

## О РАЗРЕШЕНИИ СТРУКТУРЫ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ДЕЙСТВИТЕЛЬНОЙ ЧАСТИ КОМПЛЕКСНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОЙ

*М. Т. Костышин и И. З. Индутный*

Предложен способ исследования сложных полос поглощения с помощью измерений показателя преломления  $n$  или действительной части диэлектрической постоянной  $\epsilon_1$ . В области аномальной дисперсии измерения  $n$  или  $\epsilon_1$  позволяют определить количество перекрывающихся полос, их положение, полуширину и силы осцилляторов. В качестве примера рассматриваются полосы поглощения иодистого и бромистого серебра.

Ценность информации, полученной при спектральных измерениях, зависит от того, насколько точно можно определить положение особенностей спектра и их величину. К сожалению, вследствие высокой плотности взаимодействующих частиц в твердых телах полосы поглощения чаще всего являются бесструктурными, нередко на фоне сплошного поглощения. В частности, это может быть ряд экситонных линий, которые обычно расположены на краю области сильного поглощения. При повышении температуры часто их трудно (если вообще возможно) выделить из измеренной спектральной зависимости коэффициента поглощения или мнимой части комплексной диэлектрической постоянной.

Для разрешения структуры сложных полос поглощения предложен ряд [1-4] методов. Однако все они имеют весьма ограниченные области применения и не всегда дают надежные результаты. Для однозначного разделения сложных полос необходимо знать количество перекрывающихся линий [1], их полуширину [2] или предположить, что на некотором спектральном интервале перекрытие отсутствует [3]. Один из методов разрешения структуры сложных полос [4] предполагает изменение отношения интенсивностей составляемых линий при изменении условий эксперимента.

Указание на структуру полос можно получить с помощью спектров нарушенного полного внутреннего отражения [5] и с помощью модуляционной спектроскопии [6], в частности с помощью модуляции длины волны света. К сожалению, по контуру полосы нарушенного полного внутреннего отражения  $R(\omega)$  контур полосы поглощения  $K(\omega)$  удастся получить только в особых случаях. Положения максимумов  $R(\omega)$  также находятся при частотах, отличных от тех, при которых наблюдается максимум коэффициентов поглощения  $K(\omega)$  [7]. Точки, в которых наблюдаются особенности модуляционных спектров, сравнительно просто связаны с особенностями структуры спектров поглощения. Так, например, спектр с модуляцией длины волны имеет вид производной от спектра поглощения [6].

В предлагаемой работе показано, что измерение действительной части комплексной диэлектрической постоянной позволяет определить количество перекрывающихся линий и в некотором приближении их положение и полуширину (непосредственно по виду экспериментальной кривой).

В связи с тем что экситонные линии часто имеют форму, более близкую к гауссовской, чем к лорентцовской [8], анализ будет приведен для линий гауссовского вида. Однако выкладки, аналогичные приведенным, можно



повторить и для полос поглощения, имеющих лорентцову форму. Результаты будут одинаковыми. Мнимая часть  $\varepsilon_2$  комплексной диэлектрической постоянной  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  экситонной линии поглощения имеет вид

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_{2 \max} \exp \left\{ - \left( \frac{E - E_0}{B} \right)^2 \right\}, \quad (1)$$

где  $E_0$  — поглощение центра линии, а величина  $B$  пропорциональна ее полуширине  $B = |E_0 - E_{1/2}| / \sqrt{\ln 2}$ . Действительная же часть  $\varepsilon_1$  описывается соотношением

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{10} + A (E - E_0) \exp \left\{ - \left( \frac{E - E_0}{B} \right)^2 \right\}, \quad (2)$$

где  $\varepsilon_{10}$  — значение  $\varepsilon_1$  на достаточном удалении от центра линии, а  $A$  — тангенс угла наклона линии в точке  $E_0$ . В области аномальной дисперсии, ограниченной точками  $E_0 - (B/\sqrt{2})$  и  $E_0 + (B/\sqrt{2})$ , кривая  $\varepsilon_1$  в первом приближении может аппроксимироваться прямой, тангенс угла наклона которой равен  $A$ .

