

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ПОСТОЯННЫХ PbCl_2
И PbBr_2 ПРИ 78°K В ИНТЕРВАЛЕ ЭНЕРГИЙ 3.5—11.0 эВ

А. Ф. Малышева и В. Г. Плеханов

В работе измерены спектры поглощения тонких пленок PbCl_2 и PbBr_2 при 78°K в интервале энергий 3.5—11.0 эВ. Приведены спектры оптических постоянных k , ϵ_2 , R . Анализ ведется в свете простого ионного приближения на основе модели катионного экситона. Большое значение коэффициента поглощения коротковолновых полос в спектрах, а также их температурная зависимость позволяют заключить, что их природа экситонного происхождения.

Введение

Галоидные соли свинца PbCl_2 и PbBr_2 известны как диэлектрики с умеренной шириной запрещенной зоны ($E_g < 5$ эВ [1-5]), обладающие анионной проводимостью [6-8] и имеющие анизотропную ромбическую структуру, точечная группа симметрии которой D_{2h} [9, 10].

В ранних работах по исследованию галоидных солей свинца [11-15] изучалось влияние влаги, нестехиометричности состава на спектры поглощения, определялась температура кристаллизации слоя и т. д. Исследования спектров поглощения проводились при комнатной температуре. После обнаружения водородоподобной серии полос экситона большого радиуса в PbJ_2 [20] изучение фундаментального спектра поглощения PbNaI_2 вызвало новый интерес у исследователей [1-5, 16-19]. Работой [1] было положено начало низкотемпературным исследованиям. При 78°K спектры поглощения PbCl_2 и PbBr_2 были измерены авторами работы [19]. С целью обнаружения тонкой структуры в спектре измерения проводились при 20°K [1, 2]. Расщепление длинноволновой полосы было обнаружено впервые в спектрах отражения монокристаллов PbCl_2 и PbBr_2 при температуре жидкого гелия [4, 5, 21]. Величина расщепления составляла 0.044 и 0.030 эВ для PbCl_2 и PbBr_2 соответственно. Позднее подобное расщепление было обнаружено авторами работы [3] в спектрах поглощения тонких пленок при 20°K .

Все перечисленные работы были выполнены на кварцевой спектральной аппаратуре, что, естественно, ограничивало спектральную область исследований. Исключение составляет работа [19], в которой были измерены при комнатной температуре спектры поглощения PbCl_2 , PbBr_2 и PbJ_2 до 9.5 эВ.

В настоящей работе измерены спектры поглощения тонких пленок PbCl_2 и PbBr_2 , сублимированных в вакууме на LiF -подложку, в области энергий 3—11 эВ при 78°K . Из-за поликристалличности слоев наличием анизотропии их можно пренебречь. Измерения проведены на вакуумном монохроматоре ВМ-1 с проточной газоразрядной водородной лампой относительно пластинки LiF одинаковой толщины с подложкой. Используемая низкотемпературная техника, а также система регистрации сигнала описывались ранее [4]. Во время измерения образцы находились в вакууме и крепились к медному пальцу холодопровода.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Хорошо известно [22], что наиболее общими дисперсионными соотношениями, дающими интегральную связь между показателем преломления и коэффициентом поглощения, являются формулы Крамерса—Кронига

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

В этой формуле ξ — переменная интегрирования (частота), пробегающая все вещественные значения. Обычными оптическими постоянными для неполяризованного света являются [23, 24] комплексный показатель преломления $N = n + ik$ и комплексная диэлектрическая постоянная $\epsilon = N^2 =$

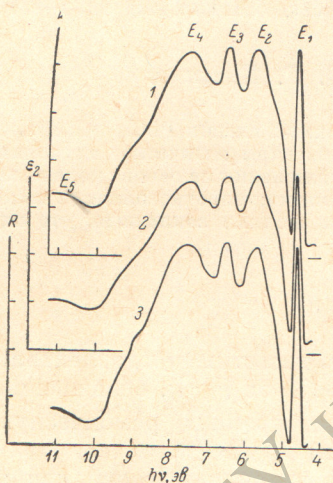


Рис. 1. Спектральная зависимость оптических постоянных PbCl_2 при 78°K .

1 — k , 2 — ϵ_2 , 3 — R . $d = 25$ нм.

