

Б. У. БАРЩЕВСКИЙ, Г. М. САФРОНОВ

**О КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ ШИРИНОЙ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ  
И ЭНЕРГИЕЙ СВЯЗИ ЭКСИТОНА В СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ  
КРИСТАЛЛАХ**

(Представлено академиком И. В. Тананаевым 11 XII 1974)

Согласно теории, ширина запрещенной зоны  $E_g$  в кристаллах при низких температурах должна являться порогом сплошного спектра оптического поглощения. Вместе с тем в кристаллах AgHal максимумы фототока, фотохимической (фотографической) чувствительности, линии краевой люминесценции наблюдаются для фотонов с  $h\nu < E_g$ . Появление этих максимумов и линий объяснено в предположении, что при поглощении света  $h\nu < E_g$  образуются экситоны Ваннье — Мотта и «локализованные» экситоны (возбужденные примеси) <sup>(1, 2, 10)</sup>, для которых энергия связи вдвое больше, чем для экситона Ваннье — Мотта ( $R'hc = 2R''hc$ ). Так как энергия связи экситона зависит от диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , то в данной работе устанавливается корреляция между величинами  $E_g$ ,  $R'$ ,  $\epsilon$  для кристаллов AgHal. В наших работах <sup>(1, 2)</sup> приводятся значения  $E_g$  для кристаллов AgBr (3,05 эв), AgCl (3,25 эв) и AgI (3,02 эв) при комнатной температуре и для 4,2° К (соответственно равные 3,077 эв, 3,38 эв, 3,023 эв). Значение  $E_g$  для названных кристаллов, при  $T = 293^\circ$  К были получены по расположению максимумов фототоков, а для  $T = 4,2^\circ$  К полученные значения были уточнены по линиям спектра люминесценции, для которых энергии фотонов  $h\nu$  были меньше  $E_g$ .

В работе <sup>(3)</sup> приводятся полученные нами значения энергии связи экситонных состояний Ваннье — Мотта (постоянная Ридберга для экситона) для  $T = 293^\circ$  К (для AgBr — 0,242 эв, для AgCl — 0,261 эв) в предположении, что  $m_e = m_h$ , а значения  $\epsilon$ , определенные экспериментально, были равными 5,3 для AgBr и 5,1 для AgCl. Для  $T = 4,2^\circ$  К нами по спектрам люминесценции, приведенным в работе <sup>(4)</sup>, были получены значения  $R'hc = 0,456$  эв для AgBr, 0,497 эв для AgCl. По фотоэлектрическим данным для AgBr, экстраполированным от  $293^\circ$  до  $4,2^\circ$  К, при учете изменения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от 5,3 до 3,87, было получено значение  $R'hc = 0,455$  эв <sup>(4)</sup>.

Согласно приведенным значениям, отношение  $E_g$  и  $R'hc$  для AgBr и AgCl при  $293^\circ$  К равно (AgBr соответствует индекс 1, AgCl — 2)

$$E_{g1}/E_{g2} = 3,05/3,25 = 0,94; \quad R_1'hc/R_2'hc = 0,242/0,261 = 0,93.$$

При  $4,2^\circ$  К  $E_{g1}/E_{g2} = 3,077/3,38 = 0,91$ ;  $R_1'hc/R_2'hc = 0,456/0,497 = 0,92$ . Учитывая, что  $R'hc = \mu e^4/2\hbar^2 \epsilon^2$ , где  $\mu$  — приведенная масса экситона, выраженная через массу электрона, получаем два следствия.

1.  $\mu$  при изменении температуры почти не меняется. Этот результат был получен ранее <sup>(3)</sup>, исходя из сравнения энергетического расстояния между максимумами фототока при  $T = 293^\circ$  К и соответствующими линиями люминесценции при  $4,2^\circ$  К.

2. Произведение  $E_g \epsilon^2$  для кристаллов AgBr и AgCl является некоторой функцией, которая принимает определенное значение только при данной температуре и частоте света, так как  $E_g$  в небольшой степени, но зависит от температуры, а  $\epsilon$  зависит от температуры и частоты света. Используя

