

НИЗКОЧАСТОТНЫЙ ОПТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ТРОЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ CsCu_2I_3 И CsAg_2I_3

© В.К.Милославский, О.Н.Юнакова, Е.Н.Коваленко, СуньЦзя-Линь

Харьковский государственный университет,
310077 Харьков, Украина
(Поступила в Редакцию 27 февраля 1996 г.)

Исследованы оптические спектры поглощения тонких пленок тройных соединений CsCu_2I_3 и CsAg_2I_3 в интервале энергий фотонов 3–6 eV при 80 и 293 К. Установлена принадлежность низкочастотных электронных и экситонных возбуждений CuI - и AgI -подрешеткам соединений. Определены энергии связи экситонов $R_{ex} = 0.29$ и 0.265 eV и ширина запрещенной зоны $E_g = 4.18$ и 4.00 eV для CsCu_2I_3 и CsAg_2I_3 соответственно. Путем анализа энергетических зон в CsMe_2I_3 методом сильной связи и на основании спектроскопической оценки ширины разрешенных зон, примыкающих к запрещенному промежутку, установлен их квазидномерный характер. Показано, что локализация электронных и экситонных возбуждений в двойной цепи, являющейся структурным элементом решеток CsMe_2I_3 и состоящей из тетраэдров MeI_4 , определяет сложный характер низкочастотного оптического спектра соединений.

Из-за различия в структуре кристаллических решеток соединения CsI и MeI ($\text{Me}: \text{Cu}, \text{Ag}$) не обладают взаимной растворимостью, однако при определенных молярных концентрациях в системах $\text{CsI}-\text{MeI}$ образуются тройные комплексные соединения (CsCu_2I_3 , $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$, CsAg_2I_3 , Cs_2AgI_3). Из них представляют интерес соединения CsMe_2I_3 , кристаллическая структура которых изучена достаточно плохо. Кристаллы CsCu_2I_3 и CsAg_2I_3 обладают орторомбической решеткой (пространственная группа D_{2h}^{17}) с элементарной ячейкой, содержащей четыре молекулы, и с параметрами $a = 10.3$, $b = 12.89$ и $c = 6.07$ Å [1] и $a = 11.03$, $b = 13.74$ и $c = 6.23$ Å [2] соответственно. Ионы Cu^+ и Ag^+ в CsMe_2I_3 встраиваются в тетраэдрические пустоты подрешетки I, и комплексы MeI_4^{3-} образуют двойные цепи, ориентированные вдоль оси c . Интервал между соседними ионами Me^+ в двойной цепи существенно меньше интервалов между соседними цепями. Низкочастотный спектр поглощения в CsMe_2I_3 , так же как и в других тройных соединениях систем $(\text{Me}^1\text{Hal})-(\text{Me}^2\text{Hal})$, где Me^1 и Me^2 — атомы щелочных и благородных элементов, соответствует, по-видимому, электронным и экситонным возбуждениям в Me^2 -подрешетке кристаллов [3–5], т.е. низкочастотные возбуждения локализуются в двойных цепях.

Оптический электронный спектр соединений CsMe_2I_3 , насколько нам известно, не исследован. Нами изучен низкочастотный УФ-спектр