Мы будем рассматривать случай двух перекрывающихся линий, однако основные выводы останутся справедливыми и для более сложных контуров. Наличие другой, близко расположенной линии сказывается на кривых  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  по-разному. При анализе спектральной зависимости  $\varepsilon_2$  удобно взять критерий разрешения, широко использующийся для узких линий и базирующийся на существовании некоторого минимума (или провала) в центре результирующего распределения. В этом случае две широкие линии одинаковой интенсивности будут разрешенными, если расстояние между их центрами равно полуширине линий. Если полосы расположены ближе, результирующая кривая будет иметь плавную форму, и разложение контура на составные линии будет сопряжено с перечисленными выше трудностями.

Теперь исследуем спектральный ход  $\varepsilon_1$  сложного контура. Для этого рассмотрим две линии поглощения, центры которых находятся при  $E_{01}$  и  $E_{02}$ , их полуширины равны  $B_1$  и  $B_2$ , а тангенсы углов наклонов  $A_1$  и  $A_2$  соответственно. При наложении полос положения центров участков аномальной дисперсии несколько сдвигаются. Однако в том случае, пока участки аномальной дисперсии не перекрываются, этим сдвигом в первом приближении можно пренебречь. В случае наложения участков аномальной дисперсии сдвиг их центров приблизительно равен  $1/4$  части интервала перекрытия. Поэтому, ограничиваясь небольшим перекрытием полуширин, мы будем рассматривать наклоны результирующей сложной линии  $\varepsilon_1^{\text{р}} = \varepsilon_1(E_{01}) + \varepsilon_1(E_{02})$  в точках, соответствующих положениям центров исходных линий  $E_{01}$  и  $E_{02}$ ,

$$\frac{\partial \varepsilon_1^{\text{р}}}{\partial E}(E_{01}) = A_1 + A_2 \left\{ 1 - \frac{2}{B_2^2} (E_{01} - E_{02})^2 \right\} \exp \left\{ - \left( \frac{E_{01} - E_{02}}{B_2} \right)^2 \right\} = A_1 + A_2 C_2, \quad (3)$$

$$\frac{\partial \varepsilon_1^{\text{р}}}{\partial E}(E_{02}) = A_2 + A_1 \left\{ 1 - \frac{2}{B_1^2} (E_{02} - E_{01})^2 \right\} \exp \left\{ - \left( \frac{E_{02} - E_{01}}{B_1} \right)^2 \right\} = A_2 + A_1 C_1. \quad (4)$$

Примем сначала, что обе линии имеют одинаковую полуширину  $B_1 = B_2 = B$ , но различные наклоны  $A_1 \neq A_2$ . Тогда  $C_1 = C_2 = C$ , и для линий, расположенных на расстоянии  $E_{01} - E_{02} > B/\sqrt{2}$ ,  $C < 0$ , т. е. значения обеих наклонов уменьшаются по абсолютной величине по сравнению с исходными.

Для характеристики наложения полос поглощения введем коэффициент перекрытия, под которым будем понимать отношение длины того спектрального интервала, в котором области аномальных дисперсий налагающихся полос перекрываются, к спектральному интервалу области аномальной дисперсии более узкой полосы. Если положить  $A_1 > A_2$ , то получим  $A_2 C > A_1 C$ , поскольку  $A_1$ ,  $A_2$  и  $C$  отрицательные. Значит

$$\frac{\partial \varepsilon_1^{\text{р}}}{\partial E}(E_{01}) > \frac{\partial \varepsilon_1^{\text{р}}}{\partial E}(E_{02}).$$



Из изложенного следует, что если наклоны участков аномальной дисперсии исследуемых линий были различными, то в результате наложения это различие увеличится.

Для случая  $B_1 \neq B_2$  приведенное выше рассмотрение можно применить, если  $E_{01} - E_{02} < B_m \sqrt{2}$ , где  $B_m$  относится к линии с меньшей полушириной. Теперь  $C_1 \neq C_2$ . Наклоны в точках  $E_{01}$  и  $E_{02}$  результирующей кривой будут равными только в случае

$$\frac{1 - C_1}{1 - C_2} = \frac{A_2}{A_1}.$$

Как было сказано выше, если спектральные линии находятся далеко друг от друга, то зависимость от частоты действительной части диэлектрической постоянной в области аномальной дисперсии в первом приближении может быть представлена прямой линией. В том случае, когда расстояние между центрами линий меньше половины суммы полуширин отдельных линий, суммарная кривая будет иметь следующие особенности.<sup>1</sup> Область аномальной дисперсии уже нельзя аппроксимировать прямой линией с одним наклоном. Будут наблюдаться два квазилинейных участка с различными наклонами, которые соответствуют слагаемым линиям, кроме рассмотренных выше случаев, когда наклоны одинаковы. Между квазилинейными отрезками расположен участок, соответствующий области перекрытия полуширин линий, который в общем случае нельзя аппроксимировать прямой линией.

