

УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ СПЕКТРЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК PbJ_2
ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ПИРИДИНОМ

А. И. Рыбалка и В. К. Милославский

Исследован спектр тонких пленок PbJ_2 , подвергнутых интеркаливанию в парах C_5H_5N . В УФ спектре $PbJ_2 \cdot xC_5H_5N$ обнаружен ряд узких полос поглощения при 3.34, 3.45 и 4.00 эВ и непрерывный спектр поглощения с максимумом при 4.8 эВ (90 К). Предполагается, что наблюдаемые полосы соответствуют возбуждению двумерных катионных френкелевских экситонов.

Кристаллы PbJ_2 формируются в гексагональную решетку слоистого типа (пространственная группа D_{3d}^3). Каждый молекулярный слой состоит из двух плотноупакованных слоев J с заключенным между ними слоем Pb. Связи внутри слоя PbJ_2 прочны и имеют ионно-ковалентный характер, в то же время связи между соседними молекулярными слоями слабые, вандерваальсового типа. К подобного рода слоистым структурам принадлежит также целый ряд кристаллов халькогенидов переходных металлов [1]. Различия в характере химической связи в разных направлениях приводит к анизотропии физических свойств кристаллов, и, в частности, кристаллы слоистой структуры легко расщепляются по базисным плоскостям. Недавно обнаружено своеобразное взаимодействие полярных молекул некоторых органических соединений с кристаллами слоистой структуры. Органические молекулы легко проникают в межслоевой промежуток, приводя к нарушению слабой связи между слоями и к расщеплению слоев (интеркаляция).

В результате интеркаляции образуется смешанное тело, состоящее из чередующихся слоев исходного соединения и органических молекул; при этом кристаллы увеличивают свои размеры преимущественно в одном направлении, перпендикулярном плоскости молекулярных слоев. Процесс интеркаляции или межслоевой сорбции приводит к изменению многих физических (электрических, сверхпроводящих и др.) свойств кристаллов. Так как интеркаляция приводит к нарушению связей между слоями в кристаллах, меняется их энергетический электронный спектр, что в свою очередь должно приводить к изменению оптических свойств. Однако оптические спектры интеркалированных кристаллов еще мало изучены. В настоящей работе приводятся результаты исследования тонких пленок PbJ_2 , интеркалированных молекулами пиридина.

Приготовление образцов и их свойства

В качестве исходных образцов использовались тонкие пленки PbJ_2 , приготовленные путем вакуумного осаждения PbJ_2 на подогретые подложки из стекла и кварца. Температура подложки поддерживалась равной 120—150° С, что дает возможность приготовить оптически однородные пленки PbJ_2 с совершенной структурой. Пленки, толщиной $< 1000 \text{ \AA}$, как показывают электронографические исследования, текстурированы с осью текстуры, параллельной подложке и совпадающей с осью с отдель-

ных кристаллитов. Даже при малых толщинах ($> 100 \text{ \AA}$) пленки сплошные и состоят из плоских кристаллитов больших размеров (около 1000 \AA).

Тонкие пленки легко взаимодействуют с насыщенными парами C_6H_5N при комнатной температуре. О взаимодействии можно судить по изменению окраски пленок при их помещении в замкнутый сосуд, содержащий насыщенные пары пиридина. Пленки быстро теряют желтую окраску и становятся прозрачными. Процесс изменения окраски в тонких (толщиной меньше 300 \AA) слоях протекает за несколько минут, в более толстых слоях (толщиной несколько тысяч ангстрем) стабильный цвет достигается в течение часа. В толстых слоях возникает рассеяние, препятствующее оптическим измерениям. Взаимодействие PbJ_2 с пиридином носит обратимый характер: экспонированные в пиридине пленки на воздухе восстанавливают первоначальную окраску, что свидетельствует об удалении молекул C_6H_5N из PbJ_2 . В пленках, насыщенных пиридином, заметно возрастает толщина. Измерения на микроинтерферометре МИИ-4 указывают на рост толщины в $2 \div 2.2$ раза. Обратимый характер взаимодействия пленок PbJ_2 с пиридином, твердотельные свойства пленок $PbJ_2 \cdot xC_6H_5N$, рост их толщины в процессе взаимодействия — все это говорит о процессе интеркаляции. Об интеркаляции пленок (а не растворении) говорит также следующий факт. Как будет показано ниже, в спектре интеркалированных пленок наблюдается характерная полоса при 3.31 эВ . Эта полоса исчезает, если пленку $PbJ_2 \cdot xC_6H_5N$ в последующем растворить в пиридине. Раствор прозрачен в УФ области до энергии $\hbar\omega < 4.5 \text{ эВ}$. Дальнейшие выводы о строении интеркалированных пленок PbJ_2 могут быть сделаны на основе тщательных электронографических исследований [2].