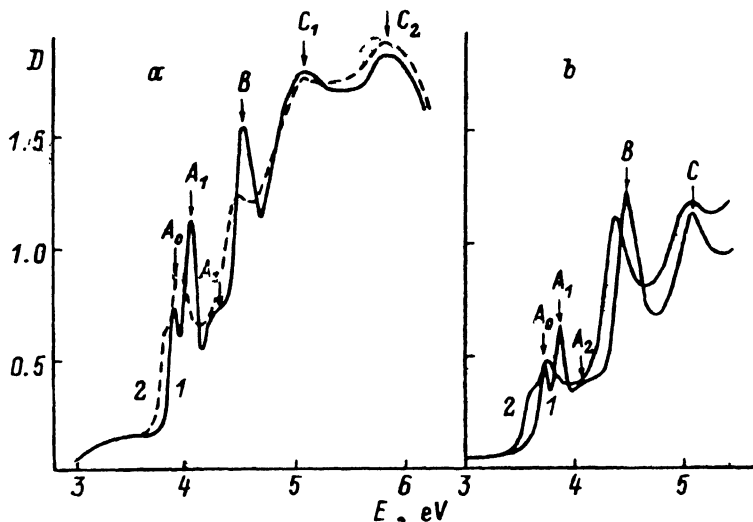


Рис. 1. Спектр поглощения тонких пленок CsCu_2I_3 (a) и CsAg_2I_3 (b). Толщины пленок 1100 и 750 Å соответственно. T (K): 1 — 80, 2 — 293.

поглощения в тонких пленках соединений. Пленки CsMe_2I_3 были приготовлены путем термического испарения сплавленных порошков CsI и MeI при заданной молярной концентрации компонент сплава на подогретые до 100°C кристаллические подложки NaCl. Использование кристаллических подложек позволяет приготовить оптически совершенные пленки с отсутствием в них рассеяния света и проводить измерения спектров в УФ-области. Испарение не приводит к фракционированию компонент сплава в пленках, о чем свидетельствует отсутствие в спектрах поглощения каких-либо признаков длинноволновых экситонных полос CuI и AgI, спектральное положение которых приходится на область прозрачности CsMe_2I_3 . Измерения спектров поглощения пленок толщиной около 100 nm проведены в интервале энергий фотонов от 2.5 до 6 eV при 80 и 293 K.

В спектрах поглощения CsCu_2I_3 и CsAg_2I_3 при 80 K наблюдается ряд экситонных полос (рис. 1, a, b): A_0 -полоса при 3.89 и 3.73 eV, A_1 — полоса при 4.04 и 3.86 eV, слабая A_2 -полоса при 4.26 и 4.06 eV и B -полоса при 4.52 и 4.46 eV соответственно. Об экситонном происхождении этих полос свидетельствуют их сравнительная узость, значительный низкочастотный сдвиг и уширение при повышении температуры до 293 K (см. таблицу) за счет экситон-фононного взаимодействия. Более высокочастотные широкие C_1 - и C_2 -полосы при 5.06 и 5.8 eV в CsCu_2I_3 и C -полоса при 5.06 eV в CsAg_2I_3 , напротив, не испытывают заметного сдвига и уширения с ростом температуры, что, по-видимому, свидетельствует об их связи с межзонными переходами.

Полосы A_0 и A_1 , судя по их интенсивности в тонких пленках, соответствуют возбуждению экситонов в их основное состояние ($1s$ -полосы) и примыкают к краю прямых разрешенных междузонных переходов. Более слабые A_2 -полосы, по-видимому, связаны с возбуждением экситонов в состояния с главным квантовым числом $n = 2$ ($2s$ -полосы). Используя приведенную идентификацию полос и предполагая принадлежность A_2 -полосы экситонной серии, головной по-

Соединение	T, K	E _{A0} , eV	E _{A1} , eV	E _{A2} , eV	E _B , eV	E _{C1} , eV	E _{C2} , eV
CsCu ₂ I ₃	80	3.89	4.04	4.26	4.52	5.06	5.80
	293	3.8	3.94	-	4.45	5.06	5.80
CsAg ₂ I ₃	80	3.73	3.86	4.06	4.46	5.06	-
	293	3.60	3.75	-	4.36	5.05	-

лосой которой является A₁-полоса, оценим энергию связи экситонов R_{ex} и ширину запрещенной зоны E_g соединений. В общем случае R_{ex} = k(E_{A1} - E_{A2}), где коэффициент k = 4/3 в случае 3D-экситонов и 4/3 > k > 1 при анизотропном характере электрон-дырочного взаимодействия. Принимая k = 4/3, имеем R_{ex} = 0.29 ± 0.005 eV для CsCu₂I₃ и 0.265 ± 0.005 eV для CsAg₂I₃. Предполагая, что наиболее длинноволновой A₀-полосе соответствует экситон с той же энергией связи, найдем ширину запрещенной зоны соединений, используя соотношение E_g = E_A + R_{ex}; отсюда E_g = 4.18 eV для CsCu₂I₃ и 4.00 eV для CsAg₂I₃. Неопределенность в выборе k для оценки R_{ex} приводит к неопределенности в определении E_g в пределах 0.07 eV и мало влияет на дальнейшие выводы работы.

