

ЭКСИТОНЫ В КРИСТАЛЛАХ Ag_2O

Е.Ф.Гросс, Ф.И.Крейнгольд

Оптический спектр экситона был обнаружен впервые у кристаллов закиси меди Cu_2O [1]. В этом кристалле сперва были найдены две водородоподобные серии линий: "желтая" и "зеленая", а затем еще две: "голубая" и "синяя" [2]. На основе представлений об экситоне была дана интерпретация констант этих серий Cu_2O и была показана их связь с приведенной массой экситона, константой Ридберга [1], показателем преломления кристалла Cu_2O и энергией фотодиссоциации экситона.

Однако, несмотря на многочисленные исследования, ряд вопросов природы экситонных состояний в Cu_2O остается невьясненным. Так, до настоящего времени с достаточной определенностью не установлена

причина расщепления верхней валентной зоны, которое обуславливает возникновение "желтой" и "зеленой" серий [1]. Согласно гипотезе, высказанной Эллиотом [3], верхняя валентная зона образована из 3α - уровней Cu^+ , а расщепление ее вызвано спин-орбитальным взаимодействием. Павинский и Жилич [4] считают, что эти зоны возникают из $2p$ - уровней O^{2-} , которые расщепляются кристаллическим полем.

В связи с этим нам казались обещающими исследования кристаллов со структурой сходной с Cu_2O , в которых атом Cu был бы заменен на атом другого металла при сохранении атома O . Таким подходящим кристаллом является кристалл Ag_2O , изоморфный с Cu_2O .

Из-за идентичности решеток Cu_2O и Ag_2O кристаллические поля в этих кристаллах не должны слишком отличаться (хотя атомные расстояния в них все же несколько различны). Введение же в решетку вместо атома Cu сходного атома - Ag , может коренным образом изменить величину спин-орбитального взаимодействия, определяющего по Эллиоту [3] расщепление валентной зоны, обуславливающего появление "желтой" и "зеленой" экситонных серий Cu_2O .

В связи с этими соображениями мы предприняли изучение оптического спектра поглощения кристалла Ag_2O , несмотря на трудности, которые возникают при попытке получить образцы Ag_2O , пригодные для оптических исследований. Нам удалось частично улучшить образцы, приготовленные из Ag_2O , полученной химическим осаждением, и провести на них ряд оптических измерений. Исследовались спектры поглощения поликристаллических образцов Ag_2O при температурах от 77 до $20^\circ K$.

В спектре Ag_2O при $T=77^\circ K$ мы нашли три линии поглощения. Две из них (узкие линии) расположены на краях основного поглощения у $\lambda = 8620$ и 7950 \AA . Третья линия поглощения, значительно более широкая, находится в глубине основного поглощения около $\lambda = 7150 \text{ \AA}$.

Исследовать спектр поглощения Ag_2O при $T=4,2^\circ K$ не удалось, так как оказалось, что при $T=4,2^\circ K$ в исследуемой области спектра образцы становятся совершенно непрозрачными. Резкое обратимое изменение прозрачности Ag_2O в узком температурном интервале вбли-

зи 20°К, по-видимому происходит вследствие фазового перехода, на возможность которого в Ag_2O при температуре около 20°К указывает также аномальный ход удельной теплоемкости [5].

В спектре поглощения Ag_2O при 20°С наблюдается две серии экситонных линий - длинноволновая и коротковолновая. Длинноволновая серия состоит из трех узких линий, коротковолновая из двух более широких. Учитывая положение линий поглощения в спектре Ag_2O , длинноволновую серию назовем "инфракрасной", а коротковолновую - "красной". В табл. I приведены длины волн и частоты линий поглощения в Ag_2O при 20°К. Частоты линий "инфракрасной" серий хорошо удовлетворяют водородоподобной зависимости:

$$\nu_n = 12781 - \frac{800}{n^2} \text{ см}^{-1} \quad (n = 2, 3, 4) \dots \quad (1)$$

Вычисленная по этой формуле энергия для линии с $n = 4$, как видно из табл. I, хорошо согласуется с измеренным значением. Частоты линий "красной" серии также можно описать водородоподобной зависимостью.

