис. 4), и только при очень малых ( $< 100 \text{ \AA}$ ) толщинах  $\Delta\Theta_B$  падает. Все это указывает на связь пиков  $B$  и  $B'$  с поверхностными состояниями  $\text{PbJ}_2$ . О поверхностном характере возбуждений, связанных с пиками  $B$  и  $B'$ , говорит также следующий эксперимент. На поверхность пленки  $\text{PbJ}_2$ , осажденной на  $\text{NaCl}$ , напылялась тонкая пленка  $\text{NaCl}$  при  $20^\circ \text{C}$ . Спектральная зависимость  $\Theta(E)$  подобного сэндвича (рис. 3, 2) при ее сравнении с зависимостью  $\Theta(E)$  для пленки  $\text{PbJ}_2$  на  $\text{NaCl}$  той же толщины указывает на исчезновение пика  $B$  и усиление пика  $B'$ . Таким образом, пик  $B$  связан с возбуждением в молекулярном слое  $\text{J}-\text{Pb}-\text{J}$ , граничащем с вакуумом, пик  $B'$  — в слое, граничащем с поверхностью  $\text{NaCl}$ .

Аналогичные эффекты, связанные с перераспределением интенсивности пиков  $B$  и  $A$  в пользу пика  $B'$  при малых  $t$ , наблюдались нами в спектрах поглощения пленок  $\text{PbJ}_2$  на стеклянных подложках при  $77 \text{ K}$  [17].

При изменении толщины спектральное положение пиков  $B$  и  $B'$  изменяется в соответствии с положением полосы  $A$ . Однако в отличие от экситонных полос, принадлежащих различным квантовым числам  $n$ , полосы  $A$  и  $B$ ,  $B'$  сближаются при малых  $t$ . Если при больших  $t$  интервалы  $E_B - E_A = 0.024 \text{ эВ}$  и  $E_{B'} - E_A = 0.016 \text{ эВ}$ , то при  $t \rightarrow 0$  соответствующие интервалы уменьшаются до  $0.020$  и  $0.013 \text{ эВ}$ . Параллельный сдвиг пиков  $A$ ,  $B$  и  $B'$  в сторону высоких энергий при малых  $t$  говорит также о малой роли размерного квантования в формировании экситонного спектра в тонких слоях  $\text{PbJ}_2$ .

О принадлежности пика  $B$  собственным поверхностным возбуждениям (поверхностный экситон) можно судить по оценке силы осциллятора пика  $B$ . Для приближенного расчета силы осциллятора поверхностного экситона  $f_s$  можно воспользоваться экспериментальными данными и формулами (1)–(3). При  $g_{ex,s} = g_{ex}$  и замене в формуле (2) величины  $t$  на  $d$  (расстояние между соседними слоями  $\text{PbJ}_2$  ( $d = 6.99 \text{ \AA}$ )) имеем

$$f_s = f \frac{t \Delta\Theta_s}{d \Delta\Theta} \left( \frac{\Delta E_s}{\Delta E} \right)^2, \quad (4)$$

где  $\Delta E$  — интервал между побочными максимумами для экситонной  $A$ -полосы,  $\Delta E_s$  — спектральный интервал между точками соприкоснове-

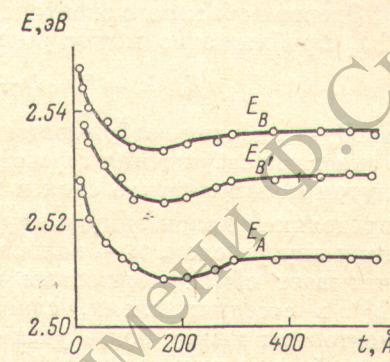


Рис. 5. Зависимость спектрального положения пиков фарадеевского вращения от толщины.

$H=20.5 \text{ кГс}, T=90 \text{ K}$ .

ния огибающей с кривой  $\Theta(E)$  в районе пиков  $B$  и  $B'$ . Оценки на пленках различной толщины (от 100 до 600 Å) дают  $f_B = (0.4 \pm 0.1) f_A$ , что говорит в пользу принадлежности пика  $B$  собственным поверхностным возбуждениям  $\text{PbJ}_2$ .