Поскольку экситонные полосы CsI расположены при E ≥ 5.8 eV [6], мы предполагаем, что электронные и экситонные возбуждения в CsMe₂I₃ в интервале 3.5–5.5 eV локализованы в AgI- и CuI-подрешетках соединений, представляющих собой набор двойных цепей. Локализация возбуждений в двойных цепях является причиной усложнения оптического спектра соединений по сравнению со спектром бинарных соединений CuI и AgI, формирующих в решетку типа сфалерита с одной молекулой в элементарной ячейке.

Строение элементарной ячейки CsMe₂I₃ на примере CsAg₂I₃ [2] представлено на рис. 2, а, из которого видно, что двойная цепь (выделенная на рис. 2, б) представляет собой структуру, состоящую из двух зеркально-симметричных относительно плоскости, перпендикулярной оси а, одинарных цепочек с периодом, равным с. Интервал между соседними неэквивалентными атомами Ag в одинарной цепи равен c/2 = 3.12 Å, а интервал между атомами Ag в двойной цепи (в направлении оси а) равен 3.35 Å. Большой интервал между цепями позволяет ограничиться в первом приближении анализом электронных зон, формируемых на электронных состояниях в одной цепи.

В рамках приближения метода сильной связи закон дисперсии в одномерных энергетических зонах, возникающих из-за взаимодействия тетраэдров MeI₄ в одинарной цепи, имеет вид

$$E_{c,v}(k_z) = E_{c,v}^0 + 2(J'_{c,v} \pm J''_{c,v}) \cos k_z c, \quad (1)$$

где z || c, E_c⁰ и E_v⁰ — энергии, соответствующие центрам пустой (с) и валентной (v) зон, примыкающих к запрещенному промежутку, близкие к энергиям возбужденного и основного состояний изолированного тетраэдра MeI₄ в CsI, J'_{c,v} и J''_{c,v} — резонансные интегралы, построенные на

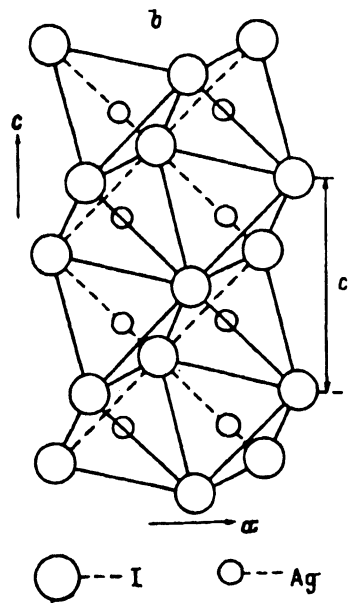
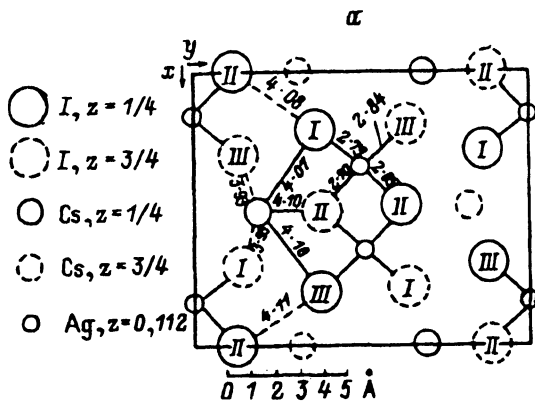


Рис. 2. а) Проекция элементарной ячейки CsAg_2I_3 на плоскость xy ; $x \parallel a$, $y \parallel b$ [2]. б) Структура двойной цепи в кристаллической решетке CsAg_2I_3 .

