

ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ СИСТЕМЫ $\text{PbJ}_2\text{—PbBr}_2$

А. И. Рыбалка, В. К. Милославский и В. Б. Блоха

Исследованы оптические спектры и кристаллическая структура тонких пленок $\text{PbBr}_{2-x}\text{J}_{2x}$, приготовленных вакуумным осаждением смешанных порошков $\text{PbBr}_2\text{—PbJ}_2$. Обнаружено, что в пределах молярных концентраций $x=0\div 0.5$ образуются твердые растворы орторомбической фазы, в интервале $x=0.75\div 1.00$ — гексагональной фазы, в области $x=0.5\div 0.75$ образцы двухфазны. Оптические спектры твердых растворов обсуждены на основании модели катионных экситонов. Показано, что в соответствии с критерием Онодера и Тогава твердые растворы орторомбической фазы принадлежат к устойчивому типу, гексагональной фазы — к смешанному типу. Исследованы концентрационные зависимости положения экситонного пика, его полуширины и силы осциллятора в твердых растворах гексагональной фазы.

В отличие от галогенидов щелочных металлов соли тяжелых элементов (Pb, Rb и др.) имеют меньшую ширину запрещенной зоны. Это различие обусловлено катионной природой низкочастотных электронных возбуждений в галогенидах тяжелых металлов [1,2]. Особенно ярко выражена катионная природа экситонов в солях свинца. В PbCl_2 и PbBr_2 катионное происхождение экситонов устанавливается по спектральной близости низкочастотных экситонных пиков и соответствующих примесных полос ионов Pb^{2+} в щелочно-галогидных кристаллах. В PbJ_2 катионный характер низкочастотных возбуждений доказан на основе расчета зонного спектра [3,4] и данных по спектрам твердых растворов $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{J}_2$ [5]. Локализация электронных возбуждений на катионной подрешетке должна найти отражение в особенностях спектров твердых растворов родственных соединений ($\text{PbJ}_2\text{—PbBr}_2$, $\text{PbJ}_2\text{—PbCl}_2$ и др.).

В настоящей работе изучаются спектры системы $\text{PbJ}_2\text{—PbBr}_2$. Кристаллы PbJ_2 и PbBr_2 различаются по структуре, что влечет за собой определенные трудности в приготовлении твердых растворов. PbBr_2 имеет орторомбическую решетку с параметрами $a=4.72$, $b=8.04$, $c=9.52$ Å и четырьмя молекулами в элементарной ячейке. Соединение PbJ_2 формируется в гексагональную решетку слоистого типа с элементарной ячейкой ($a=4.56$, $c=6.99$ Å), содержащей одну молекулу. В то же время близость температур кристаллизации PbJ_2 и PbBr_2 (402 и 373 К) и их химическое сходство должны способствовать взаимной растворимости компонентов.

Приготовление образцов
и методы их исследований

Исследуемые образцы были приготовлены в виде тонких пленок, осаждаемых в вакууме ($5\cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.) на подогретые до 80°C подложки из кварца. В качестве исходного материала использовалась смесь порошков PbBr_2 и PbJ_2 в нужном весовом соотношении. Образцы имели толщину $500\div 700$ Å, были оптически однородны и пригодны для исследования пропускания и в электронографии. Толщина образцов задавалась навесками и измерялась методом Толанского с ошибкой ± 10 Å. Образцы для электронографии осаждались на медные сетки, покрытые угольной плен-

кой. Электронограммы смешанных пленок получены на электронографе ЭГ-100А при нормальном и косом (45°) падении электронного пучка на образец.

Пропускание пленок исследовалось на спектрофотометре СФ-4 при 293 и 90 К в диапазоне длин волн от 500 до 275 нм, охватывающем основные черты экситонного спектра чистых компонент и их смесей. В качестве источников излучения использовались лампа накаливания КГМ-12-100 и дейтериевая лампа ДДС-30. Низкотемпературные спектры при 90 К получены с помощью оптического криостата, помещаемого в кюветное отделение СФ-4.

Результаты измерений

В результате электронографических исследований выяснено, что пленки PbVg_2 поликристалличны и имеют орторомбическую структуру, присущую кристаллу, с параметрами решетки в пределах ошибок, не отличающимися от табличных данных. Электронограммы не выявляют признаков текстуры. Пленки PbJ_2 формируются в гексагональную фазу, но в отличие от PbVg_2 текстурированы с осью текстуры, параллельной оси c и нормальной к подложке.