Для иллюстрации изложенного на рис. 1, а приведены рассчитанные значения мнимой части диэлектрических постоянных двух полос поглощения и их сумма. Полуширины обеих полос выбраны равными 0.025 эВ, силы осцилляторов относятся как 1.5 : 1, а расстояние между центрами — 0.02 эВ. Таким образом, коэффициент перекрытия этих полос равен 0.2, вследствие чего суммарная полоса имеет плавную, хотя и несколько асимметричную форму.

На рис. 1, б приведены действительные части диэлектрической постоянной этих же полос и их сумма. В области аномальной дисперсии суммарной полосы заметны два участка с различными наклонами, которые соответствуют слагаемым полосам. Если перекрытие полос небольшое по сравнению с их полуширинами, то положение центров линейных участков почти совпадает с положением центров исходных полос поглощения, а интервалы длин волн, соответствующие прямолинейным участкам, — с полуширинами полос. Влияние края собственного поглощения сказывается в том, что наклоны обоих участков немного изменяются, оставаясь тем не менее различными. Из этого следует, что в области аномальной дисперсии на кривой действительной части диэлектрической постоянной удастся обнаружить структуру полос поглощения и в том случае, когда исходные полосы перекрываются.

Для того чтобы получить спектральную зависимость  $\epsilon_1$ , необходимо провести подробные исследования показателя преломления и коэффи-

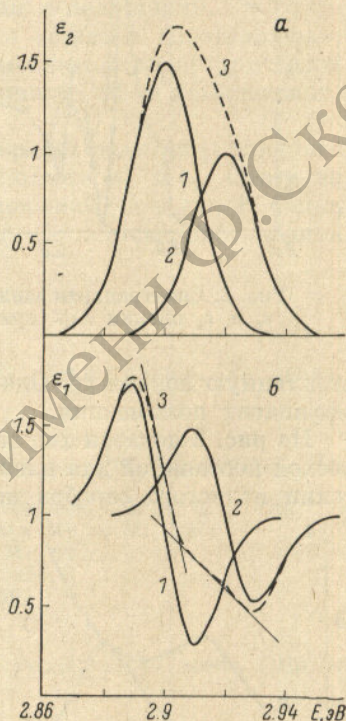


Рис. 1. Мнимая (а) и действительная (б) части комплексной диэлектрической постоянной двух полос (кривые 1 и 2) и их суммы (кривая 3).

<sup>1</sup> Последующие выводы справедливы и для линий лорентцовой формы.



циента поглощения. Дисперсию показателя преломления в области края собственного поглощения можно определить интерференционным методом [9]. Этим методом можно подробно исследовать участки аномальной дисперсии, в том числе и области экситонных линий. Например, этим методом были исследованы слои иодистого серебра, нанесенные в вакууме на

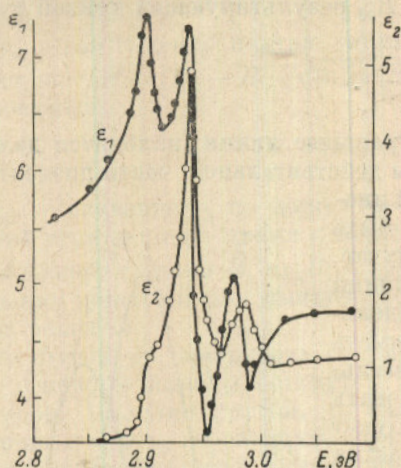


Рис. 2. Спектральная зависимость  $\epsilon_2$  и  $\epsilon_1$  пленки AgI при 80 К.

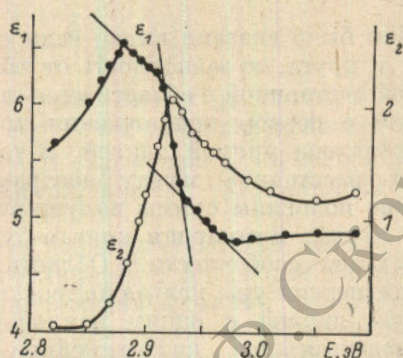


Рис. 3. Спектральная зависимость  $\epsilon_2$  и  $\epsilon_1$  пленки AgI при 290 К.

стеклянную подложку. Одновременно на этих же образцах измерялся коэффициент поглощения.