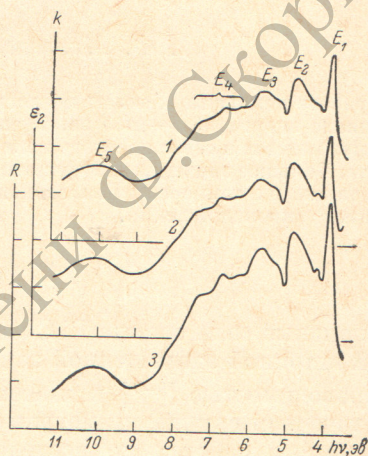


Рис. 2. Спектральная зависимость оптических постоянных PbBr_2 при 78°K .

1 — k , 2 — ϵ_2 , 3 — R . $d = 40$ нм.

$= \epsilon_1 + i\epsilon_2$ (в случае анизотропной среды они являются тензорами). Они связаны соотношениями

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_1 &= n^2 - k^2, \\ \epsilon_2 &= 2nk. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Найденный спектр $\epsilon_2(E)$ позволяет провести прямое сравнение с теоретически рассчитанной плотностью состояний dN/dE , так как [24]

$$\epsilon_2(\omega) \simeq \frac{2\pi\hbar e^2}{m\omega} \sum_{ij} f_{ij} \frac{dN}{dE_{ij}},$$

где f_{ij} — сила осциллятора перехода из i -зоны в j -зону.

Коэффициент поглощения определялся по формуле

$$k = \frac{\lambda \ln \frac{I_0}{I}}{4\pi d}, \quad (3)$$

где λ — длина волны, d — толщина кристалла, I_0 — интенсивность света, падающего на слой; I — интенсивность света, прошедшего через него.

На рис. 1 и 2 приведены спектры поглощения, рассчитанные по формуле (3) — кривые 1, спектральные зависимости мнимых частей диэлектрических постоянных $\epsilon_2(E)$ — кривые 2 и спектры отражения, вычисленные по формуле

$$R = \frac{k^2 + (n - 1)^2}{k^2 + (n + 1)^2} \quad (4)$$

для PbCl_2 и PbBr_2 при 78°K . Точки брались с интервалом 0.025 эв в области $4.2\text{--}4.8 \text{ эв}$ для PbCl_2 и $3.5\text{--}4.4 \text{ эв}$ для PbBr_2 и с интервалом 0.5 эв в более коротковолновой области.

Как видно из рисунков, все три спектра как для PbCl_2 , так и PbBr_2 имеют одинаковую структуру: с длинноволновой стороны спектры заканчиваются интенсивной узкой полосой с максимумом 4.68 эв для PbCl_2 и 3.98 эв для PbBr_2 , в более коротковолновой области спектры имеют по три широких явно неэлементарных и перекрывающихся полосы, и после минимума в области 10 эв в спектрах PbCl_2 начинается рост поглощения, а в спектрах PbBr_2 после минимума в области 9 эв имеется полоса с максимумом при $\approx 10.1 \text{ эв}$. Спектры отражения, рассчитанные из дисперсионного соотношения, хорошо совпадают со спектрами отражения, измеренными для монокристаллов при температуре жидкого гелия (для PbBr_2 в области $3.5\text{--}6.0 \text{ эв}$, например, рис. 3).

Исследование фотопроводимости [25], а также люминесценции [21] показало, что длинноволновая полоса в спектрах поглощения галоидных солей свинца имеет экситонную природу. Найденные значения радиусов экситонов $\approx 8 \text{ \AA}$, т. е. порядка постоянной решетки (подробнее см. [3-5]). На основании теории Эллиота [26] было установлено [3, 5, 21], что переходы, ответственные за структуру длинноволновой части спектра, являются прямыми разрешенными переходами. Анализ формы длинноволновой полосы в спектре $\epsilon_2(E)$ для PbCl_2 при 4.7°K показал [27], что она хорошо описывается кривой Фано [28], иными словами, имеет место антирезонанс, что является результатом конфигурационного взаимодействия (подробнее см. также [24]).

