

ИССЛЕДОВАНИЕ
ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОДИДА ЦЕЗИЯ (CsI)
ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 60 ГПа

И.Н.Макаренко, А.Ф.Гончаров, С.М.Стишов

Оптические спектры поглощения монокристаллов CsI измерены в ячейке с алмазными наковальнями при давлениях до 60 ГПа. Впервые при высоких давлениях исследована тонкая структура спектров вблизи края собственного поглощения CsI. Показано, что в этой области спектра существенную роль играют экситонные эффекты. На основании полученных экспериментальных результатов дана оценка давления металлизации CsI (~ 110 ГПа).

В последние годы благодаря развитию техники алмазных наковален появилась возможность исследовать в рамках проблемы перехода металл – диэлектрик конденсированные благородные газы и щелочно-галоидные соединения. В числе этих веществ наибольший интерес вызывают Xe и его изоэлектронный аналог CsI, давление металлизации которых по различным оценкам находится в экспериментально достижимых пределах¹. Недавние исследования оптического поглощения при сверхвысоких давлениях показывают, что Xe, по-видимому, переходит в металлическое состояние при давлениях существенно выше 100 ГПа²⁻⁴. Более оптимистично выглядят соответствующие оценки для CsI ($P = 70 \div 80$ ГПа), сделанные в работе⁵. Следует признать, однако, что интерпретация экспериментальных результатов, данная в работах²⁻⁵, не является безупречной, поскольку авторам этих работ по различным причинам не удалось наблюдать тонкую структуру края поглощения Xe и CsI, связанную с экситонными эффектами (на существенный вклад экситонного поглощения в спектры поглощения Xe и CsI со всей определенностью указывают измерения при атмосферном давлении⁶⁻⁸).

В настоящей статье сообщается об исследовании оптического поглощения CsI при давлениях до 60 ГПа и комнатной температуре. Впервые показано, что вблизи края собственного

поглощения CsI при высоких давлениях наблюдаются экситонные максимумы поглощения. На основании полученных экспериментальных данных сделана оценка давления металлизации CsI (~ 110 ГПа).

Для измерения спектров поглощения при высоких давлениях использовалась ячейка с алмазными наковальнями. Средой для передачи давления служил твердый ксенон³. Благодаря этому в ячейке сохранялись почти гидростатические условия вплоть до максимально достигнутого давления – 60,3 ГПа (перепады давления в рабочем объеме ячейки не превышали 0,5 ГПа). Оптическая плотность определялась на основании измерения спектров прозрачности Xe и двух образцов CsI различной толщины. Образцы CsI представляли собой склощенные плоскопараллельные монокристальные пластины размером $30 \times 20 \text{ мкм}^2$ и толщиной $5 \div 15 \text{ мкм}$. Измеряемый коэффициент поглощения составлял $10^3 \div 10^4 \text{ см}^{-1}$. Спектры прозрачности регистрировались на двойном монохроматоре ДФС-24 (1,55 – 3 эВ) и модифицированном монохроматоре ДФС-12¹⁾ (1,4 – 2,5 эВ при давлениях выше 57 ГПа) при помощи специально разработанной оптической микроприставки. Давление в алмазной ячейке определялось с помощью рубинового манометра в соответствии с калибровкой, предложенной в⁹. Экспериментальная погрешность в определении давления составляла $\pm 0,2$ ГПа. Все измерения проводились при комнатной температуре.

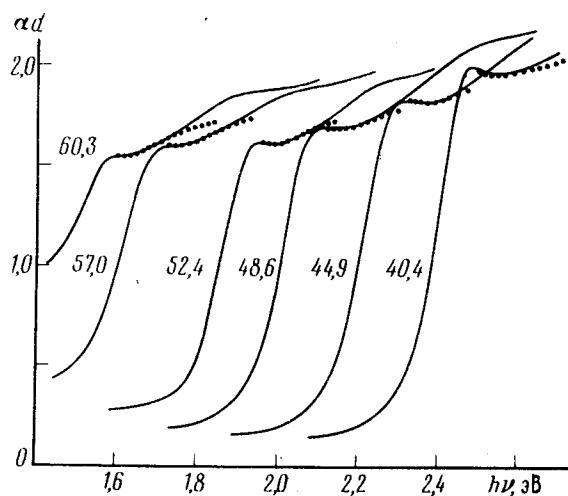


Рис.1

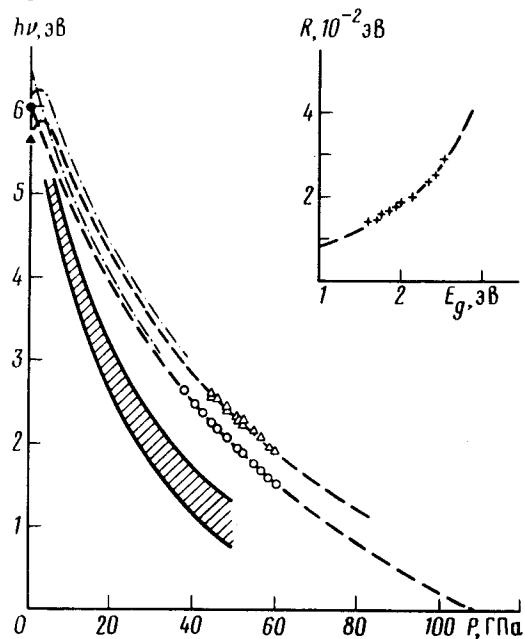


Рис. 2

Рис. 1. Кривые оптической плотности CsI при различных давлениях (ГПа). Точкиами изображены результаты расчетов с использованием теории^{1,2}. Обратим внимание, что теоретическое описание не включает второй пик поглощения

