

## ВЛИЯНИЕ ЭКСИТОН-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ЭКСИТОННЫЙ СПЕКТР В $PbJ_2$

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

В полупроводниковом соединении  $PbJ_2$  путем измерения пропускания в области спектра  $0.23 \div 1.1$  мкм и в интервале температур  $100 \div 373$  К с помощью метода Крамера—Кронига найдены оптические постоянные для диапазона энергий фотонов  $2.4 \div 3.0$  эВ в районе края собственной полосы. Анализ спектральных зависимостей действительной  $\epsilon_1$  и мнимой  $\epsilon_2$  частей диэлектрической постоянной в районе экситонной полосы указывает на существенное (в 2 раза) уменьшение силы осциллятора бесфононной полосы с ростом температуры. В предположении, что сила осциллятора бесфононной полосы определяется фактором Дебая—Валлера за счет экситон-фононного взаимодействия (ЭФВ) с продольными оптическими фононами ( $\hbar \omega_{LO} = 1.37 \times 10^{-2}$  эВ), найдена полная сила осциллятора экситонной полосы ( $f_0 = 4.8 \cdot 10^{-2}$  эВ) и безразмерная константа ЭФВ ( $\alpha = 0.27$ ).

Проблема экситон-фононного взаимодействия (ЭФВ) изучалась в большом количестве теоретических работ. В работах Давыдова и сотрудников [1] исследовано влияние ЭФВ на форму экситонных полос в молекулярных кристаллах. Проблеме ЭФВ в ионных кристаллах, к которым относится изучаемое соединение, посвящены работы [2-5]. Теория указывает на сложную форму экситонной полосы с появлением спутников, обусловленных взаимодействием экситонов с оптическими фононами [3], и на различную роль оптических и акустических фононов в формировании экситонной полосы при различных температурах [5]. В то же время экспериментальных работ в этом направлении сравнительно мало. С точки зрения ЭФВ изучено небольшое число ионных кристаллов, большинство исследований проведено при низких температурах, практически нет работ по всестороннему изучению ЭФВ в широком температурном интервале. Трудности в изучении ЭФВ связаны с необходимостью определения оптических констант в районе экситонного поглощения и с задачей отделения экситонных полос от края междузонных переходов, особенно при высоких температурах.

В настоящей работе изучается ЭФВ в  $PbJ_2$ , краевой экситонный спектр которого хорошо выражен при низких температурах. Оптические постоянные  $PbJ_2$  изучались при 4.2 К на монокристаллах [6] и при 80 и 293 К в тонких пленках [7]. ЭФВ в широком температурном интервале ( $90 \div 300$  К) изучалось методом фарадеевского вращения [8]. Было обнаружено, что температурное уширение полосы определяется взаимодействием экситонов с акустическими фононами. Однако указанный метод не позволяет исследовать все параметры экситонного спектра и, в частности, силу осциллятора полос. От этого недостатка свободен метод, основанный на изучении оптических постоянных и используемый в настоящей работе.

### Описание образцов и методов измерения

Образцы для определения оптических констант приготавливались в виде тонких пленок, осажденных в вакууме на подогретые до  $150^\circ$  С кварцевые подложки. Структура пленок исследовалась в [9]. Тонкие

пленки  $\text{PbJ}_2$  принадлежат к политу типу  $2H$ , текстурированы с осью текстуры, нормальной к подложке. Значительное двулучепреломление пленок [9] указывает на оптическое поведение пленок как одноосного кристалла с оптической осью, нормальной к подложке. В связи с этим при нормальном падении света определяется главная компонента комплексного показателя преломления, соответствующая поляризации  $E \perp c$ .