Пленки $\text{PbVg}_{2-2x}\text{J}_{2x}$ имеют орторомбическую фазу в широком интервале молярных концентраций x ($0 \div 0.5$). С ростом x в орторомбической фазе наблюдается тенденция к образованию текстуры, при которой кристаллиты ориентируются плоскостью $a-b$ параллельно подложке, и некоторое увеличение параметров a и b . Чистая гексагональная фаза наблюдается в более узком интервале концентраций ($0.75 \div 1.00$). Пленки в этой области текстурированы так же, как и пленки PbJ_2 . В интервале $x=0.75 \div 0.5$ пленки $\text{PbVg}_2-\text{PbJ}_2$ двухфазны, причем гексагональная фаза по-прежнему имеет текстуру PbJ_2 . Следует подчеркнуть, что приведенный здесь фазовый анализ относится к пленкам, в которых реализуются неравновесные состояния, и не может быть обобщен на случай массивных сплавов.

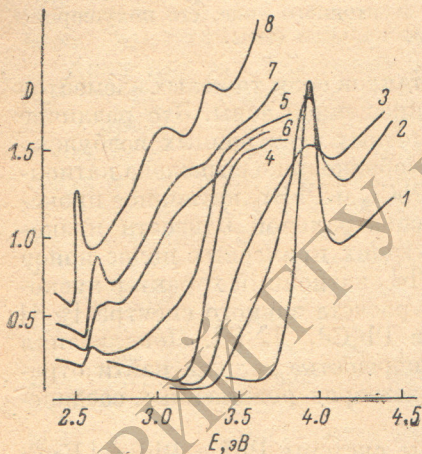


Рис. 1. Спектры смешанных пленок системы $\text{PbJ}_2-\text{PbVg}_2$ при различных весовых концентрациях c PbJ_2 .

1 — PbVg_2 , $c=0$; 2 — $c=0.1$; 3 — 0.2; 4 — 0.4; 5 — 0.6; 6 — 0.7; 7 — 0.8; 8 — PbJ_2 ($c=1.0$). Кривые 6, 7, 8 сдвинуты по шкале оптической плотности.

Результаты электронографических исследований неплохо согласуются с данными оптических измерений (рис. 1). В спектре пленки PbVg_2 на краю фундаментальной полосы наблюдается узкая и сильная полоса при 3.94 эВ, соответствующая возбуждению низкочастотного экситона [6]. При малых x (кривая 2) на длинноволновый край экситонной полосы накладывается слабая полоса с максимумом при 3.6–3.5 эВ. С ростом x оптическая плотность растет по линейному закону (при 3.55 эВ). Однако полоса при 3.55 эВ не отделяется с коротковолновой стороны от экситонной полосы и поглощение в интервале 3.5–4.0 эВ имеет вид сплошного спектра (кривые 3–5). Одновременно с ростом полосы при 3.5 эВ наблюдается размытие экситонного пика PbVg_2 без заметного смещения по спектру. При переходе в область двухфазных пленок ($x=0.5 \div 0.75$) появляются пик при 2.6 эВ и участок поглощения в интервале 2.6–3.2 эВ, отсутствующие в пленках орторомбической фазы (кривая 5) и характерные для гексагональной фазы PbJ_2 .

В спектре пленок PbJ_2 (кривая 8) наблюдается узкий экситонный пик при 2.52 эВ, сильный и размытый максимум при 3.06 эВ и сравнительно узкая экситонная полоса при 3.32 эВ. При увеличении концентрации

PbVg_2 в области твердого раствора $\text{PbVg}_{2-2x}\text{J}_{2x}$ гексагональной фазы экситонные пики смещаются в коротковолновую область (кривая 7). Из рис. 2 видно, что увеличение концентрации ионов Vg приводит к систематическому сдвигу низкочастотного пика и его уширению. При приближении к границе твердого раствора наблюдается расщепление экситонного пика на две компоненты (кривые 5—7 на рис. 2), причем более коротковолновая из них смещается в высокочастотную область, а длинноволновая — в низкочастотную, к значению $E=2.6$ эВ. Коротковолновая компонента быстро исчезает (при $x=0.60$), длинноволновая компонента сохраняется во всей области двухфазности и исчезает при $x \leq 0.5$. По-видимому, коротковолновая компонента соответствует участкам пересыщенного твердого раствора $\text{PbVg}_{2-2x}\text{J}_{2x}$, длинноволновая — участкам $\text{PbVg}_{2-2x}\text{J}_{2x}$, соответствующим граничной концентрации.