$$\nu_n = 14450 - \frac{1300}{n^2} \text{ см}^{-1} \quad (n = 2, 3) \dots \quad (2)$$

Т а б л и ц а I

Положение линий "инфракрасной" и "красной" серий экситонов
в Ag_2O при $T \approx 20^\circ\text{K}$

"Инфракрасная" серия				"Красная" серия			
Измерение			Вычисл.	Измерение			Вычисл.
n	$\lambda, \text{Å}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$E, \text{эВ}$	$\lambda, \text{Å}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$E, \text{эВ}$	$E, \text{эВ}$
1.	-	-	-	1,491	-	-	-
2.	7948	12581	1,566	1,566	7080	14124	1,758
3.	7878	12693	1,580	1,580	6990	14306	1,780
4.	7848	12742	1,586	1,587	-	-	-
∞	-	-	-	1,591	-	-	-

По взаимному расположению двух серий линий в спектре Ag_2O , числу и ширине линий в этих сериях можно считать, что "инфракрасная" серия экситонного поглощения в Ag_2O аналогична "желтой", а "красная" - "зеленой" сериям экситонного поглощения в Cu_2O ¹⁾. Постоянные Ридберга и ширина линий "желтой" и "инфракрасной", а также "зеленой" и "красной" серий, соответственно, оказались почти одинаковыми (табл.2).

Т а б л и ц а 2

Значения постоянных Ридберга R , полуширин линий и расстояния между пределами экситонных серий $\Delta\nu$ в Cu_2O и Ag_2O

Вещество	Серия	$R, \text{см}^{-1}$	Полуширина линий, см^{-1}	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$
Cu_2O $T = 4,2^\circ\text{K}$	Желтая	780	7	1060
	Зеленая	1200	30	
Ag_2O $T \approx 20^\circ\text{K}$	Инфракрасная	800	10	-
	Красная	1300	40	1670

Расстояние между пределами серий (1) и (2) (табл.2) у Ag_2O оказалось в 1,6 раз больше, чем у Cu_2O . Увеличение расстояния между сериями у Ag_2O по сравнению с Cu_2O согласуется с возрастанием спин-орбитального взаимодействия в ионе Ag^+ по сравнению с ионом Cu^+ . Действительно, в свободном ионе Ag^+ энергия спин-орбитального взаимодействия $4d^9$ -уровней, равная $\alpha = 1830 \text{ см}^{-1}$ [6] значительно больше, чем энергия спин-орбитального взаимодействия для $3d^9$ уровней Cu^+ , для которых $\alpha = 828 \text{ см}^{-1}$, и по порядку величины хорошо согласуется с расстоянием между экситонными сериями в Ag_2O .

Этот факт свидетельствует, что в Ag_2O , как и в случае Cu_2O , две серии возникают в результате спин-орбитального расщепления и,

таким образом, подтверждает точку зрения Эллиота о происхождении "желтой" и "зеленой" серий в Si_2O .

Ленинградский
государственный университет
им. А.А.Жданова

Поступило в редакцию
14 сентября 1966 г.

Литература

- [1] Е.Ф.Гросс, Н.А.Карпов. Докл. АН СССР, 84, 261; 471, 1952;
Е.Ф.Гросс, Б.П.Захарченя. Докл. АН СССР, 90, 745, 1953.
- [2] Е.Ф.Гросс, Чжан-Гуан-инь. Физ. тв. тела , 4, 261, 1962.
- [3] В. J. Elliott. Phys. Rev., 103, 1384, 1957; 124, 340, 1961.
- [4] П. П. Павинский, А. Г. Жилич. Вестник ЛГУ, сер. физ. хим., № 4, 50, 1957.
- [5] L. V. Gregor, R. S. Pitzer, Amer. Chem. Soc., 84, 2664, 1962.
- [6] Ch. Moore. Atomic Energy Levels, 2, 1952; 3, 1958 (США, Вашингтон, циркуляр Национального бюро стандартов 467).

I) Из-за несовершенства образцов нам пока не удалось обнаружить в поглощении Ag_2O линии, соответствующей $n = 1$ "желтой" серии Si_2O .