Вопрос о существовании поверхностных экситонов и их проявлении в оптическом спектре обсуждался в ряде работ [18–20] на основе модели экситона Френкеля. Результаты обсуждения хорошо описывают эксперименты по наблюдению дополнительных минимумов в спектрах отражения молекулярных кристаллов [3]. Моделью экситона малого радиуса можно воспользоваться для обсуждения экситонного спектра в  $\text{PbJ}_2$ . Основанием трактовки экситонов в  $\text{PbJ}_2$ , как френкелевских возбуждений, может служить катионный характер экситонов и слабое (вандерваальсового типа) взаимодействие между молекулярными слоями. О катионном характере экситонов в  $\text{PbJ}_2$  свидетельствуют некоторые эксперименты [10, 11], а также расчет зон и электронной плотности в  $\text{PbJ}_2$  [21].

Энергия объемного экситона в анизотропном гексагональном кристалле  $\text{PbJ}_2$  приближенно может быть представлена в виде

$$E_{\text{ex}}(\mathbf{k}) = E_a + D + 2D_1 + L(k_x, k_y) + 2J \cos k_z c, \quad (5)$$

где  $E_a$  — энергия возбуждения свободного иона  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $D$  и  $D_1$  — поправки к энергии возбуждения за счет взаимодействия с окружающими атомами внутри молекулярного слоя и в соседних слоях,  $L(k_x, k_y)$  — слагаемое, определяющее экситонную зону, возникающую из-за обменного взаимодействия внутри слоя,  $\mathbf{k}$  — волновой вектор экситона,  $z \parallel \mathbf{c}$ . Последний член учитывает обмен экситонами вдоль оси  $c$  между ближайшими ионами  $\text{Pb}^{2+}$  в соседних слоях, слагаемые, определяющие межслоевой обмен экситонами между более удаленными ионами, здесь не учтены. При известной силе осциллятора  $f$  обменный интеграл  $J$  может быть вычислен в диполь-дипольном приближении [22]

$$J = \frac{e^2 \hbar^2 f}{2 \varepsilon_0 m E_{\text{ex}} d^3}. \quad (6)$$

Здесь  $\varepsilon_0$  —  $z$ -компоненты диэлектрической постоянной ( $\varepsilon_0 \approx 6$ ),  $d = 6.99$  Å. Расчет дает малую ширину экситонной зоны в  $k_z$ -направлении, так как  $J \approx 7 \cdot 10^{-4}$  эВ. Из экспериментов по спектрам примесных ионов  $\text{Pb}^{2+}$  в галоидных кристаллах следует [23], что поправки к энергии возбуждения определяются главным образом анионным окружением и приводят к красному сдвигу примесной полосы, т. е. величины  $D$  и  $D_1$  отрицательны. Величина  $|D|$  составляет несколько электронвольт и  $|D_1| \ll |D|$  в силу слабого взаимодействия между слоями.

Энергия поверхностного экситона в той же модели

$$E_{\text{ex}}^s(\mathbf{k}) = E_a + D + D_1 + L(k_x, k_y), \quad (7)$$

откуда энергетический интервал между пиками поглощения объемного и поверхностного экситонов

$$E_{\text{ex}}^s(0) - E_{\text{ex}}(0) = |D_1| - 2J.$$

При возбуждении поверхностного экситона на границе с  $\text{NaCl}$  поправка  $D_1$  в (7) должна быть заменена на сумму  $D_1 + D_2$ , где  $D_2$  — поправка к энергии возбуждения ионов  $\text{Pb}^{2+}$  за счет взаимодействия главным образом с анионами подложки. Так как энергия возбуждения примесных ионов  $\text{Pb}^{2+}$  в галоидных кристаллах растет с уменьшением атомного номера галоида, можно считать, что  $|D_2| < |D_1|$  и

$$E_{\text{ex}}^{s'}(0) - E_{\text{ex}}(0) = |D_1| - |D_2| - 2J,$$

что указывает на сужение энергетического интервала между пиками поверхностного и объемного экситона. Представленные здесь формулы хорошо соответствуют эксперименту, так как  $E_B - E_{B'} = 0.008$  эВ  $> 0$ ,

