

УДК 535.36

©1993

ЭКСИТОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В КРИСТАЛЛАХ SnX_2

А. С. Волошиновский

В области края собственного поглощения исследованы спектры отражения кристаллов SnX_2 при $T = 4.2$ и 77 К. Структура полос отражения, их поляризация и температурная зависимость позволяют связать особенности спектров в кристаллах SnX_2 с возбуждением экситонов малого радиуса. Наблюдаемое расщепление полос интерпретируется как результат влияния кристаллического поля и межзонного взаимодействия. Модель экситона малого радиуса согласуется с механизмом автолокализации экситонов в SnX_2 .

В ионных кристаллах одновременно существуют анионные и катионные экситоны. Низкоэнергетические элементарные возбуждения в щелочно-галогидных кристаллах (ШГК) приписываются анионным экситонам с характерной для экситонов Ванье-Мотта водородоподобной серией в спектрах поглощения. В высокоэнергетической области спектра поглощения в ШГК наблюдаются неводородоподобные серии пиков оптического поглощения [1], обусловленного возбуждением внутренних оболочек катиона, и поэтому не получающие соответствующей интерпретации в модели экситона большого радиуса. Введение модели экситона малого радиуса (экситона Френкеля), а также учет ян-теллеровского электрон-колебательного взаимодействия в случае вырожденных зон позволили объяснить структуру полос в спектрах поглощения галогидов цезия и приписать ее ян-теллеровскому расщеплению [2], изученному в спектрах поглощения примесных центров [3].

Большой интерес представляет изучение соединений, для которых самыми низкоэнергетическими возбуждениями являются катионные экситоны. К таким соединениям можно отнести галогиды ртутеподобных ионов (TlCl , PbCl_2 , SnCl_2 и др.). Спектры оптических постоянных галогидов свинца в области фундаментального поглощения подробно исследованы, однако интерпретация спектров поглощения этих соединений не всегда однозначно [4-8].

С целью дальнейшего изучения природы полос поглощения галогидов ртутеподобных ионов в настоящей работе приводятся результаты исследований спектров отражения галогидов олова SnCl_2 и SnBr_2 (SnX_2).

Спектры фундаментального отражения от сколотых поверхностей монокристаллов SnCl_2 и SnBr_2 , измеренные при 4.2 и 77 К с помощью монохроматора ДМР-4, представлены на рис. 1. Спектр отражения (нормальное падение света) для монокристаллов SnCl_2 характерен наличием длинноволнового дублета (4.525 и 4.469 эВ), расстояние между максимумами которого составляет 0.056 эВ. Следует отметить также провал с

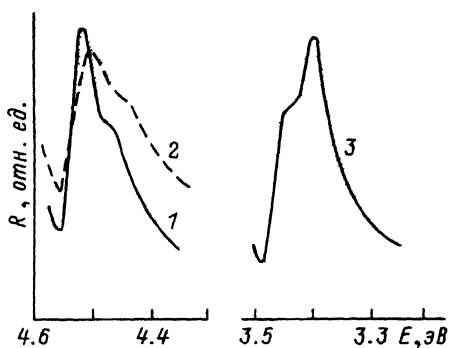


Рис. 1. Экситонные спектры отражения монокристаллов SnCl_2 (1,2) и SnBr_2 (3) при $T = 4.2$ (1,3) и 77 К (2).

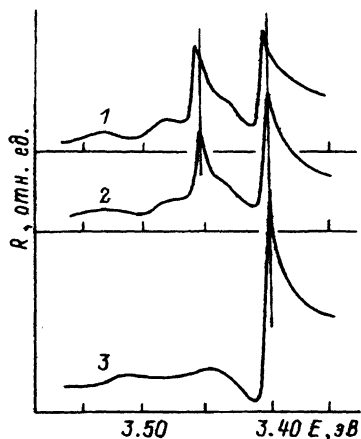


Рис. 2. Экситонные спектры отражения монокристаллов SnBr_2 для различных случаев ориентации векторов \mathbf{E} и \mathbf{k} при 4.2 К.

1 — $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$, $\mathbf{k} \parallel \mathbf{c}$; 2 — $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{k} \parallel \mathbf{a}$;
3 — $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{k} \parallel \mathbf{c}$.

коротковолновой стороны длинноволнового дублета при 4.64 эВ. При повышении температуры до 77 К величина коэффициента отражения длинноволнового пика уменьшается, а минимум отражения смещается в длинноволновую сторону на 23 мэВ. При 77 К максимумы длинноволнового дублета расположены при 4.501 и 4.456 эВ.