В настоящей работе оптические постоянные определялись по спектральным кривым пропускания  $\tau(\nu)$  ( $\nu=1/\lambda$ ), с последующим нахождением фазы прошедшей волны  $\varphi(\nu)$  с помощью соотношений Крамерса—Кронига [10]. В связи с этим пропускание пленок измерялось в сравнительно широком спектральном диапазоне ( $\nu=4\div 1$  мкм<sup>-1</sup>), а толщина пленки подбиралась таким образом, чтобы оптическая плотность в максимуме экситонного пика не превосходила 2. Толщина пленки ( $t=845 \pm 5$  Å) измерялась по кривой пропускания в области прозрачности методом [9] и контролировалась методом Толанского. Пропускание образца измерялось на спектрофотометрах СФ-4 и СФ-5, причем в районе экситонного пика измерения  $\tau$  проводились с шагом в 5 Å при спектральной ширине щели около 5 Å. При  $\nu > 3$  мкм<sup>-1</sup> значения  $\tau(\nu)$  меньше 0.01, в связи с чем пропускание в этой области рассчитывалось по значениям  $\tau(\nu)$  на образцах меньшей толщины.

Для измерения  $\tau(\nu)$  в интервале 100÷290 К образец и эталон укреплялись на охлаждаемом медном пальце оптического криостата, имеющего кварцевые окна на пути прохождения пучка; температура образца определялась с помощью медь-константановой термопары. Для создания промежуточных между 100÷290 К температур в качестве хладагента использовались пары азота, пропускаемые с заданной скоростью через внутренний сосуд криостата. При измерениях в районе экситонного пика достигалась стабилизация температуры в пределах 5 К. Измерения  $\tau(\nu)$  выше 290 К проводились в оптическом термостате; температура образца регулировалась с помощью электрического нагревателя.

Фаза прошедшей волны связывается с пропусканием интегральным соотношением

$$\varphi(\nu) = 2\pi\nu t - \frac{\nu}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{[\ln \tau(x) - \ln \tau(\nu)]}{x^2 - \nu^2} dx. \quad (1)$$

Основная трудность в определении  $\varphi(0)$  связана с измерением  $\tau(\nu)$  в ограниченном интервале волновых чисел, в связи с чем на основании (1) определяется только часть фазы. Поэтому для вычисления полной фазы применялась следующая процедура: 1) расчет по пропусканию в области прозрачности ( $\nu < 2$  мкм<sup>-1</sup>) показателя преломления  $n$  и толщины  $t$  методом [9]; 2) нахождение по спектральной зависимости  $n(\nu)$  констант эмпирической формулы (типа Коши) и ее экстраполяция к  $\nu=0$ ; 3) вычисление по найденным значениям  $n$  и  $t$  во всей области прозрачности полной фазы и пропускания по интерференционным формулам [10]; 4) вычисление фазы  $\varphi(\nu)$  по значениям пропускания в интервале  $\nu$  от 0 до 4.5 мкм<sup>-1</sup> с помощью (1); 5) вычисление в области прозрачности добавки к фазе по разности между полной фазой и вычисленной с помощью соотношения (1); добавка к фазе может быть представлена в виде  $\Delta\varphi = a\nu + b\nu^3$  и экстраполирована в область собственной полосы [10]; 6) расчет оптических постоянных  $n$  и  $k$  с помощью полной фазы, найденной при учете добавки и экспериментальным значениям  $\tau(\nu)$ .

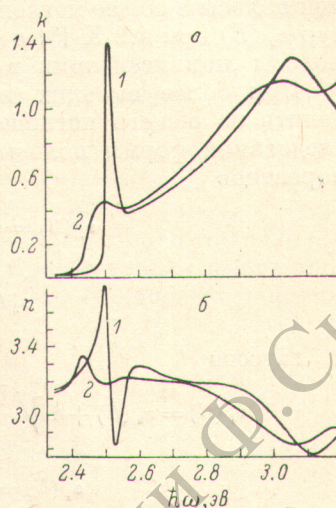
Таким образом, найдены оптические постоянные в интервале от 1.9 до 2.6 мкм<sup>-1</sup>. Ошибка в определении констант определяется главным образом ошибкой в определении поправки к фазе  $\Delta\varphi$  и ее экстраполяцией в сторону высоких  $\nu$ . Ошибка в определении фазы влияет главным образом на ошибку в определении  $n$ . Мы оценили ошибку в определении  $a \simeq 0.01$  и  $b \simeq 0.01$ . Это дает рост ошибки в определении  $n$  от 0.05 при  $\nu=2$  до 0.2 при  $\nu=3$ .