Обсуждение результатов

Для объяснения особенностей спектров $\text{PbVg}_{2-2x}\text{J}_{2x}$ в области существования твердых растворов обсудим вначале природу экситонных спектров соединений PbVg_2 и PbJ_2 . Для этого предположим катионную природу низкочастотных возбуждений в этих соединениях, что подтверждается сопоставлением энергий возбуждения примесных полос ионов Pb^{2+} в щелочно-галогенидных кристаллах и энергии возбуждения низкочастотных экситонов. Например, А-полоса поглощения, соответствующая переходу $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$, расположена при 4.00 эВ в CsBr [7], 4.15 эВ в KBr [8], что близко к положению экситонного пика в PbVg_2 3.94 эВ. Положение А-полосы



Рис. 2. Спектры пленок твердых растворов $\text{PbVg}_2\text{J}_{2x}$ в области существования гексагональной фазы.

1 — PbJ_2 , $c=1.0$; 2 — $c=0.9$; 3 — 0.8, 4 — 0.75, 5 — 0.7, 6 — 0.65, 7 — 0.6.

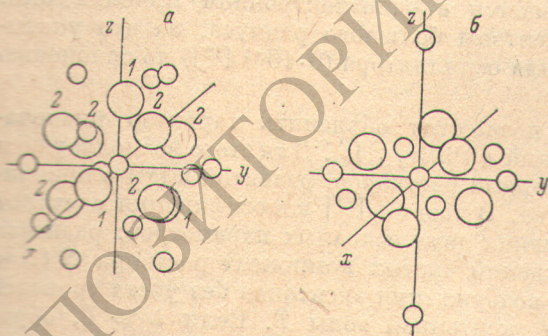


Рис. 3. Расположение ионов в ближайших координационных сферах в PbVg_2 (а) и PbJ_2 (б). Малые кружки — ионы Pb^{2+} , большие — ионы Vg^- и J^- . Базисные вектора а, б и с в PbVg_2 направлены по координатным осям y , x и z . Ионы Vg^- (1) расположены в плоскости (100), ионы Vg^- (2) — в плоскостях (200) и (200). Базисные вектора а и с в PbJ_2 направлены по осям y и z .

центрального иона на различных расстояниях: $\text{Pb}_1\text{—Pb}_1$, п. п. п. 4.72, 4.76, 5.07, 5.31 Å соответственно [9]. Удвоенный средний радиус иона Pb^{2+} (2.4 Å) мал по сравнению с межкатионным расстоянием, и поэтому электронные возбуждения ионов Pb^{2+} в решетке PbVg_2 должны мале

соответствующая переходу существенно зависит от химической природы анионов, окружающих катион, и слабо зависит от симметрии анионного окружения и природы катионов, находящихся во второй координационной сфере. Рассмотрим совокупность атомов, окружающих ион Pb^{2+} в решетке PbVg_2 . Каждый ион Pb^{2+} окружен 9 ионами Vg^- , три из которых расположены в плоскости симметрии $b\text{—}c$ [плоскость (100)] и по три в плоскостях (200) и (200) (рис. 3, а). Элементарная ячейка PbVg_2 содержит 4 молекулы и ближайшие ионы Pb^{2+} , находящиеся во второй координационной сфере, отстоят от

отличаться от электронных возбуждений примесных ионов Pb^{2+} в бромидах различных металлов как по энергии, так и по силе осциллятора. Учет взаимодействия между ионами Pb^{2+} приводит к появлению экситонов Френкеля (катионные экситоны). Ширина экситонной зоны определяется взаимодействием между ближайшими эквивалентными ионами Pb^{2+} , расположенными вдоль направления $\langle 100 \rangle$. Расстояние между эквивалентными ионами в двух других направлениях $\langle 010 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$ значительно больше и их взаимодействием можно пренебречь. Таким образом, низкочастотные возбуждения в $PbBr_2$ можно рассматривать как одномерные экситоны Френкеля, распространяющиеся вдоль оси a . Взаимодействие с неэквивалентными ионами ($Pb_{II, III, IV}$) определяет давидовское расщепление экситонной зоны, причем из-за большого расстояния между неэквивалентными ионами по сравнению с межкатионным интервалом $Pb_I - Pb_I$ величина давидовского расщепления, по-видимому, меньше ширины экситонной зоны. Так как энергия возбуждения экситона в $PbBr_2$ равна 3.94 эВ, а примесные A -полосы ионов Pb^{2+} в бромидах расположены при близких энергиях (4.00 эВ в $CsBr$, 4.15 эВ в KBr), следует ожидать, что ширина экситонной зоны в $PbBr_2$ не превосходит 0.4 эВ. Такого же порядка величины или меньше должен быть матричный элемент давидовского расщепления. Расщепление экситонного пика $PbBr_2$ порядка 10^{-2} эВ было найдено в [10] при измерении спектров отражения монокристаллов в поляризованном излучении.