Спектры отражения монокристаллов SnBr_2 (рис. 1, кривая 3) имеют структуру полос, аналогичную таковой в SnCl_2 . Так, при 4.2 К длинноволновой пик расщеплен на две компоненты с максимумами отражения при 3.398 и 3.452 эВ. В отличие от кристаллов SnCl_2 в SnBr_2 интенсивность длинноволнового максимума 3.398 эВ выше, чем коротковолнового максимума 3.452 эВ. Величина расщепления (0.054 эВ) близка к таковой в SnCl_2 .

Характерная температурная зависимость интенсивности длинноволновых пиков и малая полуширина ~ 0.05 эВ позволяют интерпретировать длинноволновой дублет в SnCl_2 и SnBr_2 как экситонный. В таком случае возникает вопрос о природе наблюдаемого экситонного перехода. Для галоидов свинца катионный характер нижайшего экситонного возбуждения хорошо аргументирован [9,10]. можно привести аналогичные доказательства в пользу катионного характера длинноволновых полос отражения 4.5 и 3.4 эВ с SnCl_2 и SnBr_2 . Прежде всего следует отметить отсутствие в спектрах отражения галоидов олова характерного для анионных экситонов спин-орбитального расщепления валентной зоны (~ 0.1 и ~ 0.6 эВ для Cl- и Br-ионов соответственно). Наблюдаемое

Положение пиков отражения SnBr_2 в случае нормального падения света для различных ориентаций \mathbf{E} и \mathbf{k} при 4.2 К

Направление падающего света	Поляризация	Энергия пиков, эВ
$\mathbf{k} \parallel \mathbf{c}$	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$	3.398
	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$	3.403, 3.456
$\mathbf{k} \parallel \mathbf{a}$	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$	3.397, 3.451

расщепление экситонного пика в SnCl_2 и SnBr_2 примерно равно 0.05 эВ и не зависят, таким образом, от галоида. На существенную роль катиона в формировании экситонного пика указывает также хорошее совпадение положения активаторной A -полосы поглощения Sn^{2+} -центров с длинноволновой полосой в спектрах галоидов олова. Так A -полоса поглощения ($^1S_0 - ^3P_1$ -переход) примесного иона Sn^{2+} расположена при 4.4 эВ в KCl и 3.9 эВ в KBr [3]. С другой стороны, энергия первых экситонных пиков, определенная из спектров отражения, составляет ~ 4.5 эВ в SnCl_2 и ~ 3.4 эВ в SnBr_2 . Такое совпадение энергий активаторной полосы поглощения экситонного пика поглощения позволяет сопоставить длинноволновый экситон в галоидах олова с $5s^2 - 5s5p$ -переходом в ионе Sn^{2+} . Это в свою очередь указывает на присутствие s -состояний олова в вершине валентной зоны и p -состояний в минимуме зоны проводимости.

Если катионный характер длинноволнового экситона не вызывает сомнений, то модель возбуждаемого экситона (экситон Ванье-Мотта или экситон Френкеля) не выяснена. С этой целью измерены спектры отражения от сколотой поверхности монокристалла SnBr_2 при температуре 4.2 К. Спектры отражения SnBr_2 , измеренные на спектрографе ДФС-13, для различных ориентаций электрического вектора E и направлений падающего света k представлены на рис. 2. Во всех случаях ориентации вектора k для $E \parallel a$ спектр отражения содержит один пик, для $E \parallel b$ и $E \parallel c$ спектры содержат по два пика (см. таблицу и рис. 2).

Наблюдаемая структура полос, резкая поляризация спектров отражения и отклонение интенсивности экситонных полос от закона n^{-3} (n — номер экситонной серии) свидетельствуют о возбуждении экситонов Френкеля в кристаллах SnBr_2 . Действительно, наличие резко поляризованных полос является характерным для спектров поглощения экситонов Френкеля. Наиболее интересная особенность таких экситонов связана с давидовским расщеплением, которое обусловлено наличием нескольких молекул в элементарной ячейке. Правила отбора для оптических переходов в соответствии с симметрией кристаллов и молекулы устанавливаются теоретико-групповым методом. Подобный анализ для галоидов свинца (изоструктурных SnBr_2), выполнен в [7].