орбиталях эквивалентных и неэквивалентных атомов соответственно,

$$J'_{c,v}{}'' = \langle \varphi_{c,v}(\mathbf{r} + \mathbf{r}_0'') | \Delta V | \varphi_{c,v}(\mathbf{r}) \rangle, \quad (2)$$

где $r_0' = c$, $r_0'' = c/2$, ΔV — разность кристаллического и атомного потенциалов. Так же как в кристаллах CuI и AgI , нижняя зона проводимости в CsMe_2I_3 формируется $4s$ -орбиталями Cu и $5s$ -орбиталями Ag , т.е. $\varphi_c = \varphi_{4s}$ и φ_{5s} для CsCu_2I_3 и CsAg_2I_3 . Для v -зоны (1) имеет смысл интерполяционной формулы, так как точная запись закона дисперсии v -зон в силу смешиваемости nd - и $5p$ -орбиталей I требует решения секулярного уравнения высокой степени. Функции φ_v в (2) — линейные комбинации $3d\text{Cu}(4d\text{Ag})$ -и $5p\text{I}$ -орбиталей. Из (1) видно также, что каждая разрешенная зона состоит из двух пересекающихся подзон, соответствующих знакам + и — перед $J''_{c,v}$.

При $r_0 > 2a_i$ (a_i — радиус i -орбитали) резонансные интегралы (2) равны [7]

$$J_i(r_0) = [f(\alpha_i r_0)/r_0] \exp(-\alpha_i r_0), \quad (3)$$

где $\alpha_i = \alpha_i^{-1}$, $f(\alpha_i r_0)$ — степенная функция, слабо зависящая от $\alpha_i r_0$. Из (3) видно, что $|J'_{c,v}| \ll |J''_{c,v}|$, так как $r_0' = 2r_0''$, т.е. ширину разрешенных зон, примыкающих к запрещенному промежутку, определяют главным образом интегралы $J''_{c,v}$. Предполагая, что точке $k_z = 0$ соответствуют минимум зон проводимости ($J''_c < 0$) и максимум валентной зоны ($J''_v > 0$), имеем суммарную ширину разрешенных зон

$$\Delta E = \Delta E_c + \Delta E_v \simeq 4J''_s, \quad J''_s = |J''_c| + |J''_v|. \quad (4)$$

Спектроскопическая оценка величины ΔE основана на предположении о соответствии C -полос ($E_c = 5.06 \text{ eV}$) оптическим переходам между центрами зон. Соответствующие максимумы с энергией, близкой к E_c , наблюдаются в спектре поглощения CuI и AgI ($\Lambda_1 \rightarrow \Lambda_2$ -переход [8]). Суммарная ширина разрешенных зон в этом случае равна

$$\Delta E = 2(E_c - E_g), \quad (5)$$

что дает $\Delta E = 1.76 \text{ eV}$ для CsCu_2I_3 и 2.12 eV для CsAg_2I_3 . Для сравнения проведем оценку суммарной ширины разрешенных зон для CuI ($E_g = 3.11 \text{ eV}$, $E_c = 4.8 \text{ eV}$ [5,9]) и $\gamma\text{-AgI}$ ($E_g = 3.00 \text{ eV}$, $E_c = 5.05 \text{ eV}$ [4,8]), $\Delta E = 3.4$ и 4.1 eV для CuI и $\gamma\text{-AgI}$ соответственно. Последняя величина близка к расчетной величине $\Delta E = 4.3 \text{ eV}$ [10]. Оценки показывают, что ΔE в соединениях CsMe_2I_3 приблизительно в 2 раза меньше, чем в CuI и $\gamma\text{-AgI}$. Для решеток типа сфалерита $\Delta E \cong 12(|J_c| + |J_v|)$, что дает сумму резонансных интегралов 0.284 eV для CuI и 0.342 eV для $\gamma\text{-AgI}$. Расчет по (4) дает $J_s'' = 0.44 \text{ eV}$ для CsCu_2I_3 и 0.53 eV для CsAg_2I_3 . Большая величина резонансных интегралов в CsMe_2I_3 по сравнению с CuI и AgI неудивительна, так как интервал между эквивалентными ионами в бинарных соединениях (4.26 и 4.58 \AA) больше, чем $r_0'' = c/2$ в Cs_2MeI_3 .