Рис.2. Энергетические характеристики спектров поглощения CsI при высоких давлениях: \circ, Δ – спектральные положения первого и второго максимумов поглощения (см. рис. 1) при различных давлениях; \blacktriangle, \bullet – то же для первых двух пиков поглощения при атмосферном давлении и комнатной температуре^{7,8}. Пунктирными и штрих-пунктирными линиями обозначены зависимости положения экситонных уровней и соответствующих им энергетических щелей от давления. Заштрихованная область соответствует оценкам E_g , сделанным в работе⁵. На вставке показана зависимость энергии связи R нижнего экситонного состояния от величины $E_g(+)$, рассчитанная в соответствии с теорией^{1,2}

¹⁾ Авторы выражают благодарность Г.Н.Жижину и Н.Н.Мельнику за любезно предоставленную ими возможность провести измерения на этом приборе.

Типичные спектры поглощения CsI при различных давлениях в диапазоне 40,4 \div 60,3 ГПа представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, с увеличением давления кривые оптической плотности монотонно сдвигаются в длинноволновую область спектра. Для всех измеренных спектров характерно наличие отчетливо выраженного максимума вблизи края поглощения (1). Кроме того, в коротковолновой области спектров наблюдается второй размытый максимум поглощения (2).

На рис. 2 изображены зависимости спектральных положений максимумов 1 и 2 от давления. Здесь же нанесены координаты двух первых экситонных пиков поглощения при атмосферном давлении ($\sim 5,6$ и $6,0$ эВ^{7,8}), соответствующих прямым межзонным переходам $\Gamma_8^- \rightarrow \Gamma_6^+$ и $\Gamma_8^- \rightarrow \Gamma_8^+$ из I^-5p в Cs^+6s и $5d$ зоны¹⁰. Как следует из данных работы¹¹, указанные экситонные уровни претерпевают инверсию при давлении выше 0,7 ГПа², поэтому наблюдаемые нами максимумы 1 и 2 можно отождествить соответственно с экситонами (Γ_8^- , Γ_8^+) и (Γ_8^- , Γ_6^+) (см. рис. 2).

Для выяснения характера поведения минимальной запрещенной зоны E_g и энергии связи экситона R при высоких давлениях воспользуемся теорией¹², описывающей оптическое поглощение в области несвязанного состояния экситона. Основанием для использования этой теории в случае сложного экситонного спектра CsI могут служить простые соображения³, показывающие, что при высоких давлениях минимальная энергетическая щель, соответствующая межзонному переходу $\Gamma_8^- \rightarrow \Gamma_8^+$, расположена в непосредственной близости к первому экситонному максимуму, или, другими словами, энергия связи R экситона (Γ_8^- , Γ_8^+) мала по сравнению с расстоянием между двумя экситонными пиками ($\sim 0,4$ эВ). Результаты соответствующих расчетов представлены на рис. 1 и рис. 2.

Как видно из рис. 2, поведение величины R/E_g свидетельствует о быстром сближении нижнего экситонного уровня E_{ex} с соответствующей энергетической щелью E_g . Поэтому для оценки давления металлизации CsI естественно воспользоваться зависимостью $E_{ex}(P)$, надежно определяемой в эксперименте. Экстраполяция указанной зависимости к нулевому значению (см. рис. 2) дает для давления металлизации CsI величину ~ 110 ГПа. Отметим, что этот результат заметно отличается от оценки 70 – 80 ГПа, сделанной в работе⁵.

Литература

1. Ross M., McMahan A.K. In: Physics of Solids under High Pressure, ed. J.S. Schilling, R.N. Shelton. N.-H. Publishing Company, 1981.
2. Syassen K. Phys. Rev., 1982, **B25**, 6548.
3. Makarenko I., Weill G., Itie J.P., Besson J.M. Phys. Rev., 1982, **B26**, 7113.
4. Asaumi K., Mori T., Kondo Y. Phys. Rev. Lett., 1982, **49**, 837.
5. Asaumi K., Kondo Y. Solid State Comm., 1981, **40**, 715.
6. Baldini G. Phys. Rev., 1962, **128**, 1562.
7. Eby J.E., Teegarden K.J., Dutton D.B. Phys. Rev., 1959, **116**, 5, 1099.
8. Fisher F., Hilsh R. Nachr. Acad. Wiss. Göttingen, Math.-Physik. Kl. 1959, 241.
9. Mao H.K., Bell P.M., Shaner J.W., Steinberg D.J. J. Appl. Phys., 1978, **49**, 3276.
10. Onodera Y. J. Phys. Soc. Japan, 1968, **25**, 2, 469.
11. Lynch D.W., Brothers A.D. Phys. Rev. Lett., 1968, **21**, 10, 689.
12. Elliott R.J. Phys. Rev., 1957, **108**, 1384.

²⁾ Отметим, что перестройка зоны проводимости CsI под действием давления аналогична инверсии электронных *s*- и *d*-состояний в металлическом Cs^{13,14}.

³⁾ Красный сдвиг края поглощения CsI под давлением свидетельствует об уменьшении E_g с увеличением давления, что в свою очередь приводит к сильному уменьшению энергии связи экситона $R \sim E_g^4$ ($R \sim \epsilon^{-2}$, $\epsilon \sim E_g^{-2}$, ϵ – диэлектрическая проницаемость).

13. *Glötzel D., McMahan A.K.* Phys. Rev., 1979, **B20**, 3210.
14. *Syassen K., Takemura K., Tups H., Otto A.* In: Physics of Solids under High Pressure, ed. J.S. Schilling, R.N. Shelton. N.-H. Publishing Company, 1981.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
28 сентября 1983г.