В оценке величин энергий межзонных переходов наблюдается некоторое несоответствие между нашими данными [4, 5] и данными работ [3]. Величины энергий запрещенных зон для PbCl_2 и PbBr_2 , полученные из зависимостей $\epsilon_2^*(E)$, равны соответственно 4.76 и 3.94 эв [3]. По нашим оценкам, E_g равно 4.86 эв для PbCl_2 и 4.23 эв для PbBr_2 [4, 5].

В простом ионном приближении длинноволновая экситонная полоса генетически связывалась с переходом $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ ($A_{1g} \rightarrow B_u$) в ионе свинца [4, 5, 17-19, 21], т. е. рассматривалась так называемая модель катионного экситона.

Ион свинца Pb^{++} по электронной конфигурации является аналогом атома ртути [29]. В поглощении этого иона с наибольшей вероятностью должен осуществляться переход $6^1S_0 \rightarrow 6^1P_1$, разрешенный всеми правилами отбора, и переход $6^1S_0 \rightarrow 6^3P_1$, запрещенный нестрогим правилом отбора $\Delta S=0$. Это правило выполняется только в случае LS -связи. Вместе с тем известно [29, 30], что при переходе от более тяжелым металлам в ряду $\text{Hg}, \text{Tl}, \text{Pb}$ наблюдается отступление от LS -связи, что приводит к заметному увеличению вероятности перехода $6^1S_0 \rightarrow 6^3P_1$. Уровни 6^3P_0 и 6^3P_2 являются метастабильными, переходы на них с основного уровня 6^1S_0 запрещены, кроме нестрогого правила отбора $\Delta S=0$, строгим правилом отбора для $J: \Delta J=0, \pm 1$ (кроме перехода с $J_1=0$ на $J_2=0$). Заметим, что вероятность перехода $6^1S_0 \rightarrow 7^1P_1$ несколько меньше вероятности перехода $6^1S_0 \rightarrow 6^1P_1$, так как перекрытие волновых функций в последнем случае больше.

Система энергетических уровней и вероятности переходов между ними для иона свинца, находящегося в решетке галоидной соли, будут иными, чем для свободного иона. В частности, будут наблюдаться сближение уровней и полное или частичное снятие запретов с некоторых переходов

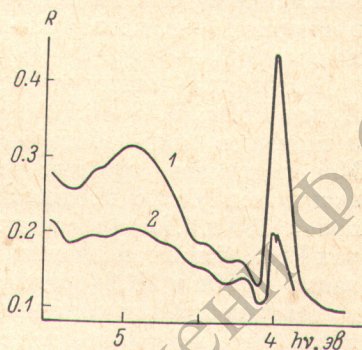


Рис. 3. Спектры отражения PbBr_2 при 4.2°K .

1 — рассчитанный из дисперсионного соотношения, 2 — измеренный от монокристалла. Значения R даны в относительных единицах и не сравнимы между собой.

дов. Учитывая это и зная величины спин-орбитального расщепления уровней составляющих ионов, можно сделать некоторые предположения о природе отдельных полос в спектрах на основе простого ионного приближения. Для простоты при рассмотрении электронных переходов в ионе свинца, находящегося в решетках PbCl_2 и PbBr_2 , мы используем обозначения уровней, принятые для свободного иона в случае LS -связи.

Величины спин-орбитального расщепления уровней для свободных ионов галогенов составляют $\Delta_{\text{Cl}} = \Delta_7 = 0.11$ эв и $\Delta_{\text{Br}} = \Delta_7 = 0.47$ эв [31], для свободного иона свинца $\Delta_{\text{Pb}} = \Delta_4 = 3.8$ эв [29]. Однако, как было показано в работах [32, 33], при введении свинца в щелочногалогидный кристалл его термы сближаются и величина спин-орбитального расщепления стремится к 1.8 эв, что равно величине спин-орбитального расщепления уровней изоэлектронного атома ртути, который имеет заполненную оболочку. Как видно из рис. 1 и 2, расстояния между пиками E_1 и E_3 ($E_1 + \Delta_4$) равны примерно 1.8 эв, поэтому полосы E_3 , как нам кажется, можно связать с переходами $6^1S_0 \rightarrow 6^1P_1$.