Оптические спектры пленок $PbJ_2 \cdot xC_6H_5N$ и их обсуждение

Об изменениях в спектре поглощения PbJ_2 в результате интеркаляции можно судить по спектрам оптической плотности при 293 и 90 К в интервале $2.4 \div 5.3 \text{ эВ}$ (рис. 1 и 2). Измерения выполнены на спектрофотометре СФ-4. Для измерений при низких температурах образцы укреплялись на медном пальце оптического вакуумного криостата, помещаемого в кюветное отделение спектрофотометра. Для консервации пленки $PbJ_2 \cdot xC_6H_5N$ на поверхность образца наклеивалась кварцевая пластинка, препятствующая удалению паров пиридина в процессе откачки или измерений. Толщина пленок PbJ_2 определялась по градуировочной кривой зависимости оптической плотности при $\lambda = 4000 \text{ \AA}$ от толщины. Градуировка проводилась путем измерения толщины методом Толанского.

Интеркаляция приводит к превращению сплошного спектра PbJ_2 (рис. 1, 1) в спектр, состоящий из сравнительно узких полос при 3.31 и 3.90 эВ . После удаления пиридина путем испарения при комнатной температуре спектр PbJ_2 восстанавливается (рис. 1, 3) однако оптическая плотность пленок существенно падает. Последний факт может быть связан с разориентацией кристаллитов в процессе интеркаляции. Идеальная текстура исходных пленок PbJ_2 при этом нарушается, что является причиной возникновения рассеяния в толстых слоях. Спектр исходных пленок PbJ_2 соответствует переходам $E \perp c$ (E — вектор напряженности электрического поля световой волны), следствием разориентации кристаллитов является проявление переходов $E \parallel c$, запрещенных в дипольном приближении [3]. Кроме того, разориентация кристаллитов и рассеяние приводит к ослаблению зеркального отражения, достаточно высокого для PbJ_2 .

Для интерпретации спектра $PbJ_2 \cdot xC_6H_5N$ сравним его со спектром исходного вещества и спектром примесных ионов Pb^{2+} в галоидных кристаллах. Собственная полоса PbJ_2 расположена при $\hbar\omega \geq 2.5 \text{ эВ}$ и состоит из ряда полос, соответствующих возбуждению экситонов и междузонным переходам. К настоящему времени энергетический спектр PbJ_2 $2H$ -политипа рассчитан в ряде работ [3, 4] и проведена классификация различных переходов в зоне Бриллюэна. Показано, что низкочастотные

возбуждения этого соединения имеют преимущественно катионный характер и соответствуют переходам из простой s -подобной катионной валентной зоны в p -подобную зону проводимости, определяемую в основном катионными состояниями [3]. Зона проводимости из-за осевого внутрикристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия состоит из трех подзон. Классификация переходов проведена в соответствии с неприводимыми представлениями двойной пространственной группы. Предполагается [3], что три узких экситонных пика A_1 , A_2 и A_3 при 2.51, 3.31 и 3.9 эВ (рис. 2, 1) соответствуют возбуждениям в A -точке зоны Бриллюэна и разрешенным для поляризации $E \perp c$ переходам из A_4^+ -состояния валентной зоны в A_5^- , ($A_5^-A_6^-$) и A_4^- -состояния зоны проводимости. Широкий пик B_1 не обостря-

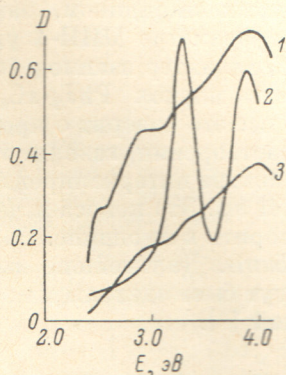


Рис. 1. Спектры поглощения пленок PbJ_2 , $t=100 \pm 10 \text{ \AA}$, $T_{\text{п}}=120^\circ \text{ C}$, (293 К). 1 — спектр PbJ_2 до интеркаляции, 2 — спектр поглощения PbJ_2 , интеркалированного пиридином, 3 — спектр PbJ_2 после испарения пиридина.

