УДК 535.39 : 548.0

ОПТИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ И ЭКСИТОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В $PbCl_2$

Г. Г. Лийдья и *В. Г. Плеханов*

Измерен спектр отражения полированного монокристалла хлористого свинца при температуре жидкого гелия в поляризованном свете. Использовались две ориентации электрического вектора: $E \parallel c$ и $E \perp c$. Максимум экситонной полосы находится соответственно при 4.710 и 4.668 эв, что в пределах точности измерения соответствует компонентам расщепления в неполяризованном свете. Согласно модели катионного экситона [5], расщепление экситонного пика обусловлено влиянием кристаллического поля. Выполнен анализ Крамерса—Кронига для спектров поглощения тонкого слоя в интервале энергий 2—10 эв при комнатной температуре и 2—6 эв при 5° К. Анализ полученных результатов позволяет высказать некоторые предположения о зонной структуре хлористого свинца.

Введение

Экситоны в хлористом свинце проявляются в ультрафиолетовой области спектра (граница фундаментального поглощения находится около 4.5 эв) [1-7]. В работе [1] был исследован спектр поглощения тонких пленок хлористого свинца при температуре 293° К, а также влияние нестехиометричности. При температуре 100° К поглощение тонких пленок изучено в работе [2], при температуре жидкого азота в [3]. В интервале энергий 2—9.5 эв спектр поглощения $PbCl_2$ измерен авторами работы [2]. С целью обнаружения тонкой структуры в спектре поглощения были произведены измерения его при 20° К [4] и при 5° К [5]. Расщепление длинноволнового пика (0.040±0.005 эв) обнаружено в спектре отражения при температуре жидкого гелия [5]. Количественная обработка спектров поглощения в виде анализа Крамерса—Кронига выполнена для спектра поглощения при комнатной температуре [4, 6].

Исследования по электронному парамагнитному резонансу [7], а также фотопроводимости [8] подтверждают экситонную природу длинноволнового пика поглощения хлористого свинца.

В настоящее время имеются две точки зрения на природу длинноволнового экситонного пика: 1. возбуждение ионов Cl^- (переход $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s$) [4], так называемая модель анионного экситона [5, 9]; 2. возбуждение ионов Pb^{++} (переход $6s^2 \rightarrow 6s6p$) [2, 3, 5-9], так называемая модель катионного экситона [5, 9].

С целью дальнейшего изучения энергетической структуры проведен анализ Крамерса—Кронига для спектров поглощения тонких пленок в диапазоне энергий 2—10 эв при комнатной температуре и в интервале 2—6 эв при 5° К. Результаты спектров отражения в поляризованном свете, измеренных при гелиевой температуре, позволили сделать некоторые заключения о направлении переходов, а также о зонной структуре хлористого свинца. Кратко об этих экспериментах сообщалось в [9].

Для измерения спектров отражения в поляризованном свете использовались монокристаллы с полированной плоскостью (010), ориентированной под углом 45° к лучам света. Низкотемпературная техника, методика поляризационных измерений и получения монокристаллов описывались ранее [5, 9].

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Оптические постоянные

Расчет дисперсии показателей поглощения и преломления (мнимой и реальной части диэлектрической проницаемости) проведен на вычислительной машине.[1]

Для расчета показателя преломления без учета пространственной дисперсии использовалась следующая формула [10]:

$$n(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\xi}{\xi^2 - \omega^2} k(\xi)\, d\xi, \qquad (1)$$

где ω; ξ — частота света, $n(\omega)$ — показатель преломления, $k(\xi)$ — показатель поглощения, который определялся по формуле

$$k = \lambda \varkappa / 4\pi, \qquad (2)$$

λ — длина волны падающего света,

$$\varkappa = D/d, \qquad (3)$$

$\varkappa$ — коэффициент поглощения без учета рассеяния, d — толщина напыленного слоя, D — оптическая плотность, определяемая обычным способом,

$$D = \ln \frac{I_0}{I}, \qquad (4)$$

I_0; I — интенсивности падающего и проходящего света соответственно.