На рис. 2 показан ход действительной  $\epsilon_1$  и мнимой  $\epsilon_2$  частей диэлектрической постоянной для пленки AgI при 80 К. Как известно [10], при нанесении иодистого серебра на холодную подложку образуется смесь двух кристаллических форм типа вюрцита и сфалерита. Соответственно наблюдаются два пика, принадлежащие фазе вюрцита 2.943 и 2.982 эВ, и один пик, характерный для фазы сфалерита 2.910 эВ. Эти линии поглощения заметны и на спектральной зависимости  $\epsilon_2$ , но особенно четко они проявляются при измерении  $\epsilon_1$ , где им соответствуют участки аномальной дисперсии.

На рис. 3 приведен ход  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  того же вещества при комнатной температуре.

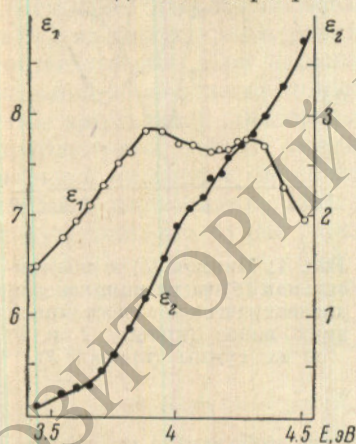


Рис. 4. Спектральная зависимость  $\epsilon_2$  и  $\epsilon_1$  пленки AgBr при 290 К.

Вследствие уширения экситонных линий при повышении температуры они перекрываются и спектральная зависимость  $\epsilon_2$  приобретает довольно плавный вид. Разделить исследуемые линии или даже однозначно определить их количество, имея лишь данные по поглощению, затруднительно. Однако на кривой спектральной зависимости  $\epsilon_1$  в области аномальной дисперсии заметны три почти линейных участка с различными наклонами, которые соответствуют трем перекрывающимся линиям поглощения. Коэффициент перекрытия в этом случае порядка 0.2.

Рассматриваемый метод можно применить и для выделения слабых линий поглощения на фоне сильного собственного поглощения. Так, в AgBr при комнатной температуре экситонная полоса поглощения на спектральной зависимости мнимой части диэлектрической постоянной практи-



чески не видна (рис. 4). Из результатов измерений коэффициента поглощения (или  $\epsilon_2$ ) нельзя определить ни положения полосы, ни ее полуширины. Однако на спектральной зависимости действительной части диэлектрической постоянной отчетливо проявляется участок аномальной дисперсии, соответствующий полосе поглощения (рис. 4), который позволяет определить положение полосы поглощения, ее полуширину и силу осциллятора.

Таким образом, исследуя участки аномальной дисперсии действительной части комплексной диэлектрической постоянной, можно получить больше информации о структуре полосы поглощения, чем при исследовании мнимой части. В грубом приближении можно определить даже полуширины полос и отношение сил осцилляторов, которое зависит от отношения наклонов участков аномальной дисперсии и полуширин.

Все сказанное с большой степенью точности остается справедливым, если вместо действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической постоянной рассматривать действительную и мнимую части комплексного показателя преломления.

Наконец, заслуживает внимания вопрос о происхождении различного проявления структуры на спектральной зависимости  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ . Ответ на последний вопрос можно получить из вида соотношений (1) и (2). В самом деле, соотношение (2) с точностью до постоянной является производной соотношения (1).<sup>2</sup>

#### Литература

- [1] И. И. Антипова-Каратаева, Н. Н. Казанова. Ж. прикл. спектр., 14, 1093, 1971.
- [2] H. Stone. J. Opt. Soc. Am., 52, 998, 1962.
- [3] М. В. Фок. Тр. ФИАН СССР, 59, 3, 1972.
- [4] В. И. Михайленко, Б. И. Кучеренко. Опт. и спектр., 35, 634, 1973.
- [5] Н. Харрик. Спектроскопия внутреннего отражения. «Мир», М., 1970.
- [6] М. Кардона. Модуляционная спектроскопия. «Мир», М., 1972.
- [7] В. А. Кизель. Отражение света. «Наука», М., 1973.
- [8] J. Toyozawa. Progr. Theor. Phys., 20, 53, 1958.
- [9] М. Т. Костышин. Вестн. КГУ, 2, 17, 1959.
- [10] M. Cardona. Phys. Rev., 129, 69, 1963.

Поступило в Редакцию 17 июня 1976 г.

<sup>2</sup> На эту особенность обратил наше внимание Б. А. Охрименко.