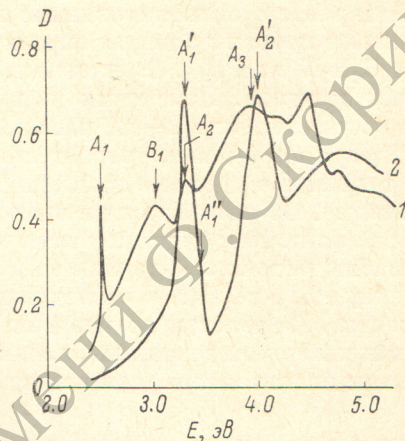


Рис. 2. Спектр поглощения PbJ_2 1 до интеркаляции (1) и интеркалированная пленка (2). $t=90 \pm 10 \text{ \AA}$ (90 К).

ется при понижении температуры, и, по-видимому, соответствует экситону седловой точки, возбуждаемому из центра валентной зоны в Γ -точке. Расчет зон в [3] проведен при следующих параметрах: энергия спин-орбитального взаимодействия равна 0.3 эВ и энергия расщепления за счет внутрикристаллического поля — 0.8 эВ. Последняя величина близка к энергетическому интервалу между A_2 - и A_1 -пиками.

При интеркаляции пленок PbJ_2 спектр поглощения низкочастотных возбуждений приобретает качественно иной характер: он перестает быть сплошным во всем диапазоне и состоит из ряда сравнительно узких полос A_1 , A_1' и A_2' , заканчивающихся непрерывным спектром при $\hbar\omega > 4.3$ эВ (рис. 2, 2). Так как интеркаляция приводит к нарушению вандерваальсовых связей между молекулярными слоями PbJ_2 и в то же время характер связи между ионами внутри слоя качественно не меняется [2], следует ожидать определенной связи между спектром PbJ_2 и спектром $PbJ_2 \cdot xC_6H_5N$. По-видимому, низкочастотные возбуждения в интеркалированных пленках по-прежнему имеют катионный характер, а также можно предположить, что в результате интеркаляции полосы A_1 и B_1 PbJ_2 редуцируют в узкую полосу A_1' при 3.31 эВ со слабым спутником A_1'' при 3.45 эВ, а пик A_2 и следующий за ним непрерывный спектр соответствует полосе A_2' при 4.00 эВ.

Интересно также сопоставить полосы A_1' и A_2' с примесными полосами иона Pb^{2+} в некоторых иодидах. Так, в спектре $CsJPb^{2+}$ [5] наблюдаются две сильные полосы: A -полоса при 3.31 эВ, соответствующая переходу $^1S_0 - ^3P_1$ ($^1A_{1g} - ^3T_{1u}$), и C -полоса при 4.79 эВ [переход $^1S_0 - ^1P_1$ ($^1A_{1g} - ^1T_{1u}$)], в спектре $KJPb^{2+}$ соответствующие полосы лежат при 3.5 и 4.85 эВ. В спектре CdJ_2Pb^{2+} [6] из-за собственного поглощения CdJ_2

при $\hbar\omega > 3.5$ эВ наблюдается только А-полоса при 3.24 эВ. Следует обратить внимание на близость по спектру примесных А-полос Pb^{2+} и A'_1 -полосы в $PbJ_2 \cdot xC_6H_5N$.

Близость полос, катионный характер спектра поглощения и строение интеркалированных пленок PbJ_2 позволяет трактовать наблюдаемый спектр, как спектр двумерных френкелевских возбуждений. В приближении экситона Френкеля энергия возбуждения может быть представлена в виде

$$E_i = \varepsilon_i + D_i + L_i(k_x k_y), \quad (1)$$

где ε_i — энергия возбуждения свободного иона Pb^{2+} из основного в верхнее i -состояние, D_i — изменение энергии возбуждения иона Pb^{2+} за счет взаимодействия с окружающими ионами в решетке, L_i — добавка к энергии возбуждения, возникающая за счет переноса энергии возбужденного состояния между ионами Pb^{2+} . Последняя величина определяется обменными интегралами, рассчитанными для различных ионов внутри молекулярного слоя, и зависит от волнового вектора k , параллельного слою. Величина D_i отрицательна и определяется главным образом взаимодействием ионов Pb^{2+} с окружающими ионами J^- , что определяет близость энергий возбуждения примесных ионов Pb^{2+} и экситонов в $PbJ_2 \cdot xC_6H_5N$, в то же время та же близость энергии свидетельствует о малой ширине экситонной зоны при переходе в триплетное 3P -состояние. Следует сказать, что во внутрикристаллическом поле осевой симметрии (ось симметрии 3-го порядка, расположенная вдоль оси z) трехкратно вырожденное 3P ($^3T_{1u}$)-состояние распадается на невырожденное $^3A_{2u}$ - и дважды вырожденное 3E_u -состояния, причем переход $^1A_{1g} \rightarrow ^3E_u$ разрешен при $E \parallel z \parallel c$, а переход $^1A_{1g} \rightarrow ^3A_{2u}$ при $E \parallel z$. По-видимому, слабая компонента A''_1 , наблюдаемая с коротковолновой стороны пика A'_1 при 3.45 эВ соответствует последнему переходу.