## Результаты измерений и их обсуждение

Оптические постоянные  $n$  и  $k$ , вычисленные указанным методом, даны на рис. 1 для 290 и 100 К. Сравнение результатов расчета  $n$  и  $k$  с данными других авторов указывают на неплохое согласие с оптическими константами, найденными в том же интервале по измерению пропускания и отражения образцов сходного приготовления при 290 К [11] (расхождение в  $k$  не превышает 5%, а в  $n$  10%). Также неплохо согласуются оптические постоянные как по спектральному ходу, так и по абсолютной величине с данными [7] в области междузонных переходов. Однако в районе экситонного пика наблюдаются значительные расхождения с данными [7], не объяснимые ошибками измерения или расчета. Так, по нашим данным, величина  $2nk$  в максимуме (100 К) составляет 9.1, в то время как, по данным [7], 5.5 (80 К);

Рис. 1. Оптические постоянные  $k$  (а) и  $n$  (б) тонких пленок  $PbI_2$ .

1 — 100 К, 2 — 290 К.



сходное расхождение наблюдается и в размахе кривой  $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ . Подобное расхождение, по-видимому, определяется структурным различием образцов, но, к сожалению, подробности метода приготовления образцов  $PbJ_2$  в [7] не указаны.

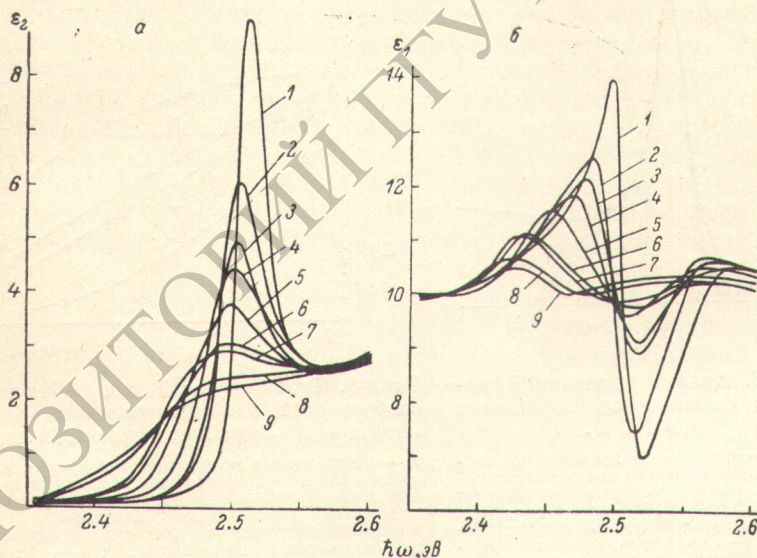


Рис. 2. Действительная  $\epsilon_1$  (б) и мнимая  $\epsilon_2$  (а) части диэлектрической постоянной в районе экситонной полосы при различных температурах.

1 — 100, 2 — 120, 3 — 150, 4 — 180, 5 — 210, 6 — 260, 7 — 290, 8 — 330, 9 — 370 К.

Спектральные зависимости  $\epsilon_1(E)$  и  $\epsilon_2(E)$  представлены на рис. 2 и ими можно воспользоваться для выяснения параметров экситонной полосы и определения ее формы. При этом возникают трудности, связанные с отделением полосы от края междузонных переходов, возрастающие с ростом температуры. Как следует из теории экситонных спектров [1, 3], экситонная полоса состоит из узкой чисто-электронной («бесфононной»)

полосы и фононного коротковолнового спутника, обусловленного взаимодействием экситона с  $LO$ -фононами. Энергия  $LO$ -фонона в  $PbJ_2$  мала ( $1.37 \cdot 10^{-2}$  эВ), в связи с чем фононный спутник примыкает к бесфононной полосе, определяя асимметрию экситонной полосы (более пологое коротковолновое крыло), что наблюдалось в [8] по спектральным кривым фарадеевского вращения. При низких температурах вклад боковой фононной полосы в общее поглощение мал, на что указывает симметричный контур  $\epsilon_2(E)$  при 4.2 К [6] и также существование резонансной бесфононной полосы люминесценции в  $PbJ_2$  [12].