Известно [11], что представив диэлектрическую проницаемость в комплексном виде, можно получить связь ее с показателем преломления и коэффициентом поглощения

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_1 + i\varepsilon_2, \\ \varepsilon_1 &= n^2 - k^2, \\ \varepsilon_2 &= 2nk. \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

Спектральная зависимость n, ε_1, ε_2 при комнатной температуре представлена на рис. 1. $\varepsilon_2(\omega)$ повторяет форму спектра поглощения [2]. Кроме экситонного пика с $E_М = 4.55$ эв, наблюдаются максимумы в спектре с энергией 5.3, 6.25, 7.0, 8.1 эв. В интервале энергий 8.5–9.3 эв с точностью машинного счета $\varepsilon_2 = 0$. Большей структурой обладает спектр ε_1 (рис. 1, кривая *1*), где наблюдаются особенности при следующих энергиях: 5.35, 5.45, 6.15, 6.9, 10.3 эв. Спектральный ход показателя преломления (рис. 1, кривая *3*) имеет обычный

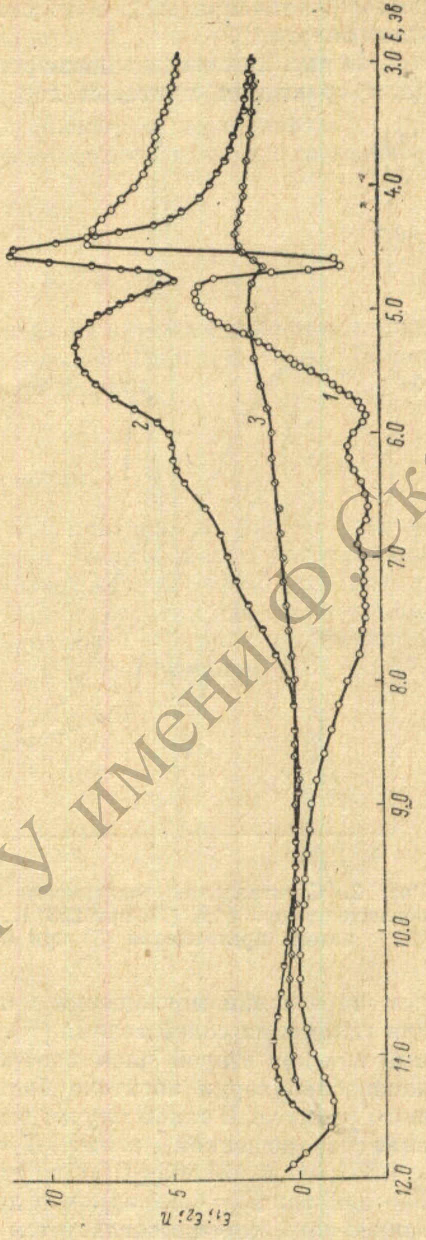

Рис. 1. Спектральная зависимость реальной ε_1 (*1*) и мнимой ε_2 (*2*) частей диэлектрической постоянной, а также показателя преломления (*3*) при температуре 293° К.

---

[1] Авторы искренне благодарны А. Сапару за помощь при составлении программы.

Репозиторий ГГУ имени Ф. Скорины

ход [10], хотя при $E > 8$ эв сказывается неучет поглощения при больших энергиях.

На рис. 2 приведены дисперсии и ход показателя поглощения при 5° К (для сравнения приведен ход показателя поглощения при комнатной температуре), максимум экситонного пика находится при 4.69 эв. Обращает на себя внимание глубокий провал в поглощении с энергией 4.81 эв. Изменение положения максимума и полуширины экситонной полосы поглощения с температурой нами исследовалось ранее (см. таблицу 1 [5]).

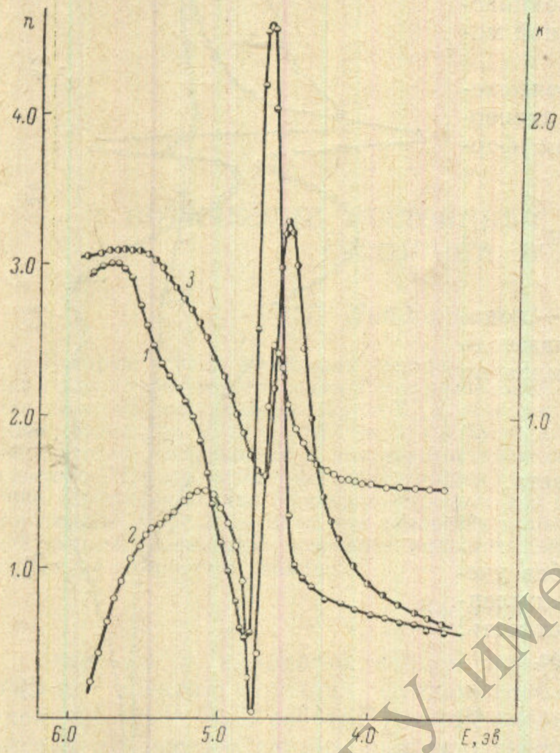

Рис. 2. Спектральная зависимость показателя поглощения при 5° К (*1*), при 293° К, (*2*) и показателя преломления (*3*) при 5° К.