Различие в значениях J_s'' в двух соединениях можно характеризовать их отношением $\rho_1 = J_s''(\text{CsCu}_2\text{I}_3)/J_s''(\text{CsAg}_2\text{I}_3)$. По найденным величинам J_s'' имеем $\rho_1 = 0.83$, что совпадает с соответствующей величиной 0.83 для CuI и AgI . С другой стороны, по (3) можно оценить отношение резонансных интегралов для $4s\text{-Cu}$ - и $5s\text{-Ag}$ -зон проводимости в CsMe_2I_3 , предполагая, что радиусы ns -орбиталей совпадают с атомными радиусами Cu и Ag ($a_{\text{Cu}} = 1.35 \text{ \AA}$ и $a_{\text{Ag}} = 1.53 \text{ \AA}$ по Паулингу). Принимая $r_0'' = 3.04$ и 3.12 \AA для CsCu_2I_3 и CsAg_2I_3 и пренебрегая зависимостью $f(r_0)$ от r_0 ($f(r_0) = \text{const}$ для двух соединений), из (4) имеем $\rho_2 = 0.84$. Близость значений ρ_1 и ρ_2 свидетельствует, во-первых, о соответствии C -полос оптическим переходам между центрами разрешенных зон и о правильности спектроскопической оценки их суммарной ширины и, во-вторых, о преобладающем вкладе интегралов J_c'' в J_s'' .

Появление сильной экситонной B -полосы на фоне непрерывного спектра междузонного поглощения является, по-видимому, результатом давидовского расщепления экситонных зон за счет взаимодействия одинарных цепей в двойной цепи, сходного с давидовским расщеплением в димерах и молекулярных кристаллах [11] или расщеплением экситонных состояний в двойных квантовых ямах в полупроводниках [12]. Положение экситонных полос в этом случае определяется энергией

$$E_{\text{ex}}^+ = E_{\text{ex}}^0 \pm (1/2)\Delta E_D, \quad (6)$$

где E_{ex}^0 — энергия возбуждения экситона в гипотетической одинарной цепи, ΔE_D зависит от матричного элемента переноса возбужденного состояния между цепями в двойной цепи. Величины ΔE_D мы оценили по разности $E_B - E_A$, где E_A — среднее спектральное положение A_0 - и A_1 -экситонных полос. Отсюда ΔE_D определяется малым расстоянием между соседними ионами двух взаимодействующих цепочек (в направлении оси a) и сильной ионно-ковалентной связью внутри двойной цепи. О давидовском расщеплении свидетельствует также близкое

по грубой оценке значение силы осциллятора B -полосы к суммарной силе осциллятора A_0 - и A_1 -полос. С другой стороны, отсутствие зеркальной симметрии в спектральном положении полос относительно E_{ex}^0 и расщепления B -полосы на аналогичные B_0 - и B_1 -компоненты связано с наложением B -полосы на непрерывный спектр, что приводит к большой ее полуширине (0.2eV), превосходящей интервал между A_0 - и A_1 -полосами. Заметим также, что отношение величин ΔE_D для CsCu_2I_3 и CsAg_2I_3 равно 0.84 и совпадает с соответствующим отношением ρ_2 резонансных интегралов.

Взаимодействие одинарных цепочек в двойной цепи влечет за собой также расщепление электронных зон. О соответствующем расщеплении свидетельствует появление двух полос (C_1 и C_2) в спектре CsCu_2I_3 , C_2 -полоса близка по своему положению (5.8eV) к наиболее длинноволновой экситонной полосе CsI (5.79eV [6]). Однако большая интенсивность C_2 -полосы, ее слабый температурный сдвиг и уширение указывают больше на ее связь с междузонными переходами. По-видимому, C_2 -полоса, так же как и C_1 -полоса, соответствует переходам между центрами отщепленных зон. Интервал $\Delta E = E_{c_2} - E_{c_1} = 0.74\text{eV}$ несколько больший, чем $\Delta E_D = 0.56\text{eV}$. Возможная причина расхождения этих величин кроется в резонансном взаимодействии экситонных возбуждений в CsI -подрешетке CsCu_2I_3 с электронными возбуждениями в непрерывном спектре.