При более высоких температурах бесфононную полосу можно выделить из общего поглощения в виде симметричного контура. Для исследования формы полосы мы использовали наиболее простые контуры лорентцов

$$\epsilon_1(E) = \epsilon_0(E) + \frac{\epsilon_{2m}\Gamma}{2} \frac{E_m - E}{(E_m - E)^2 + \Gamma^2/4}, \quad (2a)$$

$$\epsilon_2(E) = \frac{\epsilon_{2m}\Gamma^2/4}{(E - E_m)^2 + \Gamma^2/4}, \quad (26)$$

и гауссов

$$\epsilon_1(E) = \epsilon_0(E) + 4 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\epsilon_{2m}}{\Gamma} (E_m - E) \exp\left[-\frac{4 \ln 2 (E - E_m)^2}{\Gamma^2}\right], \quad (3a)$$

$$\epsilon_2(E) = \epsilon_{2m} \exp\left[-\frac{4 \ln 2 (E - E_m)^2}{\Gamma^2}\right], \quad (36)$$

где  $E_m$  — положение максимума полосы,  $\epsilon_{2m} = \epsilon_2(E_m)$ ,  $\Gamma$  — полуширина и  $\epsilon_0$  — вклад в диэлектрическую постоянную за счет более коротковолновых полос поглощения.

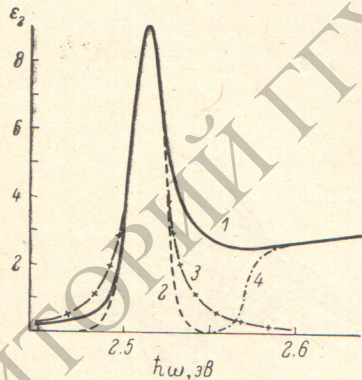


Рис. 3. Анализ экситонной полосы в районе края поглощения при 100 К.

1 — спектральная зависимость  $\epsilon_2$ , найденная по оптическим постоянным; 2 — гауссов контур бесфононной полосы при  $E_m = 2.512$  эВ,  $\Gamma = 0.022$  эВ,  $\epsilon_{2m} = 9$ ; 3 — лорентцов контур при тех же параметрах; 4 — край междузонного поглощения; точка перегиба расположена при 2.572 эВ.

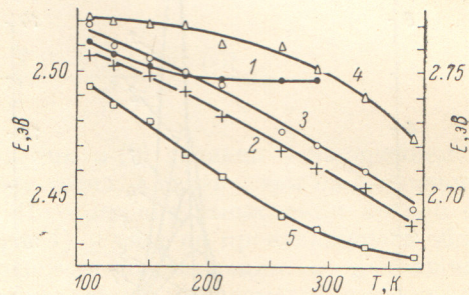


Рис. 4. Температурный ход наблюдаемых особенностей на спектральных зависимостях  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  в районе экситонной полосы.

1 — спектральное положение максимума  $\epsilon_2$ ; 2 — спектральное положение точки перегиба на участке аномальной дисперсии  $\epsilon_1$ ; 3 — спектральное положение постоянного значения  $\epsilon_2$  ( $\epsilon_2 = 4$ ) в районе междузонных переходов (значения энергии отложены на правой шкале); 4 — спектральное положение минимума  $\epsilon_1$ ; 5 — максимума  $\epsilon_1$ .