Расстояние между отдельными максимумами в группе полос в области E_4 для PbBr_2 (6.30 и 6.72 эв) составляет примерно 0.42 эв, что очень близко к значению спин-орбитального расщепления для свободного иона брома. Можно думать, что две полосы в этой группе обусловлены анионным экситоном. Такое предположение вытекает из факта, что расположение полос 6.30 и 6.72 эв в спектрах PbBr_2 , а также сложной полосы E_4 в спектрах PbCl_2 близко по энергиям к галогидному дублету экситонного происхождения в KBr и KCl (сравни также с [19, 35]). Большая ширина полосы E_4 в спектрах PbCl_2 и наличие структуры в ней указывает на ее неэлементарность, что, возможно, также является доказательством ее дублетности. Структура полос E_4 может быть усложнена, кроме того, наложением полос, обусловленных переходами на более высокоэнергетические уровни свинца, в частности, переходами $6^1S_0 \rightarrow 7^1P_1$.

Полосу E_2 можно приписать переходу $6^1S_0 \rightarrow 6^3P_2$. Интерпретация полос, расположенных в более коротковолновой области, чем группа полос E_4 , без знания зонной структуры затруднительна.

Вещество	T, °K	Вид спектра	E_1	E_3	E_2	E_4			E_5	
			эв							
PbCl_2	78	{	k	4.68	6.56	5.73	7.56	—	—	11.00
			ϵ_2	4.68	6.54	5.75	7.56	—	—	11.00
			\bar{R}	4.68	6.56	5.75	7.56	—	—	11.00
PbBr_2	78	{	k	3.98	5.69	4.86	6.30	6.71	7.39	10.12
			ϵ_2	3.98	5.70	4.85	6.30	6.72	7.38	10.12
			\bar{R}	3.98	5.70	4.85	6.30	6.72	7.45	10.12

Кроме указанных в таблице пиков, в спектрах наблюдаются еще дополнительные особенности: для PbCl_2 — 5.23, 7.07, 9.12 эв, для PbBr_2 — 4.20, 4.45, 5.25, 8.07 эв. Максимум в спектре PbBr_2 при 4.2 эв рассматривался ранее [4, 5] как второй член водородоподобной серии экситона большого радиуса. Что касается остальных особенностей — они могут происходить от переходов на расщепленные компоненты триплетных состояний, так как в кристаллическом поле симметрии D_{2h} должно полностью сниматься вырождение. Точечная группа симметрии D_{2h} [34] обладает только одномерными неприводимыми представлениями.

Обострение формы пиков E_2, E_3, E_4 с понижением температуры (сравни с [5, 19]) подтверждает их экситонную природу. Однако точно ответить на вопрос, соответствуют ли эти пики «метастабильным» экситонам [24] или же происходят за счет плотности зонных состояний в разных точках зоны Бриллюэна, без расчета зонной структуры невозможно.

Таким образом, в свете простейшего ионного приближения можно заключить, что низжайшими электронными возбуждениями в галоидных солях свинца являются катионные экситоны, хотя высшие по энергии пики могут иметь анионное происхождение.

Следует отметить, что модель катионного экситона успешно привлекается при интерпретации спектров собственного поглощения щелочно-галоидных кристаллов [36], а также галоидных солей таллия [37].

Авторы благодарны Р. А. Кинку за помощь при измерениях.

