

ЭКСИТОННЫЙ СПЕКТР В β -AgJ

Л. Дж. Бедикян, В. К. Милославский и Л. А. Агеев

Полупроводник AgJ единственное соединение элементов I и VII групп, легко формирующееся в структуре вюрцита, однако в отличие от других соединений той же структуры его экситонный спектр мало изучен из-за трудности в приготовлении совершенных кристаллов.

В настоящей работе определены оптические постоянные n и k в интервале энергии $2.7 \div 4.0$ эВ при 90, 293 и 393 К. Исследовались тонкие пленки β -AgJ (политип 2H), приготовленные путем обработки в парах J_2 тонких пленок Ag, осажденных в вакууме на кварцевые подложки. Оптические постоянные определялись путем измерения пропускания пленок в широкой области спектра ($0.22 \div 1.2$ мкм) и последующей обработки данных измерения с помощью соотношений Крамерса—Кронига по методике [1], позволяющей найти фазу прошедшей волны. По значениям фазы и пропускания были рассчитаны n и k в интервале $0.45 \div 0.3$ мкм. Ошибка в определении n и k связана главным образом с ошибкой в определении фазы в области поглощения и толщины и составляет $\delta n \approx 0.1$ и $\delta k \approx 0.02$.

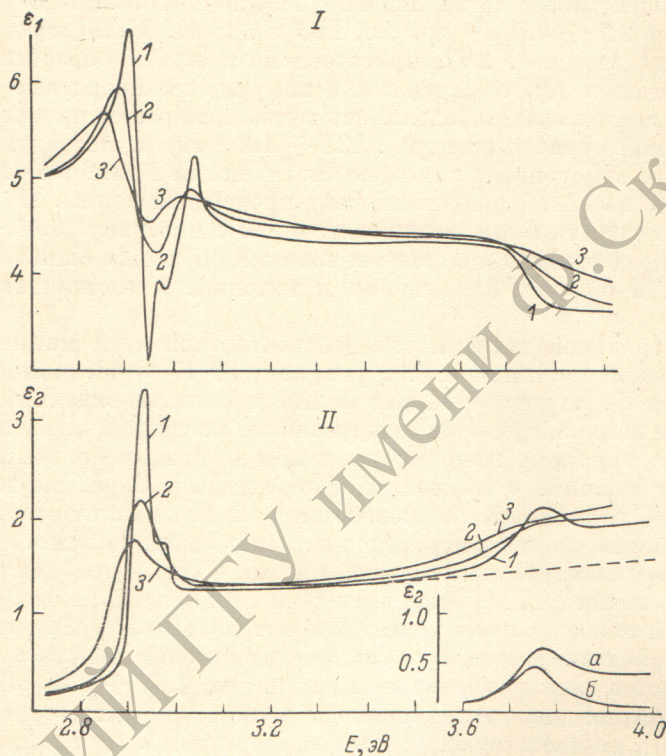
На спектральной зависимости действительной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 части диэлектрической постоянной (см. рисунок, 90 К) отчетливо выделяются пики A, B и C, характерные для фазы вюрцита. Между пиками B и C наблюдается широкий участок междозонного поглощения, слегка приподнимающийся с ростом энергии; за пиком C возникает дополнительная ступенька, связанная с междозонными переходами. С ростом температуры пики A, B и C размываются и смещаются в область низких энергий, в то же время участки междозонных переходов не испытывают заметного изменения. Для нахождения характеристик экситонных полос A и B (силы осциллятора f , положения E_{ex} , высоты максимума ϵ_m и полуширины Γ) мы аппроксимировали полосы симметричным Лорентцевым контуром, характерным для слабой экситон-фононной связи, так, чтобы зависимость $\epsilon_2(E)$ хорошо согласовалась с экспериментальной на участке $2.93 \div 3.00$ эВ. При этом из-за асимметрии пика A на низкочастотном крыле выделяется слабый пик 2.914 эВ, соответствующий фазе сфалерита [2]. При выделении пика C возникает трудность, связанная с фоном междозонного поглощения и сильным размытием пика. Фон от переходов из подзон A и B аппроксимировался прямой, параллельной участку $3.85 \div 4.00$ эВ и касающейся кривой $\epsilon_2(E)$ при 3.4 эВ (см. рисунок). Размытие пика приводит к его переналожению с размытым краем междозонных переходов из подзоны C, что в свою очередь приводит к сдвигу максимума в сторону больших E и несовпадению максимума $\epsilon_2(E)$ с положением точки перегиба на участке аномальной дисперсии $\epsilon_1(E)$ (см. рисунок). Анализ показывает, что положение точки перегиба более устойчиво к эффектам переналожения, чем положение максимума, в связи с чем для C полосы $E_{ex} = 3.75$ эВ. Выделение контура C полосы показано на вставке рисунка. Основные характеристики экситонных пиков даны в таблице. При нахождении силы осцил-