Элементарная ячейка SnBr_2 содержит четыре иона олова. Локальная симметрия Sn^{2+} -иона в кристалле C_s . Фактор-группа изоморфна точечной группе кристалла D_{2h} . Оптическое возбуждение свободного иона Sn^{2+} приводит к возникновению состояния с $j = 1$ (смешанное 3P_1 - и P_1 -состояния). Это состояние в кристаллическом поле симметрии C_s расщепляется на три состояния

$$j = 1 \rightarrow 2A' + A'',$$

где A' и A'' — неприводимые представления группы симметрии C_s . С учетом наличия четырех ионов олова в элементарной ячейке состояния A' и A'' преобразуются следующим образом

$$A'^{\alpha} \rightarrow A_g^{\alpha} + B_{1g}^{\alpha} + B_{2u}^{\alpha} + B_{3u}^{\alpha},$$

$$A'^{\beta} \rightarrow A_g^{\beta} + B_{1g}^{\beta} + B_{2u}^{\beta} + B_{3u}^{\beta},$$

$$A'' \rightarrow A_u + B_{1u} + B_{2g} + B_{3u}.$$

Отсюда следует, что состоянию, например, $A^{1\alpha}$ в кристалле соответствуют четыре типа экситонов, относящихся к неприводимым представлениям A_g , B_{1g} , B_{2u} и B_{3u} группы симметрии D_{2h} , расщепление между которыми обычно рассматривается как давидовское расщепление. В дипольном приближении из основного состояния A_g возможны переходы на B_{1u} , B_{2u} - и B_{3u} -состояния, волновые функции которых преобразуются как z , y и x соответственно. Если координаты z , y и x выбрать вдоль осей кристалла \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} , то при возбуждении светом поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ будет наблюдаться только B_{1u} -экситон, для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ будут наблюдаться B_{2u}^α - и B_{2u}^β -экситоны, для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ — B_{3u}^α - и B_{3u}^β -экситоны.

Таким образом, из теоретико-группового анализа следует, что в спектрах SnBr_2 возможно пять дипольно-разрешенных переходов. Для направления электрического вектора $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ возможен один переход, а для направлений $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ возможны по два разрешенных перехода. Полученные экспериментальные результаты согласуются с теоретико-групповым анализом. Два экситона, описываемые одинаковыми представлениями (например, B_{2u}^α и B_{2u}^β), проявляющимися при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$, но принадлежащие к различным исходным состояниям, имеют различные энергии 3.403 и 3.456 эВ. Это расщепление в основном обусловлено воздействием кристаллического поля на различные исходные состояния. Отличие же энергетического положения расщепленных компонент для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ обусловлено межзонным взаимодействием. В таком случае расщепление кристаллическим полем ($\Delta E \simeq 0.05$ эВ) значительно больше давидовского расщепления ($\Delta E \simeq 0.005$ эВ), т.е. взаимодействием между ионами олова можно пренебречь по сравнению с влиянием кристаллического поля.

Предложенная модель экситона малого радиуса согласуется с механизмом автолокализации экситонов в кристаллах SnX_2 [11,12], так как узость экситонных зон благоприятствует автолокализации экситонов вследствие эффекта Яна-Теллера.

Выражаю благодарность З.А.Халко и А.В.Франиву за помощь при низкотемпературных исследованиях.

Список литературы

- [1] Boursey E., Rongin J.U. // Sol. St. Commun. 1971. V. 9. N 13. P. 1049-1051.
- [2] Клокишнер С.И., Перлин Ю.Е., Цукерблат Е.С. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 11. С. 3201-3210.
- [3] Fukuda A. // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. N 10. P. 4161-4178.
- [4] Плеханов В.Г., Шерман А.В. // Тр. ИФ АН ЭССР. 1976. Т. 45. С. 67-88.
- [5] Kande J. // J. Phys. Soc. Jap. 1976. V. 41. N 3. P. 942-949.
- [6] Solau A.M. // Sol. St. Commun. 1980. V. 33. P. 423-425.
- [7] Fujita M., Nakagava H., Fukuj K. et al. // J. Phys. Soc. Jap. 1991. V. 60. N 12. P. 4393-4394.
- [8] Wada K. // Sci. Light. 1977. V. 26. N 2. P. 77-97.
- [9] Лийдья Г.Г., Плеханов В.Г. // Опт. и спектр. 1972. Т. 32. № 1. С. 86-91.
- [10] Лийдья Г.Г., Добржанский Г.Ф., Плеханов В.Г. // Тр. ИФ АН ЭССР. 1972. Т. 39. С. 64-80.
- [11] Волошиновский А.С., Мягкота С.В., Пидзырайло Н.С., Халко З.А. // Опт. и спектр. 1982. Т. 52. № 4. С. 760-762.
- [12] Пидзырайло Н.С., Волошиновский А.С., Станько Н.Г., Халко З.А. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 4. С. 1247-1249.