Пик A'_2 при 4.0 эВ, по-видимому, соответствует переходу в синглетное 1P -состояние иона Pb^{2+} в галоидных кристаллах, однако его энергия возбуждения — 4.0 эВ, — существенно ниже, чем для примесных ионов. Возможной причиной такого сдвига может быть большая ширина экситонной зоны в этом состоянии. Косвенным подтверждением этого предположения является большая полуширина пика A'_2 и его зависимость от температуры по сравнению с пиком A'_1 .

Зная толщину образцов, можно рассчитать (без учета отражения) коэффициент поглощения в максимуме полос $K_{i \max}$, а по $K_{i \max}$ и полуширине Γ_i полосы оценить ее силу осциллятора. В случае гауссового контура связь между силой осциллятора f_i и указанными величинами равна

$$f_i = \frac{m c n}{4 \pi e^2 \hbar \sqrt{\pi} \ln 2} K_{i \max} \Gamma_i \Omega. \quad (2)$$

Здесь Ω — объем, приходящийся на одну молекулу PbJ_2 , $\Omega = \Omega_0 \alpha^{-1}$, α — отношение толщин исходной и интеркалированной пленки, Ω_0 — объем элементарной ячейки PbJ_2 . Показатель преломления n интеркалированной пленки измерить трудно, однако он может быть вычислен по известному значению показателей преломления n_1 PbJ_2 и n_2 пиридина и величине α , так как для смешанного пластинчатого тела [7]

$$n^2 = \alpha n_1^2 + (1 - \alpha) n_2^2.$$

Оценка при $n_1 = 2.6$, $n_2 = 1.51$ и $\alpha = 2.2$ дает $n = 2.08$. Расчет силы осциллятора для полосы A'_1 был сделан при значении $K_{i \max} = 6.25 \cdot 10^5$ см $^{-1}$ и $\Gamma = 0.15$ эВ, при расчете $K_{i \max}$ и Γ_i учитывался фон за счет соседних полос. Найденная величина $f_i = 0.51$ свидетельствует о разрешенном характере переходов при возбуждении триплетного двумерного экситона.

Следует отметить несогласие наших выводов с выводами работы [3] по классификации спектров PbJ_2 . По [3] полосы A_1 и A_2 возникают за счет расщепления зоны проводимости во внутрикристаллическом поле при энергии расщепления 0.8 эВ. Если же предполагать соответствие пиков A_1 и

A_2 пикам A_1' и A_2' интеркалированных пленок, как это делается в настоящей работе, то пик A_1 PbJ_2 соответствует триплетному, а пик A_2 синглетному экситонам. В этом случае энергия расщепления уровней во внутрикристаллическом поле может быть значительно меньше 0.8 эВ, как отмечается в [8].

Литература

- [1] J. A. Wilson, A. D. Yoffe. *Adv. Phys.*, 18, 193, 1969.
- [2] G. S. Parry, S. B. Scruby, P. M. Williams. *Phil. Mag.*, 29, 601, 1974.
- [3] I. Ch. Schlüter, M. Schlüter. *Phys. Rev.*, B9, 1652, 1974.
- [4] E. Doni, G. Grosso, G. Spavierri. *Solid. Stat. Comm.*, 11, 493, 1972.
- [5] S. Radhakrishna, K. P. Pande. *Phys. Rev.*, 7, 424, 1973.
- [6] T. Goto, M. Ueta. *J. Phys. Solid. Japan*, 29, 1512, 1970.
- [7] М. Борн, Э. Вольф. Основы оптики. «Наука», М., 1970.
- [8] M. R. Tubbs. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 49, 11, 1972.

Поступило в Редакцию 7 июля 1975 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. СКОРИН