Характеристики экситонных полос при 90 К

Полосы	E_{ex} , эВ	ϵ_m	Γ , эВ	$f \cdot 10^2$	$f_{расч.} \cdot 10^2$	
					$E \parallel C$	$E \perp C$
A	2.937 ± 0.001	3.0 ± 0.05	0.032 ± 0.001	2.76 ± 0.15	0	2.76
B	2.977 ± 0.001	1.2 ± 0.05	0.034 ± 0.001	1.19 ± 0.1	3.44	1.01
C	3.75 ± 0.005	0.45 ± 0.05	0.12 ± 0.1	1.7 ± 0.4	1.6	1.38
Кубическая фаза	2.914 ± 0.001	1.15 ± 0.05	0.024 ± 0.001	0.78	—	—

лятора C -полосы фазы вюрцита был вычтен вклад от кубической фазы, равный 0.3.

Если предположить совпадение энергии связи A -, B - и C -экситонов ($R_{ex}=0.08$ эВ [3]), то можно вычислить энергетические зазоры в точке Γ , соответствующие межзонным переходам $\Gamma_9 \rightarrow \Gamma_7$, $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7$ и $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7$: $E_A=3.017$ эВ, $E_B=3.057$ эВ и $E_C=3.83$ эВ, на основании которых с помощью квазикубического приближения [4, 5] рассчитываются энергии спин-орбитального взаимодействия $\Delta_{so}=0.79$ эВ и внутрискристаллического поля $\Delta_{кр}=0.061$ эВ. Квазикубическое приближение позволяет



Спектральная зависимость действительной ϵ_1 (I) и мнимой ϵ_2 (II) части диэлектрической постоянной β -AgJ в районе экситонных возбуждений.

T , К: 1 — 30, 2 — 293, 3 — 393. На вставке выделена добавка к ϵ_2 , связанная с переходами из C подзоны (а); б — экситонный пик C . Штриховая кривая — фон за счет переходов из A и B подзон.

также при известных $\Delta_{кр}$ и Δ_{so} рассчитать соотношение квадратов матричных элементов P_i^2 междוזонных переходов [5]. Расчет дает следующие относительные значения P_i^2 : для поляризации $E \perp C$ $P_A^2=1$, $P_B^2=0.37$, $P_C^2=0.63$; для $E \parallel C$ — $P_A^2=0$, $P_B^2=1.26$, $P_C^2=0.74$. По найденным значениям P_i^2 рассчитаны силы осциллятора экситонных полос, нормированные на силу осциллятора A -полосы

$$f_i = \frac{\Omega E_{pi}}{\pi a_{ex}^3 E_{ex, i}}, \quad (1)$$

где $\Omega = 1.36 \cdot 10^{-22}$ см³, $E_{pi} = (2/m)P_i^2$, a_{ex} — радиус экситона. Из сравнения расчета с экспериментом следует, что пленка β -AgJ текстурирована с преимущественной ориентацией кристаллитов осью C перпендикулярно подложке, что отвечает способу приготовления пленок; небольшое расхождение между расчетом и экспериментом можно устранить учетом возможного разброса осей кристаллитов. При оценке радиуса экситона мы воспользовались тем, что для кубической фазы сфалерита $E_p=15$ эВ [2], что при очевидном равенстве $E_{pA}=0.5 E_p$ дает $E_{pA}=7.5$ эВ и $a_{ex}=16$ Å. Отсюда