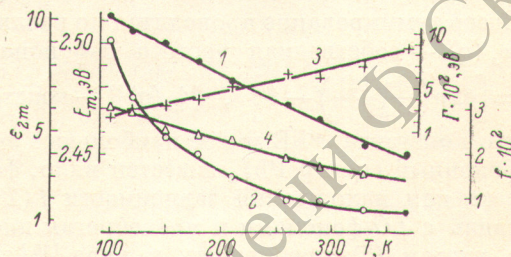
Аппроксимация кривой  $\epsilon_2(E)$  при 100 К с помощью (26) и (36), выполненная так, чтобы наилучшим образом были согласованы экспериментальные и расчетные кривые на длинноволновом крыле, дает следующие параметры бесфононной полосы:  $\epsilon_{2m} = 9.00$ ,  $\Gamma = 0.022$  эВ,  $E_m = 2.512$  эВ и  $f = 3.05 \cdot 10^{-2}$  на молекулу (гауссов контур) и  $f = 4 \cdot 10^{-2}$  (лорентцов контур). Гауссова форма лучше согласуется с экспериментом, чем лорентцов контур (рис. 3), что соответствует выводам работ [7, 8]. В то же время теория бесфононной полосы [5] предсказывает лорентцову форму. По-видимому,

форма экспериментальной полосы определяется неоднородным уширением, причиной которого может быть динамическое неоднородное уширение, связанное с модуляцией краев энергетических зон длинноволновыми акустическими фононами [13], а также структурные нарушения в тонких пленках. Спектральный ход кривой  $\epsilon_1(E)$  при 100 К согласуется с формулами (2а) и (3а), по которым экстремумы  $\epsilon_1(E)$  расположены при  $E_{1,2} = E_m \pm (\Gamma/2)$  и точка перегиба участка аномальной дисперсии при  $E_m$ . Однако, размах кривой  $\Delta\epsilon_1 = \epsilon_1(E_1) - \epsilon_1(E_2)$  несколько ниже, чем это следует из (2а) и (3а) ( $\Delta\epsilon_1 = \epsilon_{2m}$ ) и равен 7. Подобное различие не удивительно и связано с заметной нормальной дисперсией  $\epsilon_0(E)$  в районе экситонного пика.

С ростом температуры наблюдается уширение бесфононного пика и его сдвиг в сторону низких энергий. Возрастающее уширение и переналожение полос приводит к отклонению спектрального хода  $\epsilon_1(E)$  и  $\epsilon_2(E)$  от формул (2а), (2б) и (3а), (3б). Это обстоятельство хорошо прослеживается на рис. 4, на котором отложена температурная зависимость некоторых особых точек на кривых  $\epsilon_1(E)$  и  $\epsilon_2(E)$ . Видно, что максимум  $\epsilon_2(E)$  испытывает заметный низкочастотный сдвиг с ростом температуры при  $T < 180$  К,

Рис. 5. Температурный ход различных параметров бесфононной полосы.

1 — спектральное положение  $E_m$ , 2 — высота максимума  $\epsilon_{2m}$ , 3 — полуширина  $\Gamma$ , 4 — сила осциллятора  $f$ .



однако при  $T > 180$  К сдвиг прекращается. В то же время точка перегиба участка аномальной дисперсии  $\epsilon_1(E)$  повторяет положение  $\epsilon_{2max}$  только до 180 К. Расхождение указанных кривых при  $T > 180$  К является несомненным признаком переналожения полос. По-видимому, положение точки перегиба лучше передает температурный ход бесфононной полосы, чем положение максимума  $\epsilon_2(E)$ . На это указывает температурный ход края междзональных переходов (кривая 3). Для построения этой характеристики были найдены значения энергии при постоянном значении  $\epsilon_2$  ( $\epsilon_2 = 4$ ) в районе междзональных переходов. Видно, что кривые 2 и 3 параллельны друг другу, что естественно при незначительном изменении энергии связи экситона в исследуемом температурном интервале.

Теория дисперсии объясняет также температурный ход спектрального положения максимума и минимума  $\epsilon_1(E)$ . С ростом  $T$  наблюдается расхождение этих точек, однако при  $T > 300$  К экстремумы несколько сближаются. Этот, на первый взгляд, удивительный результат, поскольку  $\Gamma$  должно расти с увеличением  $T$ , находит свое объяснение при учете дисперсии  $\epsilon_0(E)$ . Как следует из (2а), (2б), положение экстремумов  $\epsilon_1(E)$  равно  $E_{1,2} = E_m \mp (\Gamma/2) [1 - (2\epsilon'_0/\epsilon_{2m})]^{1/2}$ , где  $\epsilon'_0 = dE_0/dE$ . Отсюда ясно, что интервал  $E_2 - E_1$  при  $\epsilon'_0 > 0$  меньше  $\Gamma$  и может уменьшаться с уменьшением  $\epsilon_{2m}$  и ростом  $\Gamma$  при возрастании  $T$ .