В отличие от $PbBr_2$ ионы Pb^{2+} в PbJ_2 расположены на более близком расстоянии ($a = 4.56 \text{ \AA}$). Каждый ион Pb^{2+} окружен 6 эквивалентными ионами, расположенными по вершинам правильного шестиугольника в плоскости (001) (рис. 3, б). Ближайшие ионы по оси b лежат на значительно большем расстоянии (6.99 \AA). Таким образом, взаимодействие ближайших ионов в PbJ_2 приводит к появлению двумерных экситонов, а ширина экситонной зоны из-за меньшего расстояния между ионами в плоскости (001), большего числа эквивалентных ионов, должна быть существенно большей, чем в $PbBr_2$. Действительно, энергия возбуждения первого экситонного пика в PbJ_2 (2.52 эВ) существенно отличается от энергии возбуждения примесных A -полос ионов Pb^{2+} в иодидах: 3.5 эВ в KJ [8], 3.31 эВ в CsJ [7], 3.25 эВ в CdJ_2 [11], что затрудняет трактовку двумерных экситонов в PbJ_2 , как экситонов Френкеля. Задача о низкочастотных возбуждениях в PbJ_2 обычно решается в одноэлектронном приближении, а экситоны трактуются как экситоны большого радиуса, на что указывает их значительно меньшая сила осциллятора ($6 \cdot 10^{-2}$ [12]) по сравнению с $PbBr_2$.

Высказанные соображения позволяют объяснить характер низкочастотных электронных возбуждений в $PbBr_{2-2x}J_{2x}$. Для этого воспользуемся теорией оптических спектров твердых растворов, развитой в [13] в приближении экситонов малого радиуса. В теории [13] классификация спектров проводится на основании сравнения двух основных параметров: разности энергий молекулярных возбуждений чистых компонент раствора Δ ($\Delta = \epsilon_1 - \epsilon_2$, где ϵ_1 и ϵ_2 — энергии возбуждения экситонов без учета трансляционного переноса) и ширины экситонной зоны T . Если $\Delta \gg T$, образуются твердые растворы «устойчивого» типа, для которых характерно проявление в спектрах пиков каждой из компонент раствора и их устойчивость по спектру при изменении x . В противоположном случае ($\Delta \ll T$) в твердом растворе образуется единая экситонная зона (твердый раствор «смешанного» типа). Единственный экситонный пик, соответствующий общей экситонной зоне, смещается по спектру в интервале частот, концы которого соответствуют частотам возбуждения экситонов чистых компонент.

Твердые растворы $PbBr_{2-2x}J_{2x}$ орторомбической фазы соответствуют первому случаю. Величину Δ можно оценить, сравнивая энергии возбуждения примесных A -полос в бромидах и иодидах щелочно-галогидных кристаллов. Например, для KBr и KJ имеем $\Delta = 0.65$ эВ, $CsBr$ и CSJ $\Delta = 0.69$ эВ и т. д. Согласно такой оценке, $\Delta > T$, т. е. твердые растворы

$PbBr_{2-2x}J_{2x}$ орторомбической фазы принадлежат к «устойчивому» типу. Этот вывод подтверждается экспериментальными данными, согласно которым экситонный пик при 3.94 эВ не смещается по спектру с ростом x .