Литература

- [1] K.-J. Best. *Zs. Phys.*, **163**, 314, 1961.
- [2] S. P. Tandon, J. P. Gupta. *Phys. Stat. Sol.*, **38**, 363, 1970.
- [3] Н. Л. Крамаренко, В. К. Милославский, Ю. В. Набойкин, УФЖ, **15**, 416, 1970; УФЖ, **16**, 1240, 1971; Тр. ФТИНТа, стр. 173. Харьков, 1970.
- [4] Г. Лийдя, А. Малышева, В. Плеханов. *Изв. АН ЛатвССР, сер. физ.-техн. наук*, № 6, 116, 1969; *Изв. АН ЭССР, сер. физ.-мат. наук*, **19**, 328, 1970.
- [5] Г. Г. Лийдя, В. Г. Плеханов. *Опт. и спектр.*, **32**, 86, 1972.
- [6] H. Hoshino, M. Yamasaki, Y. Nakamura, M. Shimoji. *J. Phys. Soc. Japan*, **26**, 1423, 1969.
- [7] G. Simkovich. *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 213, 1963.
- [8] K. J. de Vries, J. H. van Santen. *Physica*, **29**, 482, 1963; K. J. de Vries. Ph. D. Thesis, University of Utrecht, Utrecht, Netherlands, 1965.
- [9] H. Braekken, *Zs. Krist.*, **83**, 222, 1932.
- [10] W. Nieuwenkamp, J. M. Vijvoet. *Zs. Krist.*, **84**, 49, 1933.
- [11] R. Hilsch, R. W. Pohl. *Zs. Phys.*, **48**, 384, 1928.
- [12] H. Fesefeldt. *Zs. Phys.*, **64**, 741, 1930.
- [13] А. А. Шишловский. *Опт. и спектр.*, **1**, 765, 1956.
- [14] Ф. Д. Клемент, А. Ф. Малышева. *Тр. ИФА АН ЭССР*, № 1, 44, 1955.
- [15] Н. М. Гудрис, И. Н. Шульц. *Опт. и спектр.*, **2**, 246, 1957.
- [16] M. Kojima, T. Yanada. *Sci. Repts. Tohoku University, ser. 1*, **45**, 23, 1961.
- [17] K. J. de Vries, J. H. van Santen. *Physica*, **30**, 2051, 1964.
- [18] J. C. Sanit. *Phys. Stat. Sol.*, **38**, K153, 1970.
- [19] Э. Р. Ильмас, Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдя, А. Ф. Малышева. *Тр. ИФА АН ЭССР*, № 26, 112, 1964.
- [20] S. Nikitine. *Phil. Mag.*, **4**, 1, 1959; *J. Phys. Chem.*, **69**, 745, 1965.
- [21] Г. Г. Лийдя, Г. Ф. Добрянский, В. Г. Плеханов. *Тр. ИФА АН ЭССР*, № 39, 64, 1972.
- [22] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. *Электродинамика сплошных сред*, **324**, М., 1957.
- [23] Я. Тауц. *Оптические свойства полупроводников*, 18. Изд. «Мир», М., 1967.
- [24] Дж. Филипс. *Оптические спектры твердых тел*. Изд. «Мир», М., 1968.
- [25] J. F. Verwey, N. G. Westerink. *Physica*, **42**, 293, 1969.
- [26] R. J. Elliot. *Phys. Rev.*, **108**, 1384, 1957.
- [27] В. Г. Плеханов. *Опт. и спектр.*, **32**, 222, 1972.
- [28] U. Fano, J. W. Cooper. *Rev. Mod. Phys.*, **40**, 441, 1968; K. Jain. *Phys. Rev.*, **139**, A544, 1965.
- [29] Bacher-Goudsmit. *Atomic Energy States*, N. Y., London, 1932.
- [30] С. Э. Фриш. *Оптические спектры атомов*, М.—Л., 1963.
- [31] R. S. Knox, N. Inchauspe. *Phys. Rev.*, **116**, 1092, 1959.
- [32] Н. Е. Лушик, Ч. Б. Лушик. *Тр. ИФА АН ЭССР*, № 6, 5, 1957.
- [33] Р. И. Гиндина, А. А. Маароос. *Опт. и спектр.*, **26**, 474, 1969.
- [34] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. *Квантовая механика*, 398. М., 1963.
- [35] T. Tomiki. *J. Phys. Soc. Japan*, **22**, 463, 1967; J. E. Eby, K. J. Tee-garden, D. B. Dutton. *Phys. Rev.*, **116**, 10099, 1959.
- [36] D. Bleichschmidt, R. Hansel, E. Koch, U. Nielsen, M. Skibovski. *Phys. Stat. Sol.*, **44**, 787, 1971; G. W. Rubloff et al. *Phys. Rev. Lett.*, **26**, 1317, 1971; T. Sasaki et al. *J. Phys. Soc. Japan*, **30**, 580, 1971.
- [37] R. Z. Bachrach, F. C. Brown. *Phys. Rev.*, **B1**, 818, 1970; A. J. Grant, M. Y. Liang, A. D. Yoffe. *Phil. Mag.*, **22**, 1129, 1970; M. Inoue, M. Okazaki. *J. Phys. Soc. Japan*, **30**, 582, 1971.

Поступило в Редакцию 20 октября 1971 г.