Вышеперечисленные наблюдения позволяют выработать критерии для выделения бесфононной полосы из общего поглощения при высоких температурах. Предполагалось, что бесфононная полоса имеет гауссову форму, ее положение близко к положению точки перегиба на кривой  $\epsilon_1(E)$ , а полуширина определялась наилучшим согласованием расчетной кривой с длинноволновым краем. Кроме того, учитывалось, что максимум  $\epsilon_1(E)$  расположен при энергии  $E_1$  равной или несколько большей  $E_m - (\Gamma/2)$ .

Температурная зависимость основных параметров бесфононной экситонной полосы дана на рис. 5. Видно, что с ростом  $T$  полоса смещается в низкочастотную область,  $\epsilon_{2m}$  падает, а полуширина растет от 0.022 эВ

(100 К) до 0.085 эВ (373 К). Наиболее интересным результатом оказывается изменение силы осциллятора бесфононной полосы  $f$ , вычисленной по площади гауссовой кривой. В том же интервале  $T$  величина  $f$  уменьшается от  $3.01 \cdot 10^{-2}$  на молекулу до  $1.5 \times 10^{-2}$ , т. е. почти в два раза.

Теория ЭФВ предсказывает температурную зависимость силы осциллятора бесфононной полосы [1, 14]. В теории молекулярных экситонов [1] показано, что в случае сильного ЭФВ температурная зависимость  $f$  определяется фактором Дебая—Валлера

$$f = f_0 \exp(-W), \quad (4)$$

где  $f_0$  — полная сила осциллятора экситонной полосы, а величина  $W$  определяется энергетическими характеристиками фононов и константой ЭФВ

$$W = \sum_{s, \mathbf{q}} \frac{2\nu_{s, \mathbf{q}} + 1}{\omega_s^2(\mathbf{q})} |\psi_s(\mathbf{q})|^2. \quad (5)$$

Здесь суммирование проводится по различным  $s$ -ветвям фононного спектра,  $\omega_s(\mathbf{q})$  — собственная частота  $S$ -фонона с волновым вектором  $\mathbf{q}$ ,  $\nu_{s, \mathbf{q}} = \left[ \exp\left(\frac{\hbar\omega_s(\mathbf{q})}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}$ ,  $|\psi_s(\mathbf{q})|^2$  — константа ЭФВ. В [1, 3, 5] показано, что константа ЭФВ имеет наибольшее значение для  $LO$ -фононов. Так как фононный спектр  $\text{PbJ}_2$  известен мало, формулы (4) и (5) нельзя использовать для нахождения зависимости  $f(T)$ . Однако учитывая наибольшую связь с  $LO$ -фононами и пренебрегая дисперсией  $\omega_{LO}$ , формулу (4) можно с учетом (5) представить в виде [15]

$$f = f_0 \exp\left(-\alpha \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega_{LO}}{2kT}\right). \quad (6)$$

При расчете параметров  $f_0$  и  $\alpha$  использовалась величина  $\hbar\omega_{LO} = 1.37 \times 10^{-2}$  эВ, соответствующая продольным оптическим фононам симметрии  $E_u$  [16]. Линеаризация экспериментальной зависимости по формуле (6) дает значения  $f_0 = 4.8 \cdot 10^{-2}$  на молекулу и безразмерную константу ЭФВ  $\alpha = 0.27$ . Отсюда сила осциллятора бесфононной полосы при 0 К  $f_1 = 3.6 \times 10^{-2}$ . Последняя характеристика хорошо согласуется с величиной  $f_1 = 3.8 \cdot 10^{-2}$ , найденной нами, по данным [6], по спектральной зависимости  $\epsilon_2(E)$  и  $\epsilon_1(E)$  в районе экситонной полосы при 4.2 К. Сильное изменение силы осциллятора в исследуемом температурном интервале определяется малым значением энергии  $LO$ -фонона, что характерно для соединений тяжелых элементов, к которым принадлежит  $\text{PbJ}_2$ .