При изменении x меняется анионное окружение иона Pb^{2+} , что сопровождается появлением локализованных экситонов, соответствующих возбуждению катионов, ближайшее окружение которых имеет один или несколько ионов J^- . В этом отношении ситуация сходна со случаем возбуждения примесных A -полос ртутеподобных ионов в смешанных щелочногалогенидных кристаллах с замещением узлов в анионной подрешетке [14, 15]. В этом случае A -полоса распадается на несколько полос, каждая из которых содержит определенный вклад от различных изоструктурных примесных центров [15]. Ситуация в $PbBr_{2-2x}J_{2x}$ сложнее из-за собственного характера электронных возбуждений. Решетка типа $PbBr_2$ содержит равное число анионов двух типов, каждый из которых окружен четырьмя или пятью катионами. Поэтому замещение одного из узлов ионом J^- приводит к изменению энергии возбуждения сразу нескольких катионов, что объясняет размытие пика при 3.94 эВ при сравнительно малых x . При замещении двух ближайших узлов ионами J^- с двумя ионами J^- граничит один или два катиона, а число катионов, имеющих один ион J^- , в ближайшем окружении меняется от 4 до 8 в зависимости от того, какая пара соседних узлов в анионной подрешетке занята ионами J^- . Подобный анализ можно провести для случая большого числа ионов J^- в первой координационной сфере. Расстояние $Pb-Br$ в первой координационной сфере различно (от 2.98 до 3.92 Å), что в свою очередь обуславливает различие в расстояниях $Pb-J$. При формировании пленок $PbBr_{2-2x}J_{2x}$ путем вакуумного испарения на подложке происходит конденсация молекул $PbBr_2$ и PbJ_2 . Поэтому следует ожидать, что количество димеров J^- должно линейным образом зависеть от молярной концентрации.

Энергия возбуждения локализованных катионных экситонов должна уменьшаться с ростом N_T (N_T — число тяжелых анионов, входящих в первую координационную сферу), т. е. с ростом x в области прозрачности $PbBr_2$ возникает полоса поглощения, соответствующая центрам с различной величиной N_T . Так как при $N_T=2$ возникает определенное число катионов с $N_T=1$ и т. д. и расстояния $Pb-J$ различно, возникающая полоса должна иметь характер непрерывного спектра, имеющего красную границу поглощения, соответствующую $N_T=9$. При малых x преобладает поглощение, соответствующее $N_T=2$ и 1. Как видно из рис. 1, при $\hbar\omega = 3.55$ эВ в спектре $PbBr_{2-2x}J_{2x}$ наблюдается полоса, накладывающаяся на непрерывный спектр с коротковолновой стороны. Величина D/t , пропорциональная коэффициенту поглощения K , растет при 3.55 эВ линейно в зависимости от x при малых x ($0 \div 0.2$), что указывает на принадлежность этой полосы локализованным экситонам с $N_T=2$, а непрерывный спектр — возбуждениям с $N_T=1$. Поглощение при $E < 3.5$ эВ растет в зависимости от x по степенному закону с показателем степени большим единицы, что отвечает катионным возбуждениям с $N_T \geq 3$. Интересно, что с ростом x сдвиг края полосы замедляется, а крутизна края растет. Наибольшую крутизну край поглощения имеет при $x=0.4 \div 0.5$, близких к границе орторомбической фазы. Край расположен при энергии фотона 3.35 эВ, близкой к энергии возбуждения примесных полос ионов Pb^{2+} в ионидах различных металлов. Возможно, что участку 3.3 ÷ 3.4 эВ соответствует энергия возбуждения свободных экситонов в гипотетическом соединении PbJ_2 орторомбической фазы.

Для оценки поведения экситонов в твердых растворах $PbBr_{2-2x}J_{2x}$ гексагональной фазы следует, как и в первом случае, сделать вывод о соотношении между Δ и T . Величину Δ можно по-прежнему считать равной 0.6 ÷ 0.7 эВ. Ширину зоны, на краю которой возбуждается низкочастотный экситон в PbJ_2 , можно оценить из следующих соображений. Двумерная экситонная зона в PbJ_2 образуется в результате взаимодействий катионов, расположенных в плоскости (001). В отсутствие взаимодействия энергия возбуждения катиона должна мало отличаться от энергии возбу-

ждения примесного иона Pb^{2+} в окружении ионов иода, т. е. от величины $3.3 \div 3.5$ эВ, другими словами, взаимодействие катионов приводит к появлению экситонной зоны, ширина которой T лежит в пределах $1.6 \div 2.0$ эВ. Отсюда следует, что $\Delta < T$, т. е. твердые растворы $PbBr_{2-2x}J_{2x}$ гексагональной фазы могут в области их существования принадлежать к растворам «смешанного» типа.