наши данные для  $E_g$  и  $\epsilon$  из работ (<sup>1-3</sup>) имеем: при  $T=293^\circ\text{K}$ , для AgBr  $E_g\epsilon_1^2=3,05 \cdot (5,3)^2=85,2$ ; для AgCl  $E_g\epsilon_2^2=3,25 \cdot (5,1)^2=84,5$ ; при  $T=4,2^\circ\text{K}$ ; для AgBr  $E_g\epsilon_1^2=3,077 \cdot (3,87)^2=46,2$ . Не имея соответствующего, независимо найденного значения  $\epsilon$  для AgCl, мы предположили, исходя из равенства  $E_g\epsilon^2$  для AgBr и AgCl при  $T=293^\circ\text{K}$ , что оно имеет место также при  $4,2^\circ\text{K}$ . Тогда из произведения  $3,38 \cdot \epsilon_2^2=46,2$ , определяется  $\epsilon_2=3,71$ . Это значение используется нами ниже и, как мы увидим, оно совпадает с таким же значением, полученным из другого выражения. Ранее Мосс (<sup>4, 5</sup>) предположил, что оптическая ширина запрещенной зоны должна меняться как  $\bar{n}^{-4}$  ( $\bar{n}$  — коэффициент преломления) или  $E_g\bar{n}^4=\text{const}$ , причем  $\epsilon=\bar{n}^2$ , что обычно имеет место для длинноволновой части полосы поглощения. Для 18 полупроводников и диэлектриков Мосс привел среднее значение  $E_g\epsilon^2$  равным 77 эв с колебаниями в интервале 66—170. Причина такого разброса кроется, по-видимому, в том, что были использованы значения  $\bar{n}^2$  для разных частей спектра и, возможно, при неодинаковых температурах, в то время как приводимые нами значения  $\epsilon$  были получены по отражению для частоты света, соответствующей экситонному максимуму. Для разных веществ температурный коэффициент  $\epsilon \left( \frac{1}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{dT} \right)$  может быть как положи-

тельным, так и отрицательным. У Мосса также не указано учитывалась ли им зависимость  $E_g$  от температуры. Примером учета указанных факторов может служить использование низкочастотных значений  $\epsilon_0$  для AgBr (13,1) и AgCl (12,3) при  $293^\circ\text{K}$  (<sup>7</sup>): для AgBr  $E_g\epsilon_0^2=3,05 \cdot (13,1)^2=522$ ; для AgCl  $3,25 \cdot (12,3)^2=492$ . По этим данным отклонение от среднего составляет около 3%.

Согласно (<sup>1, 2</sup>) принято считать, что  $E_g$  определяется краем сплошной полосы оптического поглощения. Однако следует отметить, что в кристаллах AgHal с увеличением толщины слоя исследуемого образца, начиная с  $d=10^{-6}$  см и более появляются максимумы фототока и поглощения вызываемых светом  $h\nu < E_g$ , которых нет в очень тонких слоях. В AgHal при  $4,2^\circ\text{K}$   $E_g$  лежит в пределах 3,023—3,38 эв, край поглощения находится в более длинноволновой части спектра и ему соответствует энергия  $h\nu = E_g - R'hc$  или  $h\nu = E_g - R'hc/n^2$ , т. е. наблюдаемый край широкой полосы оптического поглощения, соответствующий экситонному поглощению, отличается от  $E_g$  на  $R'hc$  или на  $R'hc/n^2$ . Для таких кристаллов как германий, алмаз, для которых  $\epsilon$  соответственно равно 16 и 5,7, разность между  $E_g$  и  $h\nu = E_g - R'hc$  мала, для германия она составляет 0,0015 эв, а для алмаза 0,075 эв. Учитывая, что для германия  $E_g=0,7$  эв, а для алмаза  $E_g=5,5$  эв, можно принимать край оптического поглощения соответствующим  $E_g$ , но для галогенидов серебра и подобных им кристаллов эта разность составляет 0,08  $E_g$  при комнатных температурах и до 0,15  $E_g$  при  $4,2^\circ\text{K}$ . Если край поглощения в AgHal формируется «локализованными» экситонами (возбужденными примесями), то указанная разность возрастает вдвое.

Возвращаясь к отношению  $R_1'hc : R_2'hc$  и учитывая зависимость энергии связи экситона от  $\epsilon$  и  $\mu$ , можем записать, что по экспериментальным данным для этих кристаллов  $(R_1'hc)\epsilon_1^2/\mu_1 = (R_2'hc)\epsilon_2^2/\mu_2 = 13,6$  эв в полном соответствии с результатами, даваемыми теорией.

Так как  $\mu_1=\mu_2=1/2$  при всех температурах, то по нашим экспериментальным данным, при  $T=293^\circ\text{K}$ , для AgBr  $R'hc\epsilon_1^2=0,242 \cdot (5,3)^2=6,75$  эв; для AgCl  $R'hc\epsilon_2^2=0,261 \cdot (5,1)^2=6,8$  эв. При  $T=4,2^\circ\text{K}$ , для AgBr  $R_1'hc\epsilon_1^2=0,456 \cdot (3,87)^2=6,8$  эв. Для AgCl, используя полученное выше значение  $\epsilon=3,71$ , имеем  $(R_2'hc)\epsilon_2^2=0,497 \cdot (3,71)^2=6,8$  эв. В отличие от  $E_g\epsilon^2$  произведение  $(R'hc)\epsilon^2$  не зависит от температуры. Естественным получается, что для светочувствительных кристаллов, для отношений  $E_g\epsilon_1^2=E_g\epsilon_2^2$  и  $R_1'hc\epsilon_1^2=R_2'hc\epsilon_2^2$  можно, соответственно, использовать одни и те же значения  $\epsilon$  одного кристалла и применять их для определения  $\epsilon$  другого кристалла с хорошей степенью точности.