в то же время эта же величина должна быть равна  $|D_2|$ . Из эксперимента также следует, поскольку  $E_{\text{ex}}^s(0) - E_{\text{ex}}(0) = E_B - E_A$ , что  $|D_1| \approx 0.024$  эВ, т. е.  $|D_1| > |D_2|$ , а также  $|D_1| \geq 2J$ , что создает благоприятные условия для наблюдения поверхностных экситонов в PbJ<sub>2</sub>. С другой стороны,  $|D_1| < R_{\text{ex}}$  (наиболее разумные оценки дают  $R_{\text{ex}} \approx 0.07$  эВ), что способствует проявлению поверхностного экситона в окне прозрачности между экситонным  $A$ -пиком и краем непрерывного спектра PbJ<sub>2</sub>.

Следует сказать, что поверхностные экситоны должны легко проявляться в спектрах кристаллов слоевой структуры, с одной стороны, из-за малых значений межслоевых обменных интегралов, с другой — из-за малых значений поправок  $D_1$  и  $D_2$  по сравнению с энергией связи экситона. Отметим также, что пики, соответствующие поверхностным экситонам, должны быть исключены при нахождении serialной последовательности по линиям тонкой структуры PbJ<sub>2</sub>.

### Литература

- [1] P. G. Нагрер, J. A. Hilder. Phys. Stat. Sol., 26, 69, 1968.
- [2] B. Bendow. Phys. Rev., B3, 1999, 1971.
- [3] M. C. Бродин, М. А. Дудинский, С. М. Марисова. Опт. и спектр., 34, 1120, 1973.
- [4] Н. А. Давыдова, Э. Н. Мясников, М. И. Страшникова. ФТТ, 15, 3332, 1973.
- [5] F. Evangelisti, A. Grova, F. Patella. Phys. Rev., B10, 4253, 1974.
- [6] M. R. Tubb. Phys. Stat. Sol., 49, 11, 1972.
- [7] В. В. Соболев. Опт. и спектр., 20, 165, 1966.
- [8] Л. С. Палатник, М. Я. Фукс, В. М. Косевич. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок, 80. Изд. «Наука», М., 1972.
- [9] В. В. Муссил, В. К. Милославский, В. В. Кармазин. ФТТ, 17, 859, 1975.
- [10] C. Cähwiller, G. Нарбеке. Phys. Rev., 185, 1141, 1969.
- [11] J. B. Anthony, A. D. Brothers. Phys. Rev., B7, 1539, 1973.
- [12] В. К. Милославский. Опт. и спектр., 17, 414, 1964.
- [13] Р. У. Гофман. Сб. «Физика тонких пленок», 3, 225. Изд. «Мир», М., 1968.
- [14] G. Baldini, S. Franchi. Phys. Rev. Lett., 26, 503, 1971.
- [15] S. Nikitine, J. Schmitt-Burgk, J. Biemann, J. Ringeissen. J. Phys. Chem. Soc., 25, 951, 1964.
- [16] G. Нарбеке, E. Tosatti. Phys. Rev. Lett., 20, 1567, 1972.
- [17] В. К. Милославский, А. И. Рыбалка, Л. А. Агеев. ФТТ, 17, 1150, 1975.
- [18] В. И. Сугаков. УФЖ, 15, 2060, 1970.
- [19] В. М. Агранович. Теория экситонов. Изд. «Наука», М., 1968.
- [20] J. Hoshen, R. Kopelman. J. Chem. Phys., 61, 330, 1974.
- [21] J. Ch. Schlüter, M. Schlüter. Phys. Rev., B9, 1652, 1974.
- [22] А. С. Давыдов. Теория молекулярных экситонов. Изд. «Наука», М., 1968.
- [23] S. Radhakrishna, K. R. Pande. Phys. Rev., B7, 424, 1973.

Поступило в Редакцию 1 июля 1975 г.