Низкочастотный дублет, состоящий из A_0 - и A_1 -полос, мы связываем с возбуждением экситонов, генетически связанных с междузонными прямыми переходами в точках $k_z = 0$ и π/c одномерной зоны Бриллюэна. В этом случае, как следует из (1) с учетом существования двух зон проводимости и валентных зон, интервал между полосами равен

$$\Delta E_A = E_{A_1} - E_{A_0} = 4J'_s, \quad J'_s = |J'_c| + |J'_v| \quad (7)$$

при равенстве энергии связи двух экситонов. Малое значение ΔE_A , равное 0.15eV для CsCu_2I_3 и 0.13eV для CsAg_2I_3 , связано с малостью резонансных интегралов $J'_{c,v}$, построенных на волновых функциях, центрированных на эквивалентных ионах цепочки. Отношение $\rho_3 = J'_s/J''_s$ равно 0.062 и 0.085 для CsAg_2I_3 и CsCu_2I_3 соответственно. Расчет близкого соотношения резонансных интегралов в зоне проводимости $\rho_4 = J'_c/J''_c$ по (2) и (3) при использовании атомных радиусов Ag и Cu и значения $r'_0 = c$ дает 0.065 для CsAg_2I_3 и 0.053 для CsCu_2I_3 . Из этих оценок видно, что резонансные интегралы $J'_{c,v}$ более чем на порядок меньше $J''_{c,v}$. С учетом ошибки в определении максимумов экситонных полос согласие между расчетной ρ_4 и спектроскопической ρ_3 величинами удовлетворительное.

Таким образом, анализ низкочастотного спектра CsCu_2I_3 и CsAg_2I_3 свидетельствует о квазиодномерном характере электронных и экситонных возбуждений в тройных соединениях и об их локализации в двойных цепях, построенных из тетраэдров MeI_4 . Наблюдаемые различия в спектральном положении экситонных полос в CsCu_2I_3 и CsAg_2I_3 непосредственно связаны с различием радиусов атомных орбиталей, определяющих величину резонансных интегралов и ширину разрешенных зон.

Список литературы

- [1] G. Mejer. Zeitschr. Anorg. Chem. **515**, 8, 127 (1984).
- [2] C. Brink, N.F. Binnendijk, J. van de Linde. Acta Cryst. **7**, 1, 176 (1954).
- [3] K. Edamatsu, T. Naiba, M. Tkesawa. J. Phys. Soc. Jap. **56**, 1, 301 (1989).
- [4] Р. Галбадрах, В.К. Милославский. УФЖ **39**, 2, 167 (1994).
- [5] В.К. Милославский, О.Н. Юнакова, Сунь Цзя-Линь. Опт. и спектр. **78**, 3, 436 (1995).
- [6] F. Beerwerth, D. Frohlich, V. Leinweber. Phys. Stat. Sol. (b) **145**, 1, 195 (1988).
- [7] Дж. Каллуэй. Теория энергетической зонной структуры. Мир. М. (1969). 360 с.
- [8] М. Кардона. В сб.: Оптические свойства полупроводников. Полупроводниковые соединения A_3B_5 . М. (1970). 372 с.
- [9] В.К. Милославский, О.Н. Юнакова. УФЖ **31**, 1, 50 (1986).
- [10] H. Overhof. J. Phys. Chem. Sol. **38**, 10, 1214 (1977).
- [11] М.П. Лисица, А.М. Яремко. Резонанс Ферми. Наукова думка. Киев (1984). Гл. 3. 264 с.
- [12] G.W. Bryant. Phys. Rev. **B47**, 3, 1683 (1993).