Действительно, почти линейный сдвиг экситонной полосы при легировании PbJ_2 молекулами $PbBr_2$ в сторону высоких энергий говорит в пользу сделанной оценки (рис. 4, а). В самом деле, зависимость $E_{ex}(x)$ подчиняется соотношению

$$E_{ex}(x) = 2.92 - 0.4x + 0.175x(1-x) \text{ эВ.}$$

т. е. имеет квадратичные члены. Такое отклонение от линейности предсказывается в теории виртуального кристалла и связано с флуктуациями периодического потенциала смешанного кристалла. Константа, задающая отклонение от линейности, пропорциональна $T(\Delta/T)^2$, что по порядку

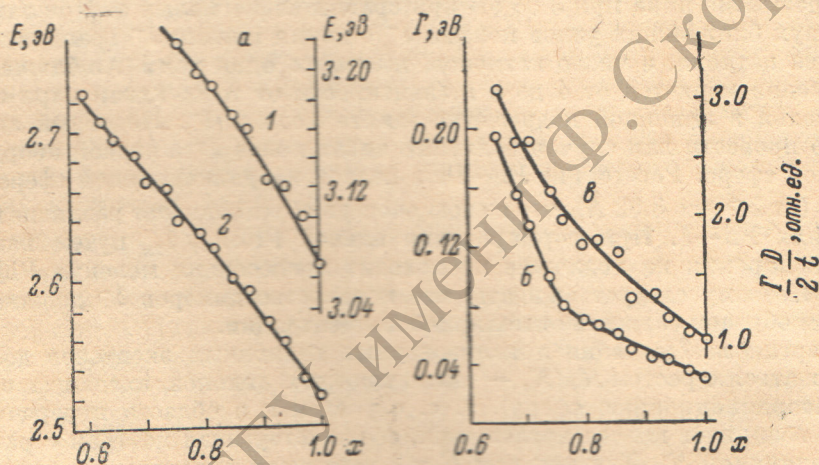


Рис. 4. Концентрационные зависимости различных параметров экситонных полос в области существования гексагональной фазы.

а — положение экситонных пиков А (2) и В (1) в твердых растворах $PbBr_{2-2x}J_{2x}$. Левая шкала энергий относится к пиксу В; концентрационная зависимость: б — полуширины А - полосы и в — ее силы осциллятора.

величины (0.2 эВ) близко к эмпирической величине (0.175 эВ). Однако флуктуации периодического потенциала приводят к отклонению от линейного закона в низкочастотную область, что обычно и наблюдается. В нашем же случае имеет место аномальный изгиб в высокочастотную область, природа которого не представляется ясной. Еще больший концентрационный сдвиг (в пределах $x=1.00 \div 0.75$) испытывает следующий пик В, соответствующий экситону седловой точки в PbJ_2 . Энергетический интервал между двумя экситонными пиками растет от 0.55 эВ ($x=1.00$) до 0.575 эВ ($x=0.75$), что говорит о некотором росте ширины зоны по мере снижения x .

Спектральной зависимостью оптической плотности (рис. 2) можно воспользоваться также для определения концентрационной зависимости полуширины Γ и силы осциллятора f экситонного пика. Для нахождения Γ использовалось соотношение $\Gamma=2(E_{ex}-E_{1/2})$, где $E_{1/2}$ — значение энергии при $(1/2)D_{max}$ (предполагается симметричный контур экситонной полосы). Для определения относительного $f(x)$ учитывается пропорциональность f величине $D_{max}\Gamma t^{-1}$ (t — толщина пленки). При этом предполагается, что фон от междузонных переходов при E_{ex} невелик.

В интервале $x=1.00 \div 0.75$ наблюдается линейный рост $\Gamma(x)$ по закону

$$\Gamma = \Gamma_0 + A(1-x),$$

где $\Gamma_0=0.03$ эВ, $A=0.19$ эВ (рис. 4, б).

Увеличение Γ при легировании PbJ_2 молекулами $PbVg_2$ закономерно и может быть объяснено при малых x упругим рассеянием катионных экситонов на молекулах примеси. Эффективный поперечник рассеяния σ , оцененный по величине $A = \hbar \sigma \bar{v} / \Omega$ и средней скорости экситона $\bar{v} = 5 \cdot 10^5$ см/с ($\Omega = 1.23 \cdot 10^{-22}$ см³ — объем элементарной ячейки PbJ_2), равен $\sigma = 6.5 \times 10^{-14}$ см². Величина σ на порядок выше площади боковой грани элементарной ячейки PbJ_2 ($3.2 \cdot 10^{-15}$ см²), что указывает на существенную деформацию решетки вокруг примесной молекулы $PbVg_2$. Дополнительное уширение пика, возникающее при $x < 0.75$, по-видимому, следует связать с его расщеплением, проявляющимся в спектре при $x < 0.7$ и сопровождающимся появлением орторомбической фазы.