Дисперсия ε_1 и ε_2 при 5° К нанесена на рис. 3. Сравнивая ε_1 при комнатной температуре (рис. 2, кривая *1*) с ε_2 при 5° К, укажем на появление в спектре последней максимума с энергией 5.030 ± 0.005 эв.

Обращаясь к спектру ε_2 при 5° К нужно отметить провал с коротковолновой стороны экситонного пика с $\varepsilon_2 = 0$ при $E = 4.775$ эв. Подобная аномалия в спектре твердого ксенона была проанализирована автором работы [12] с точки зрения антирезонанса. Кроме того, наблюдается дополнительный пик с $E_M = 4.820$ эв. Аналогичное явление, когда на гладком нарастании поглощения появлялся пик в спектре ε_2, наблюдалось для галоидных солей таллия [13]. По аналогии с TlCl рассмотрим названный пик как второй член водородоподобной серии экситона большого радиуса. В таком случае ширина запрещенной зоны: $E_g = 4/3\, E_2 - {}^1/_3 E_1 = 4.863 \pm 0.005$ эв (где $E_1 = 4.69$ эв; $E_2 = 4.82$ эв), что довольно-таки хорошо согласуется с величиной 4.88 эв, указанной в работе [1], и несколько хуже с величиной 4.76 эв, полученной в [4]. Оценка $E_g = 5.38$ эв, полученная по резкому возрастанию выхода фосфоресценции [5], заметно отличается от этой величины. Зная энергию связи экситона, можно оценить радиус и эффективную массу его. Формулы, связывающие эти величины [11] с энергией связи экситона:

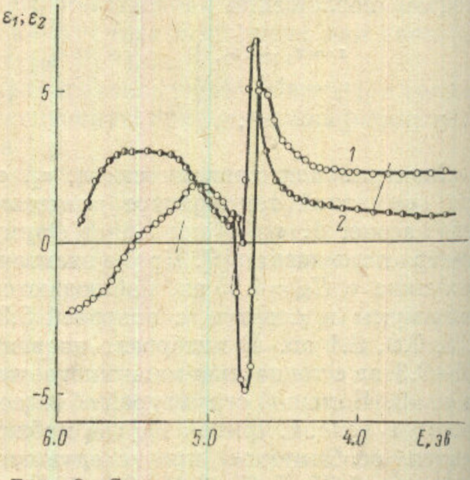

Рис. 3. Спектральная зависимость реальной ε_1 (*1*) и мнимой ε_2 (*2*) частей диэлектрической постоянной при 5° К.

$$E_{\text{exc}} = 13.6 \frac{\mu}{m_e \varepsilon^2}; \qquad r_1 = r_B \frac{\varepsilon m_e}{\mu}, \qquad (6)$$

m_e — масса свободного электрона, μ — приведенная масса экситона, r_B; r_1 — радиус Бора и радиус экситона соответственно, ε — диэлектри-

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

ческая постоянная; для оценки использовано значение ее, равное квадрату показателя преломления $(2.26)^2$. Используя $E_{\text{exc.}}=0.170$ эв, получаем $\mu=0.33\, m_e$. Это значение близко к значению массы для ионных кристаллов, полученной по циклотронному резонансу [14]. Радиус экситона составляет $r_1=8.05$ Å, что хорошо согласуется со значением, полученным в [4].

Расчет силы осцилляторов для экситонной полосы поглощения произведен по формуле Смакулы

$$f=0.82\cdot 10^{17}\frac{n}{(n+2)^2}\,\frac{1}{N}\int\limits_{E_1}^{E_2}\varkappa(E)\,dE, \tag{7}$$

где $E_1=4.8$ эв и $E_2=4.4$ эв выбраны как точки на крыльях полосы поглощения, n — показатель преломления, N — число поглощателей (ионов свинца) в 1 см^3, $\varkappa(E)$ — коэффициент поглощения.