Применение полученного соотношения к кристаллам AgJ приводит к несколько иному следствию. По нашим экспериментальным данным отражение от тонких поликристаллических слоев AgJ при  $T=293^\circ\text{K}$  на доли процента больше отражения от AgBr в области первого экситонного максимума ( $\lambda=420\text{ нм}$ ). Применяя отношение  $E_g\epsilon^2=85,4$ , находим, что  $\epsilon=5,35$  в согласии с экспериментом, а  $R'hc=13,6/\epsilon^2=0,23\text{ эв}$ . Помимо этого, согласно расчетам, проведенным в свое время (7),  $R'hc$  для AgHal равно половине энергетического расстояния между пиком фотоэффекта, соответствующим переходу «зона — зона» и первым экситонным пиком, соответствующим  $h\nu=E_g-R'hc$ .

Для первого пика  $h\nu=3,39\text{ эв}$  ( $\lambda=365\text{ нм}$ ), для второго  $h\nu=2,95\text{ эв}$  ( $\lambda=420\text{ нм}$ ) (8). По этим данным для AgJ получается значение  $R'hc=0,222\text{ эв}$ , что было определено по линиям спектра люминесценции (2). Учитывая, что произведение  $R'hc\epsilon^2=6,8\text{ эв}$  не зависит от температуры, получается, что  $\epsilon$  для AgJ при понижении температуры остается почти неизменным. Из полученных нами для AgHal соотношений следует, что

$$E_{g_1}/E_{g_2}=R_1'hc/R_2'hc=\epsilon_1^2\mu_2/\epsilon_2^2\mu_1.$$

С учетом сказанного можем записать уравнение, определяющее линии поглощения и люминесценции, обусловленные экситонами Ванье — Мотта, в виде, позволяющем переходить от экситонного спектра AgBr к экситонному спектру AgCl и обратно, включая серии, для которых границей является один из уровней экситона Ванье — Мотта (1, 2) или уровень «локализованного» экситона (10):

$$\begin{aligned} \text{для AgCl} \quad h\nu_{in} &= [(E_{g_1}-iR_1'hc) - R_1'hc/n^2] \epsilon_1^2/\epsilon_2^2; \\ \text{для AgBr} \quad h\nu_{in} &= [(E_{g_2}-iR_2'hc) - R_2'hc/n^2] \epsilon_2^2/\epsilon_1^2. \end{aligned}$$

Чтобы получилось совпадение линий соответствующих серий, требуется чтобы вероятности появления соответствующих линий были достаточными для их наблюдения. То же самое относится к кристаллам, содержащим возбужденные примеси, которые в (10) рассматриваются как «локализованные» экситоны и к которым, следовательно, можно применять вышеприведенные выражения для энергий линий поглощения или излучения.

Изложенное выше подтверждается следующими экспериментальными данными по люминесценции, фототок и фотолизу галогенидов с ребра.

I. Нами для AgBr была получена расчетом (4) серия линий в ( $\text{см}^{-1}$ )

$$\nu_n = (E_g/hc - \epsilon_1^2/\epsilon_2^2 R') - R'/n^2,$$

часть которой до этого наблюдалась экспериментально (4), и была рассчитана такая же серия для хлорида серебра. Из 8 рассчитанных для каждой серии линий 5 наблюдались. Совпадение результатов расчета с экспериментом для AgBr было полным, а для AgCl расхождение составляло  $1-3\text{ см}^{-1}$  для 4-х линий и  $13\text{ см}^{-1}$  для одной линии. Если волновые числа указанной серии для AgBr умножить на  $\epsilon_1^2/\epsilon_2^2 \cong 1,1$ , то получится соответствующая серия для AgCl, приведенная нами в работе (1), линии которой приводятся в работе (4).

$n$	2	3	4	5	6	7	8	$\infty$
AgBr(*)	20 631	21 142	21 321	21 404	21 449	21 476	21 494	21 551
AgCl	22 714	22 272	Не набл.	Не набл.	23 602	23 634	23 653	23 719
(*) ( $\epsilon_1^2/\epsilon_2^2=1,4007$ )	22 708	23 271	23 468	23 559	23 608	23 638	23 658	23 721

Отсюда следует, что расчеты, производимые по формулам вида, приведенного выше, справедливы для любой из серий приведенных нами в (1, 2), с достаточной точностью.