Представляет также интерес концентрационный рост силы осциллятора экситонного пика f (рис. 4, *e*). Простое объяснение этого явления может быть основано на изменении ширины зон при переходе от PbJ_2 к гипотетическому соединению $PbVg_2$ гексагональной фазы. Известно, что уменьшение ширины зоны сопровождается увеличением приведенной электрон-дырочной массы μ . В то же время на основании теории экситона большого радиуса $f \sim \mu^{-3}$. Действительно, в $PbVg_2$ орторомбической фазы f значительно выше, чем в PbJ_2 . С другой стороны, зависимость положения пика B (рис. 4, *a*, кривая I) говорит против этой версии, так как в диапазоне концентрации $x = 0.75 - 1.00$ разность энергий $E_B - E_{ex}$ растет, т. е. зоны энергии расширяются.

Рост f может наблюдаться также в том случае, когда экситон соответствует запрещенным переходам [16]. Аналогичный эффект наблюдался для «запрещенных» примесных полос [17]. В указанных случаях наблюдается возгорание полос с ростом температуры. По-видимому, взаимодействие с дефектами решетки должно приводить к аналогичному эффекту. В случае PbJ_2 низкочастотный экситон соответствует разрешенному переходу в одноэлектронном приближении [4] (переход $A_1^+ \rightarrow A_3^-$). Однако если учесть двухэлектронную природу возбуждения катионного экситона, следует принять во внимание триплетный характер нижнего уровня возбужденного состояния не взаимодействующих между собой ионов Pb^{2+} , из которого развивается катионная экситонная зона. Переходы синглет—триплет запрещены и запрет снимается при учете взаимодействия триплетных экситонов с примесными центрами $PbVg_2$.

Литература

- [1] J. C. Slater, W. Shockley. Phys. Rev., 49, 944, 1936.
- [2] Ч. Б. Луцик, Н. Е. Луцик, Г. Г. Лийдья, Л. А. Тейсс. Тр. ИФА АН ЭССР, № 6, 63, 1957.
- [3] E. Doni, G. Grosso, G. Spavieri. Sol. St. Comm., 11, 493, 1973.
- [4] I. Ch. Schlüter, M. Schlüter. Phys. Rev. B, 9, 1652, 1974.
- [5] А. И. Рыбалка, В. К. Милославский, Л. А. Агеев, В. Б. Блоха. ФТТ, 17, 2180, 1975.
- [6] Н. Л. Крамаренко, В. К. Милославский, Ю. В. Набойкин. УФЖ, 16, 1240, 1971.
- [7] S. Radhakrishna, K. P. Pande. Phys. Rev. B, 7, 424, 1973.
- [8] S. C. Jain, S. Radhakrishna, K. S. K. Sai. J. Phys. Soc. Japan, 27, 1479, 1969.
- [9] W. Neiwenkamp, J. M. Bijvoet. Zs. Krist., 84, 49, 1932.
- [10] V. G. Plekhanov. Phys. Stat. Sol. (b), 68, K35, 1975.
- [11] T. Goto, M. Ueta. J. Phys. Soc. Japan, 29, 1512, 1970.
- [12] Ch. Gähwiler, G. Harbeke. Phys. Rev., 185, 1141, 1969.
- [13] Y. Onodera, Y. Toyozawa. J. Phys. Soc. Japan, 24, 341, 1968.
- [14] Ф. Д. Клемент, Л. А. Тейсс. Тр. ИФА АН ЭССР, № 14, 76, 1961.
- [15] W. Kleemann, F. Fisher. Zs. Phys., 197, 75, 1966.
- [16] Ф. И. Крейнгольд, В. А. Макаров. ФТТ, 17, 472, 1975.
- [17] T. Tsuboi, Y. Nakai, K. Oyama, P. W. M. Jacobs. Phys. Rev. B, 8, 1698, 1973.

Поступило в Редакцию 1 апреля 1976 г.