При 5° К получим $f=0.04$.

Спектры отражения

Спектры отражения монокристалла $PbCl_2$ показаны на рис. 4. Отличие спектра отражения от спектра поглощения заключается в наблюденном расщеплении первого с величиной расщепления 0.040 ± 0.005 эв. Природа расщепления связывалась [5] с расщеплением уровня $^3P_1$ иона свинца в кристаллическом поле симметрии D_{2h}. Кристалл $PbCl_2$ имеет ромбическую сингонию, пространственная группа D_{2h} I[1], тип решетки Γ_0 [15]. Все неприводимые представления группы симметрии D_{2h} одномерные [16]. Это указывает, что уровень $^3P_1$ должен расщепляться на 3 компоненты.

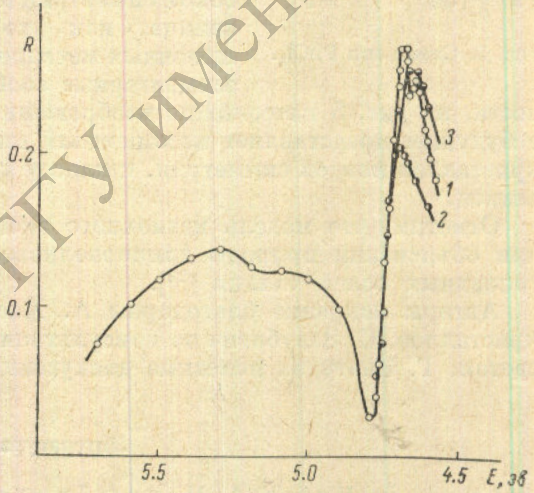

Рис. 4. Спектры отражения монокристалла $PbCl_2$ при 5° К в неполяризованном (*1*) свете, $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$ (*2*) и $\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$ (*3*). (величины R относительные и для разных кривых не сравнимы).

Эксперимент с поляризованным светом позволяет определить направление разрешенных переходов. Волновая функция полносимметричного основного состояния $^1S_0$ иона свинца в поле симметрии D_{2h} преобразуется по неприводимому представлению A_{1g}. Матричный элемент перехода в дипольном приближении (без учета спина) из начального состояния $\Psi_{A_{1g}}$ в конечное Ψ_Γ

$$\int\Psi_{A_{1g}}\hat{P}\Psi_\Gamma d\tau\neq 0, \tag{8}$$

если прямое произведение соответствующих представлений

$$A_{1g}\times D(\hat{P})\times\Gamma$$

содержит единичный элемент или $D(\hat{P})\times\Gamma$ содержит неприводимое представление A_{1g} [17].

В случае $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$ (с параллельно [001]) дипольный момент преобразуется как координата z, или B_{3u}, следовательно, $\Gamma_{\parallel}=B_{3u}$. В случае $\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$ (электрический вектор параллелен оси [100]) и $\Gamma_{\perp}=B_{1u}$. Длинноволновый пик в экситонном дублете $PbCl_2$ спектра отражения, характерный для $\mathbf{E}\parallel[100]$ (кривая *3* на рис. 4), следовательно, он соответствует экситонной зоне B_{1u} (или в обозначениях Боукарта [16] Γ_3^-). Коротковолновый максимум дублета наблюдается при $\mathbf{E}\parallel[001]$ и соответствует экситонной зоне B_{3u} или Γ_2^-. Для третьего направления электрического вектора $\mathbf{E}\parallel[010]$

Репозиторий ГГУ имени Ф. Скорины

экситонная зона будет соответствовать представлению B_{2u} или Γ_4^-, соответствующий спектр не измерялся.

Известно [18], что решетка типа Γ_0 ромбической сингонии имеет первую зону Бриллюэна в виде прямоугольного параллелепипеда. Точки Γ, X, Y, Z эквивалентны, так как группа симметрии для них одна и та же, D_{2h} [15].