Из расчетов следует, что на боковой фононный спутник экситонной полосы при 100 К падает  $1.8 \cdot 10^{-2}$  силы осциллятора в предположении, что величина  $f_0$  сохраняется. Выделить боковую фононную полосу из общего поглощения трудно, так как до сих пор не имеется достоверных данных об энергии связи экситона в  $\text{PbJ}_2$ . По различным оценкам энергия связи имеет значения от 0.03 эВ [17] до 0.13 эВ [18]. Но в последнем случае энергия связи найдена по слабым коротковолновым пикам и экситонный пик, соответствующий основному экситонному состоянию  $n=1$ , расположен на 0.07 эВ выше по шкале энергий, чем это следует из водородоподобной модели. Отсюда энергия связи экситона  $n=1$  равна 0.06 эВ, т. е. край междузонного поглощения расположен при 2.572 эВ при 100 К. Принимая последний вариант, мы можем отделить край в виде размытой Эллиотовской ступеньки, точка перегиба которой лежит при 2.572 эВ (рис. 3, кривая 4). Выделяющееся при этом поглощение между бесфононной полосой и краем имеет силу осциллятора  $1.92 \cdot 10^{-2}$ , что близко к силе осциллятора бокового фононного спутника. Этот результат ставит под сомнение результаты оценки [17], т. е. энергия связи экситона  $n=1$  близка к 0.06 эВ. Последняя величина близка к оценке, данной нами в [19].

## Литература

- [1] А. С. Давыдов. Теория твердого тела. «Наука», М., 1976.
- [2] С. А. Москаленко, М. И. Шмиглюк, Б. И. Чинник. В сб.: Экситонное поглощение света и кинетика экситонов в полупроводниках, 3. Изд. АН Молд. ССР, Кишинев, 1968.
- [3] Y. Toyozawa. Progr. Theor. Phys., 20, 53, 1958.
- [4] A. F. Lubchenko, V. M. Nitsovich, N. V. Tkach. Phys. Sta. Sol. (B), 63, 609, 1974.
- [5] А. Ф. Лубченко, В. М. Ницович, Н. В. Ткач. УФЖ, 20, 1695, 1975.
- [6] G. Gähwiler, H. Harbeke. Phys. Rev., 185, 1141, 1969.
- [7] М. Т. Костышин, И. З. Индутый. УФЖ, 21, 1938, 1976.
- [8] В. В. Муссил, В. К. Милославский, В. В. Кармазин. ФТТ, 17, 859, 1975.
- [9] В. К. Милославский, А. И. Рыбалка. УФЖ, 20, 1612, 1975.
- [10] В. К. Милославский, Е. Н. Набойкина. Опт. и спектр., 38, 983, 1975.
- [11] А. И. Рыбалка. Автореф. канд. дисс., Харьков, 1978.
- [12] R. Kleim, F. Raga. J. Phys. Chem. Sol., 30, 2213, 1969.
- [13] D. L. Dexter. Nuovo Cim. Suppl., 7, 245, 1958.
- [14] Б. М. Ницович, В. М. Ницович, В. Д. Фаланчук. ФТТ, 19, 3438, 1977.
- [15] Y. Toyozawa, J. Hermanson. Phys. Rev. Lett., 21, 1637, 1968.
- [16] G. Lukowsky, R. W. White, W. J. Liang, R. Zallen, Ph. Schmid. Sol. St. Comm., 18, 811, 1976.
- [17] D. Fröhlich, R. Kenkies. Nuovo Cim., 38, 433, 1977.
- [18] S. Nikitine, J. Schmitt-Burckel, J. Biellmann, J. Ringissen. J. Phys. Chem. Sol., 25, 951, 1964.
- [19] V. V. Mussil, V. K. Miloslavsky, A. I. Rybalka, Nguen Van Tien. Sol. St. Comm., 17, 1025, 1975.

Поступило в Редакцию 4 июля 1978 г.