II. В работе (11) приводится полоса люминесценции неочищенного кристалла AgBr при  $4,2^\circ\text{K}$ . Коротковолновая граница этой полосы равна

500 нм (2,47 эв), длинноволновая 595 нм (2,08 эв), а максимуму соответствует 536 нм (2,31 эв). В <sup>(12)</sup> приводится полоса люминесценции, возникающая в AgCl при 2° К. Коротковолновой границе этой полосы соответствует 444 нм (2,78 эв), длинноволновой 550 нм (2,25 эв), максимуму 495 нм (2,5 эв).

Приведенные данные для полосы люминесценции в AgCl получаются, если вышеуказанные характеристики полосы в AgBr умножить на отношение  $\epsilon_1^2/\epsilon_2^2=1,1$ . Действительно,  $2,47 \times 1,1=2,72$  эв;  $2,08 \times 1,1=2,29$  эв и  $2,31 \times 1,1=2,54$  эв почти совпадают с соответствующими величинами для AgCl. При этом следует учитывать, что данные для полос люминесценции были взяты нами по небольшим графикам и пересчитаны с соответствующей им точностью. Кроме того, температура AgBr отличается от температуры для AgCl на 2°. Полагаем, что каждой линии из полосы AgBr соответствует линия в полосе люминесценции AgCl, которая может быть получена умножением на  $\epsilon_1^2/\epsilon_2^2$ . Следовательно, получен еще один довод в пользу высказанной нами точки зрения <sup>(10)</sup> о том, что образование обеих полос люминесценции вызвано водородоподобными системами.

Из приведенного выше анализа данных по люминесценции в AgHal видно, что от уровня, соответствующих большему  $n$ , до уровня с  $n=2$ , экситоны описываются водородоподобными формулами. Характерный радиус экситона в AgBr, при  $n=2$ ,  $r_2=(\epsilon_1/\mu_1)n^2r_B=22 \text{ \AA} \approx 7d$  ( $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость,  $\mu$  — приведенная масса экситона,  $r_B$  — борковский радиус атома водорода в основном состоянии,  $d$  — постоянная решетки). Следовательно уже для такого радиуса экситона заметных отклонений от закономерностей водородоподобных систем не наблюдается.

III. Если сравнить положение коротковолновых максимумов фототока на соответствующих спектральных характеристиках для AgBr и AgCl (рис. 51 и 55 по <sup>(8)</sup>), которым соответствуют длины волн 430 и 393 нм (или соответственно 2,87 и 3,14 эв), то получается, что  $3,16 : 2,87 = \epsilon_1^2/\epsilon_2^2 = 1,1$ . Если сравнить положение более длинноволновых максимумов фототока на спектральных характеристиках, полученных для AgBr и AgCl Кирилловым и Фоменко (рис. 53 и 57 по <sup>(8)</sup>), то получим, что  $3,05 : 2,7 = 1,13$ .

IV. Сравнив положение максимумов на спектральных характеристиках фотографической чувствительности мелкокристаллических фотослоев AgBr и AgCl, полученных Брейдо и Гороховским (рис. 72 по <sup>(8)</sup>), которым соответствует значение 3,1 эв и 3,5 эв, получаем и здесь такое же отношение  $3,5 : 3,1 = \epsilon_1^2/\epsilon_2^2 = 1,14$ .

Институт общей и неорганической химии  
им. П. С. Курнакова  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
2 XII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. У. Барцеский, Б. Н. Батог, П. М. Сафронов, ДАН, т. 208, № 3, 614 (1973).  
<sup>2</sup> Б. У. Барцеский, М. В. Фок и др., ДАН, т. 213, № 3, 627 (1973). <sup>3</sup> Б. У. Барцеский, ДАН, т. 197, № 5, 1100 (1974). <sup>4</sup> Е. Б. Козырева, Л. В. Майклер, Оптика и спектроскопия, т. 23, 3, 21 (1967). <sup>5</sup> Т. Мосс, Оптические свойства полупроводников, ИЛ, 1964, стр. 62. <sup>6</sup> Т. Мосс, Photoconductivity in Elements, London, 1952, Part 9. <sup>7</sup> С. Г. Рыжанов, ЖЭТФ, т. 15, в. 3, 408 (1945); Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., т. 3, в. 1, 3 (1958). <sup>8</sup> Б. У. Барцеский, Фотоэлектрические и оптические свойства галогенидов серебра, гл. 5, М., 1967. <sup>9</sup> Г. И. Сканави, Диэлектрики. Физ. Энцикл. Словарь, т. 1, М., 1960, стр. 634. <sup>10</sup> Б. У. Барцеский, Г. М. Сафронов, ДАН, т. 218, № 5 (1974). <sup>11</sup> Н. Kanzaki, S. Sakuragi, K. Sakamoto, Solid St. Commun., v. 9, 999 (1971). <sup>12</sup> Е. Б. Козырев, Оптика и спектроскопия, т. 25, 4, 526 (1968).