эффективная диэлектрическая постоянная, определяющая кулоновскую связь электрона и дырки в основном экситонном состоянии, $\epsilon_{эфф.} = a_0 R_0 / a_{ex} R_{ex} = 5.6$ ($a_0 = 0.529 \text{ \AA}$, $R_0 = 13.6 \text{ эВ}$) и имеет промежуточное значение между статической (7.3) и оптической (4.12) [2] диэлектрическими постоянными. Приведенная масса электрона и дырки, найденная по a_{ex} и $\epsilon_{эфф.}$, равна $\mu = 0.185$ и близка к значению $0.21 m$, найденному по квантовому размерному эффекту [6]. Отметим также, что соотношение между расчетными силами осциллятора хорошо согласуется с соотношением уровней междоузельного поглощения ρ в районе краев. С одной стороны (см. рисунок), $\rho = \epsilon_c / (\epsilon_B + \epsilon_A) = 0.375 / 1.3 = 0.29$, с другой — $\rho = f_c E / (f_A + f_B) \times \times E_c = 0.3$, где $\bar{E} = 1/2 (E_A + E_B)$.

Литература

- [1] В. К. Милославский, Е. Н. Набойкина. *Опт. и спектр.*, 38, 973, 1975.
- [2] Л. А. Агеев. Автореф. канд. дис., Харьков, 1974.
- [3] M. Bettini, S. Suga, R. Hanson. *Solid. St. Comm.*, 15, 1885, 1974.
- [4] Сб. «Физика и химия соединений АПВVI», 262. «Мир», М., 1970.
- [5] Г. Л. Бир, Г. Е. Пикус. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках, 407. «Наука», М., 1972.
- [6] Л. А. Агеев, В. К. Милославский, И. Н. Шкляревский. *УФЖ*, 17, 1059, 1972.

Поступило в Редакцию 28 сентября 1978 г.

УДК 539.194+535.375.54/.55

«ПЛАВЛЕНИЕ» ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ НАФТАЛИНА ВБЛИЗИ ПЕРЕХОДА КРИСТАЛЛ—ЖИДКОСТЬ

Г. Н. Жижин и Н. В. Свиридов

Постадийное «плавление» вращательных степеней свободы молекул обнаружено по температурной зависимости интегральных интенсивностей фоновых спектров комбинационного рассеяния (СКР) [1]. Показано, что переориентации молекул циклотексана вокруг оси C_3 активизируются еще в анизотропном кристалле задолго до перехода в пластическую фазу.

Для веществ, не имеющих промежуточных фаз, обычно предполагается, что «плавление» различных степеней свободы молекул при переходе кристалл—изотропная жидкость (К—ИЖ) происходит в точке перехода при одинаковой для всех степеней свободы молекул температуре. Однако по аналогии с [1] можно предположить, что «плавление» вращательных степеней свободы молекул для некоторых таких соединений происходит постадийно. Еще в кристаллической фазе могут быть активизированы вращения молекул в направлениях, соответствующих наименьшим барьерам переориентации. Нарушение скоррелированного вращательного движения молекул индивидуальными переориентациями определенного вида должно привести к уширению и относительному уменьшению интенсивности фоновых линий.

Для проверки этого предположения по изменениям в фоновых СКР было исследовано плавление монокристалла нафталина, спектры которого хорошо изучены и надежно интерпретированы [2, 3]. В фоновых СКР нафталина активны шесть частот вращательных качаний ($3A_g + 3B_g$), происходящих относительно осей, близких к осям инерции молекул [4]. Для нафталина в силу особенностей упаковки молекул в кристаллической решетке можно ожидать исчезновения вблизи температуры плав-