Известно, что щелочно-галоидные кристаллы имеют валентную p-зону и s-зону проводимости [19], причем $m_h > m_e$. Работы по фотопроводимости [8] показали, что в хлористом свинце основными носителями являются дырки, это может быть следствием обратного соотношения масс $m_e > m_h$. Можно думать, что зона проводимости хлорида свинца является достаточно узкой (вероятно, зона p-типа) и расщепленной так же, как и экситонная с $\Delta E = 40 \pm 5$ мэв. В сторону коротких волн от экситонного пика коэффициент поглощения $\varkappa \sim (E - E_g)^{1/2}$ [4]. Согласно теории Эллиота [20], это указывает на прямые разрешенные переходы. Можно предположить, что максимум валентной зоны и минимум зоны проводимости хлорида свинца находятся в точке $k = 0$, другими словами, мы имеем Γ-экситон.

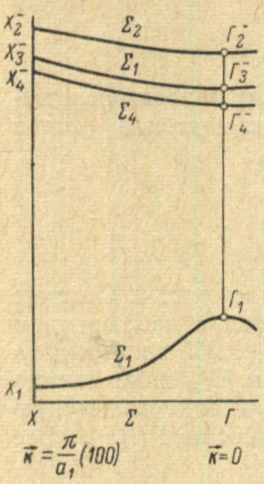

Рис. 5. Схема зон $PbCl_2$.

Из литературы нам неизвестны расчеты, указывающие энергетическую очередность точек высокой симметрии в зоне Бриллюэна для хлористого свинца, как это выполнено для большинства щелочных металлов [21]. Учитывая вышесказанные элементарные соображения и условия совместности, на рис. 5 качественно изображена зонная схема $PbCl_2$. Очевидно, в будущем представляет несомненный интерес расчет зонной структуры кристаллов низкой симметрии, к классу которых принадлежит хлористый свинец.

Отметим, что модель катионного экситона также нашла применение при объяснении природы длинноволнового пика в спектре поглощения галоидных солей таллия [13].

Авторы искренне благодарны А. Хааву за помощь при ориентации кристаллов, С. Зазубович за консультации при работе с поляризованным светом, Г. Завту за полезные дискуссии.

Литература

[1] K. J. de Vries, J. H. van Santen. Physica, *30*, 2051, 1964; K. J. de Vries. Thesis, Utrecht, 1965.

[2] Э. Р. Ильмас, Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдья, А. Ф. Малышева. Тр. ИФА АН ЭССР, № 26, 112, 1964.

[3] C. Bettinali, G. Ferraresso. Z. Phys. Chem., *67*, 1, 1969.

[4] Н. А. Крамаренко, В. К. Милославский, Ю. В. Набойкин. Укр. физ. ж., *15*, 416, 1970.

[5] Г. Г. Лийдья, В. Г. Плеханов, А. Ф. Малышева. Изв. АН ЭССР, сер. физ.-мат., *19*, 328, 1970.

[6] J. C. Canit. Phys. Stat. Sol., *38*, K153, 1970.

[7] J. Arends, J. F. Verwey. Phys. Stat. Sol., *23*, 137, 1967; J. F. Verwey. Thesis, Utrecht, 1967.

[8] J. F. Verwey, N. G. Westerink. Physica, *42*, 293, 1969.

[9] Г. Г. Лийдья, В. Г. Плеханов. Матер. XIX совещ. по люминесц., том II, стр. 134, Рига, 1970.

[10] Я. Тауц. Оптические свойства полупроводников, 10. М., 1967.

[11] Р. Нокс. Теория экситонов, 113. М., 1966.

[12] K. P. Jain. Phys. Rev., *139*, A544, 1965.

[13] R. Z. Bachrach, F. C. Brown. Phys. Rev. Lett, *21*, 685, 1968; R. Z. Bachrach. Thesis, Urbana, 1969.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

[14] G. Ascarelli, F. C. Brown. Phys. Rev. Lett., *9*, 209, 1962.
[15] О. В. Ковалев. Неприводимые представления пространственных групп, 33. Киев, 1961.
[16] В. Хейне. Теория групп в квантовой механике. М., 1963.
[17] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика, 417. М., 1963.
[18] Д. Н. Гемус. Укр. физ. ж., *8*, 955, 1963.
[19] A. Barry Kunz. J. Phys. Chem. Solids, *31*, 265, 1970.
[20] R. J. Elliot. Phys. Rev., *108*, 1384, 1957.
[21] Дж. Каллуэй. Теория энергетической зонной структуры, 161. М., 1969.

Поступило в Редакцию 9 декабря 1970 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины