

Экситоны в слоистых диэлектриках ZnI_2 и $CdI_2:Zn$

О. Н. Юнакова, В. К. Милославский

*Харьковский национальный университет им. Н. В. Каразина
пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077, Украина
E-mail: Vladimir.K.Miloslavsky@univer.kharkov.ua*

Е. Н. Коваленко

*Научный физико-технологический центр Министерства образования и науки и НАН Украины
ул. Новгородская, 1, г. Харьков, 61145, Украина*

Статья поступила в редакцию 20 ноября 2001 г.

Исследованы собственные электронные спектры поглощения в слоистых соединениях ZnI_2 и CdI_2 , легированных Zn, в спектральном интервале 3–5,9 эВ. В качестве образцов использованы тонкие текстурированные пленки, осажденные на кварцевые подложки. Установлено, что ZnI_2 в отличие от CdI_2 принадлежит к прямозонным диэлектрикам, несмотря на сходство кристаллических структур этих соединений. Введение атомов Zn в катионную подрешетку CdI_2 при концентрациях $x \geq 1\%$ приводит к исчезновению поглощения, связанного с непрямыми переходами, и возникновению сильной экситонной полосы на краю собственной полосы поглощения. Параметры экситонных полос (спектральное положение, полуширина Γ , сила осциллятора f) измерены в интервале температур 80–330 К. Измеренная температурная зависимость Γ типична для трехмерных экситонов в обоих соединениях. В ZnI_2 величина силы осциллятора уменьшается с ростом T из-за фактора Дебая–Валлера, в то время как в $CdI_2:Zn$ увеличивается. Последний результат свидетельствует о запрещенном характере оптического прямого перехода на краю межзонного поглощения в CdI_2 , частично разрешенного из-за экситон-фононного взаимодействия.

Досліджено власні електронні спектри поглинання в шаруватих сполуках ZnI_2 і CdI_2 , легуваних Zn, у спектральному інтервалі 3–5,9 еВ. Як зразки використані тонкі текстурировані плівки, нанесені на кварцеві підкладки. Установлено, що ZnI_2 належить до прямозонних діелектриків, незважаючи на подібність кристалічних структур цих сполук. Введення атомів Zn у катіонну підґратку CdI_2 при концентраціях $x \geq 1\%$ приводить до зникнення поглинання, пов'язаного з непрямыми переходами, і до появи сильної екситонної смуги на краю власної смуги поглинання. Параметри екситонних смуг (спектральне положення, напівширина Γ , сила осцилятора f) виміряні в інтервалі температур 80–330 К. Обмірювана температурна залежність Γ типова для трьохвимірних екситонів в обох сполуках. У ZnI_2 величина сили осцилятора зменшується з ростом T через фактор Дебая–Валлера, у той час як у $CdI_2:Zn$ збільшується. Останній результат свідчить про заборонений характер оптичного прямого переходу на краю міжзонного поглинання в CdI_2 , частково дозволеного через екситон-фононну взаємодію.

PACS: 71.35.Cc

Введение

Соединения CdI_2 и ZnI_2 принадлежат к слоистым диэлектрикам, состоящим из плотноупакованных пакетов I–Me–I, внутри которых преобла-

дает ионная связь, а между ними существует слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие. Слоистое строение соединений определяет их многие физические и химические свойства: сильную анизотропию механических, тепловых и оптических

свойств, способность к интеркалированию различными атомами и молекулами. Кристаллическая структура CdI_2 исследовалась неоднократно. Установлена склонность этого соединения к образованию политипов вследствие слабой связи между пакетами. Наиболее распространенными являются политипы $2H$ и $4H$ [1]. Наиболее устойчивый — политип $4H$; все остальные политипы переходят в $4H$ при отжиге кристаллов. Оба политипа имеют гексагональную элементарную ячейку с $a = 4,24 \text{ \AA}$ и $c = 6,24 \text{ \AA}$ ($2H$) и $c = 13,68 \text{ \AA}$ ($4H$ -политип, 2 молекулы на элементарную ячейку). Менее исследована структура ZnI_2 . По данным [2], ZnI_2 имеет структуру $2H$ -политипа CdI_2 с $a = 4,25 \text{ \AA}$ и $c = 6,54 \text{ \AA}$, и, согласно [3], ZnI_2 формируется в кристаллическую решетку типа $CdCl_2$ с тремя молекулами на элементарную ячейку.

В ряде работ [4–7] собственный электронный спектр CdI_2 изучен методами оптической спектроскопии. Установлено, что CdI_2 принадлежит к непрямозонным диэлектрикам [5,7] с шириной запрещенной зоны E_g равной $3,473 \text{ эВ}$ ($1,7 \text{ К}$), в то время как энергетический промежуток, соответствующий прямым переходам между валентной зоной и зоной проводимости, близок к 4 эВ . Электронный спектр CdI_2 был теоретически рассчитан методом сильной связи [8,9] и методом расширенных сферических волн с учетом релятивистских поправок и спин-орбитального взаимодействия [10]. Расчеты показывают, что верхняя валентная зона CdI_2 формируется $5p$ -состояниями I, а нижняя зона проводимости — $5s$ -состояниями Cd. Расчет оптических констант и комплексной диэлектрической проницаемости в спектральном интервале $4\text{--}10 \text{ эВ}$ проведен в [11]. В силу различия координационных чисел для катиона и аниона ширина $5s$ -зоны проводимости Cd уже (около $2,6 \text{ эВ}$ [6]), чем валентной $5p$ -зоны I ($4,9 \text{ эВ}$). Расчеты предсказывают, в согласии с экспериментом, расположение минимума зоны проводимости и максимума валентной зоны в различных точках зоны Бриллюэна и, тем самым, существование участка не прямых переходов в оптическом спектре. По различным данным, наименьший энергетический промежуток, соответствующий прямым переходам, расположен в различных точках зоны Бриллюэна: в Γ [9,11], A [8] и в L -точке [6,10]. По данным [6,10], переход в L -точке запрещен по четности и частично разрешен из-за электрон-фонного взаимодействия.

Влияние изоэлектронных примесей на спектр поглощения CdI_2 изучено мало. В работах [12,13] обнаружена примесная полоса Pb^+ в CdI_2 при $3,23 \text{ эВ}$.

В отличие от CdI_2 собственный электронный спектр и оптическое поглощение в ZnI_2 вследствие гигроскопичности соединения практически не исследованы. В [14] указано спектральное положение экситонной полосы ($E_{ex} = 4,5 \text{ эВ}$, 77 К), однако других сведений об электронном спектре соединения не имеется.

Целью настоящей работы является исследование электронного спектра и экситонов в ZnI_2 и в CdI_2 , легированном ионами Zn^{2+} . Объектами исследования были тонкие пленки соединений. Измерения спектров поглощения проведены в спектральном интервале $3\text{--}6 \text{ эВ}$. Экситонные полосы поглощения и их параметры изучены в интервале температур $80\text{--}330 \text{ К}$.

Тонкие пленки ZnI_2 и $CdI_2:Zn$, их приготовление и измерение спектров

Тонкие пленки ZnI_2 были приготовлены путем вакуумного осаждения порошка ZnI_2 на нагретые до 80°C кварцевые подложки. Вследствие высокой гигроскопичности ZnI_2 в пленках, вынесенных из вакуумной камеры и охлажденных до комнатной температуры, возникает сильное светорассеяние. Во избежание этого образцы в нагретом состоянии переносили в вакуумный оптический криостат, медный палец которого предварительно нагревали до 70°C . После откачки криостата и заливки азота пленки оставались прозрачными и пригодными для измерения спектров. Отсутствие рассеяния света в пленках контролировали по их спектрам пропускания в области прозрачности. После заливки азота температура образца ($80\text{--}90 \text{ К}$), контролируемая с помощью медь-константановой термопары, поддерживалась длительное время, что позволяло проводить измерения спектров поглощения в широком интервале частот. Толщину пленок определяли по спектрам пропускания в области их прозрачности с учетом интерференции света методом, описанным в [15]. Выбор толщины пленок (около 100 нм) диктовался необходимостью измерения спектров в области больших коэффициентов поглощения. Промежуточные температуры достигали путем использования ванн из жидкостей, замерзающих при $T < 273 \text{ К}$, и их смесей с добавлением азота и поддерживали в пределах $\pm 2 \text{ К}$ в течение 20 мин ; в этом случае спектр поглощения измеряли в более узком частотном интервале, охватывающем низкочастотную экситонную полосу.

При измерении спектра поглощения ZnI_2 мы неожиданно столкнулись со следующей трудностью. При $T \geq 195 \text{ К}$ экситонная полоса сильно

смещалась в высокочастотную область и ослаблялась, хотя образец оставался не рассеивающим. Причиной этого сдвига оказалось выделение CO_2 из угольного адсорбционного насоса криостата (температура возгонки CO_2 194,5 К). Сдвиг экситонной полосы на 0,5 эВ мы связываем с интеркаляцией слоистого соединения ZnI_2 молекулами углекислого газа. Подобный сдвиг экситонной полосы наблюдали в PbI_2 при его интеркаляции пиридином [16]. В связи с этим спектр ZnI_2 измеряли в интервале температур 285–330 К, затем образец охлаждали до азотной температуры и проводили измерения в интервале 80–195 К.

Тонкие пленки $\text{CdI}_2:\text{Zn}$ получали путем испарения смеси порошков CdI_2 и ZnI_2 заданного молярного состава на нагретые до 80°С кварцевые подложки. Концентрацию Zn варьировали от 0,5 до 10%. Способ приготовления, по-видимому, определяет формирование 4H-политипа CdI_2 [1]. Поскольку способ приготовления пленок CdI_2 сходен с изложенным в [17], где проведены структурные исследования, то пленки обладают высоким структурным совершенством. Кристаллиты размером в несколько микрометров ориентированы осью *c* перпендикулярно подложке. Пленки $\text{CdI}_2:\text{Zn}$ в указанном интервале концентраций не гигроскопичны, и явление их интеркаляции при измерении спектров поглощения не наблюдалось.

Спектры поглощения пленок ZnI_2 и $\text{CdI}_2:\text{Zn}$ и их обсуждение

Спектры поглощения беспримесных пленок ZnI_2 и CdI_2 представлены на рис. 1. В спектре поглощения ZnI_2 наблюдается сильная экситонная полоса X_1 при 4,48 эВ (80 К) и более размытая полоса X_2 с максимумом при 5,02 эВ. Обе полосы при повышении температуры до комнатной размываются и смещаются в сторону низких частот. Менее чувствительная к изменению температуры широкая С-полоса расположена при 5,7 эВ. Небольшое увеличение оптической плотности при 3,5 эВ связано с интерференцией света в тонкой пленке в области прозрачности. В спектре поглощения CdI_2 также наблюдаются X_1 -полоса (4,03 эВ), X_2 -полоса (4,62 эВ) и С-полоса (5,48 эВ), что совпадает с данными других авторов [17]. Видно, что в первом приближении спектр поглощения ZnI_2 подобен спектру CdI_2 и сдвинут в сторону высоких энергий. Однако наблюдается существенное различие в спектрах: в ZnI_2 экситонная X_1 -полоса сильная и имеет круто спадающий длинноволновый край, в то время как

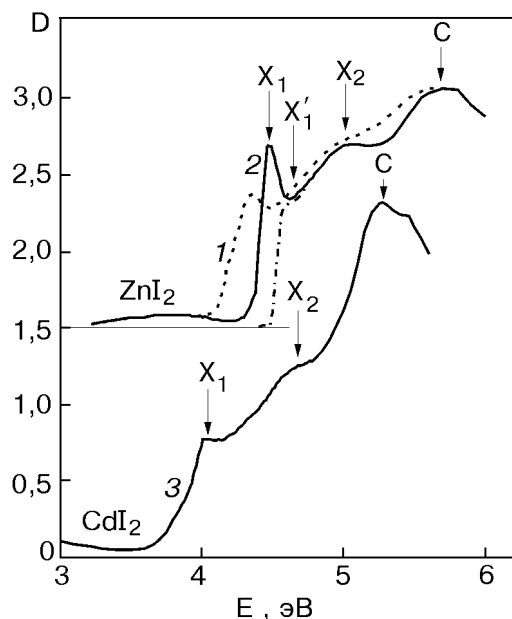


Рис. 1. Спектры поглощения ZnI_2 при 290 К (1), 90 К (2) и CdI_2 при 90 К (3). Штрих-пунктирной линией показан край поглощения после отделения экситонной X_1 -полосы.

в CdI_2 X_1 -полоса заметно слабее и при $E < 4,03$ эВ край поглощения размыт. Причиной размытости длинноволнового края полосы поглощения является хорошо установленный факт существования непрямых переходов в интервале 3,5–4 эВ [5,7].

Появление сильной и сравнительно узкой экситонной полосы в спектре поглощения ZnI_2 указывает на принадлежность этого соединения к прямозонным диэлектрикам, т.е. экситонная X_1 -полоса примыкает к краю прямых разрешенных междузонных переходов. По-видимому, в ZnI_2 , так же как и в CdI_2 , верхняя валентная зона формируется 5*p*-состояниями I, а нижняя зона проводимости — 4*s*-состояниями Zn. Максимум валентной зоны и минимум зоны проводимости расположены в одной точке зоны Бриллюэна. Для определения параметров X_1 -полосы (спектральное положение, полуширина, сила осциллятора) проведена ее аппроксимация симметричным контуром в виде линейной комбинации лоренцева и гауссова контуров по методу, изложенному в [18]. После отделения экситонной X_1 -полосы при 4,6 эВ наблюдается ступенька (X'_1 -полоса), которую мы приписываем наложению на край более слабой 2*s*-экситонной полосы. По спектральному положению 1*s*- и 2*s*-экситонных полос можно на основании модели экситона Ванье—Мотта определить энергию связи экситона

$$E_B = k(E_{\text{ex},n=2} - E_{\text{ex},n=1}), \quad (1)$$

где $E_{ex,n}$ — спектральное положение X_1 - и X'_1 -полос и $9/8 \leq k \leq 4/3$; коэффициент $k = 4/3$ соответствует изотропному трехмерному экситону, $k = 9/8$ — двумерному экситону. Для слоистых кристаллов типа ZnI_2 борковский радиус экситона невелик и по величине близок к ширине пакета I–Me–I, т.е. экситоны в них больше проявляют трехмерный характер [4]. Как будет показано ниже, трехмерный характер экситонов в ZnI_2 подтверждается температурным ходом полуширины экситонной полосы. Полагая $k = 4/3$, находим $E_B = 0,16$ эВ и на основании формулы

$$E_g = E_{ex,n=1} + E_B \quad (2)$$

определяем ширину запрещенной зоны ZnI_2 $E_g = 4,62$ эВ. Так же как в CdI_2 , появление X_2 -полосы в ZnI_2 связано со спин-орбитальным расщеплением валентной зоны. Величина расщепления $\Delta_{LS} = E_{X_2} - E_{X_1} \approx 0,54$ эВ и близка к соответствующей величине в CdI_2 ($\Delta_{LS} = 0,59$ эВ). Эта величина несколько ниже Δ_{LS} для свободного атома I ($\Delta_{LS} = 0,67$ эВ [10]), что, возможно, связано с небольшой примесью $4d$ -состояния Cd в валентной зоне соединения. Предполагая, что широкая C-полоса с максимумом при E_C в двух соединениях соответствует оптическим переходам между центрами верхней валентной зоны и $5s$ -зоной проводимости, находим суммарную ширину разрешенных зон, примыкающих к запрещенному промежутку

$$\Delta E = 2(E_C - E_g), \quad (3)$$

что дает для ZnI_2 $\Delta E = 2,16$ эВ и с учетом непрямых переходов для CdI_2 $\Delta E = 4,02$ эВ. Значительно меньшая величина ΔE в ZnI_2 коррелирует с большей величиной E_g в этом соединении. Уменьшение ΔE в ZnI_2 по сравнению с CdI_2 , по-видимому, связано с «выполаживанием» нижней катионной $4s$ -зоны проводимости. На уменьшение ширины $4s$ -зоны указывает меньший ионный радиус Zn^{2+} (1,31 Å), чем в Cd^{2+} (1,48 Å), при мало отличающемся параметре решетки a двух соединений.

Исходя из способа приготовления тонких пленок $CdI_2:Zn$ и близости кристаллической структуры двух соединений при введении Zn в CdI_2 образуются твердые растворы $Cd_{1-x}Zn_xI_2$ с замещением ионов Cd^{2+} ионами Zn^{2+} в катионной подрешетке. Как видно на рис. 2, введение ионов Zn^{2+} в CdI_2 приводит к кардинальной перестройке краевого поглощения: на длинноволновом краю фундаментальной полосы поглощения CdI_2 появляется сильная экситонная полоса с максимумом

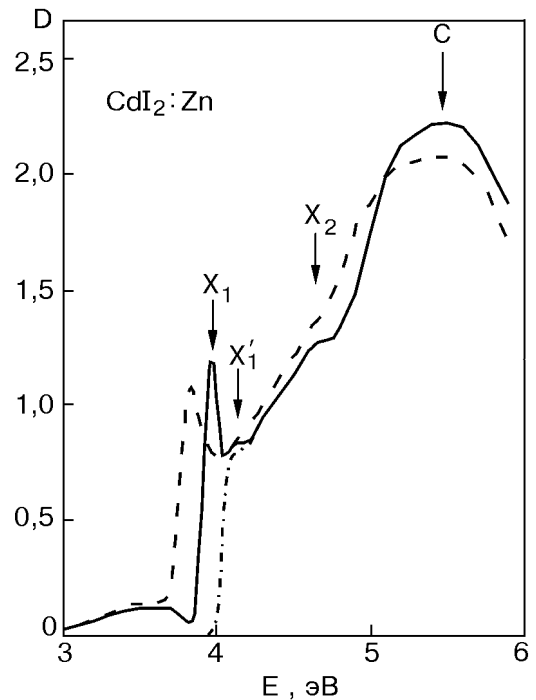


Рис. 2. Спектр поглощения CdI_2 , активированного ионами Zn^{2+} ($x = 0,05$), при 290 К (пунктир) и 90 К (сплошная линия), штрих-пунктирной линией показан край поглощения после отделения экситонной X_1 -полосы.

мом при 3,965 эВ ($x = 0,05$), исчезает пологий хвост, связанный с непрямыми переходами. В исследуемом интервале концентраций ($0,005 < x < 0,1$) новая X_1 -полоса существует вплоть до $x = 0,01$; при $x < 0,01$ сильная полоса исчезает и спектр поглощения образцов приобретает вид, характерный для чистого CdI_2 (рис. 1). X_1 -полоса в $CdI_2:Zn$ сдвинута в длинноволновую область спектра поглощения относительно X_1 -полосы в CdI_2 ($E_m = 4,03$ эВ). С ростом x экситонная X_1 -полоса слабо смещается в сторону высоких энергий по линейному закону:

$$E_{ex}(x) = (3,93 + ax) \text{ эВ}, \quad (4)$$

где $a = (0,5 \pm 0,05)$ эВ. Из (4) следует, что в указанном интервале концентраций новая полоса занимает более низкочастотное положение, чем X_1 -полоса в чистом CdI_2 (4,03 эВ). Сдвиг экситонных полос в спектрах поглощения твердых растворов характерен для многих диэлектриков. Так, в слоистом диэлектрике PbI_2 , где край поглощения соответствует прямым переходам, также наблюдается сдвиг краевой экситонной полосы в сторону коротких волн при замещении ионов Pb^{2+} ионами Cd^{2+} [12], но в отличие от $CdI_2:Zn$

сдвиг экситонной полосы в $\text{PbI}_2:\text{Cd}$ сопровождается ее ослаблением.

По данным [6,10], не прямые оптические переходы в CdI_2 происходят между верхом валентной зоны, расположенным в Γ -точке, и дном зоны проводимости в L -точке зоны Бриллюэна. С другой стороны, наименьший энергетический промежуток, который соответствует прямым переходам ($\approx 3,8$ эВ), расположен также в L -точке. По-видимому, введение ионов Zn^{2+} в CdI_2 приводит к сдвигу дна зоны проводимости в сторону высоких энергий, в связи с чем с ростом концентрации Zn^{2+} край поглощения, обусловленный непрямыми переходами, смещается в высокочастотную область, и при $x \geq 0,01$ энергетический промежуток, соответствующий непрямым переходам, превосходит промежуток для прямых переходов. Следовательно, при $x \geq 0,01$ CdI_2 превращается в прямозонный диэлектрик.

Следует сказать, что в соответствии с расчетом энергетических зон [9,10] прямой переход в L -точке запрещен по правилам отбора для $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ($L_3^+/L_4^+ \rightarrow L_3^+/L_4^+$ -переход, $2H$ -политип, расчет зон с учетом LS-взаимодействия). Пленки $\text{CdI}_2:\text{Zn}$, по-видимому, принадлежат к $4H$ -политипу. Если предположить, что в $4H$ -политипе верх валентной зоны, как и в $2H$ -политипе, формируется в L -точке атомными $5p_z$ -орбиталями I, то запрет на оптический прямой переход в $4H$ - CdI_2 сохраняется. Однако несмотря на запрет по правилам отбора, оптическое поглощение в этой точке происходит по ряду причин. Во-первых, запрет частично снимается за счет колебаний кристаллической решетки. О снятии запрета на оптический переход для примесных центров Ag^+ и Cu^+ в щелочно-галогидных кристаллах, что сказывается на температурном росте силы осциллятора полос, известно давно [19]. Во-вторых, ионы Zn^{2+} из-за их меньшего радиуса приводят к сдвигу ионов I в ближайшем окружении, в связи с чем ионы Cd^{2+} в соседних октаэдрах приобретают нецентральное положение, что также способствует росту силы осциллятора полос [20]. Возможно также, что сдвиг X_1 -полосы, расположенной при 4,03 эВ в спектре чистого CdI_2 , в сторону меньших энергий связан с увеличением межатомного расстояния Cd-I в соседних октаэдрах. Однако проследить за динамикой сдвига X_1 -полосы в интервале концентраций $0,005 < x < 0,01$ затруднительно из-за неизбежного разброса концентрации по толщине пленки.

Так же как в ZnI_2 , с коротковолновой стороны X_1 -полосы в $\text{CdI}_2:\text{Zn}$ наблюдается слабая X'_1 -полоса при 4,12 эВ. Приписывая эту полосу 2s-эк-

ситону, находим на основании (1) энергию связи экситона ($E_B = 0,2$ эВ) и по (2) ширину запрещенной зоны CdI_2 при 5% Zn ($E_g = 4,17$ эВ). Суммарная ширина разрешенных зон, примыкающих к запрещенному промежутку, оцененная по (3), равна 2,62 эВ и заметно меньше величины ΔE в чистом CdI_2 .

Температурная зависимость параметров длинноволновых экситонных полос поглощения в ZnI_2 и $\text{CdI}_2:\text{Zn}$

Под параметрами экситонных полос подразумевается положение их максимума E_m , полуширина Γ и сила осциллятора полосы f . Все три характеристики зависят от температуры. В ионных кристаллах, к которым принадлежат ZnI_2 и CdI_2 , температурные изменения параметров определяются главным образом взаимодействием экситонов с продольными оптическими фононами (ЛО-фононами), и наибольшие температурные изменения параметров происходят при $\hbar\omega_{LO} \leq kT$. Энергия ЛО-фононов в CdI_2 равна 21,7 мэВ, в то время как величина $\hbar\omega_{LO}$ в ZnI_2 неизвестна. Если, однако, предположить, что отношение частот ω_{LO} для кристаллов ZnI_2 и CdI_2 такое же, как отношение частот асимметричных валентных колебаний молекул ($\rho = 1,28$ [21]), то можно найти $\hbar\omega_{LO} = 27,8$ мэВ.

Экситон-фононное взаимодействие приводит к температурному сдвигу X_1 -полос в длинноволновую область спектра по линейному закону:

$$\text{для } \text{ZnI}_2 \quad dE_m/dT = -7,4 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К,}$$

$$\text{для } \text{CdI}_2:\text{Zn} \quad dE_m/dT = -6,2 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К.}$$

По порядку величины такой сдвиг полос характерен для большинства ионных кристаллов. Полученная величина dE_m/dT для $\text{CdI}_2:\text{Zn}$ несколько больше по сравнению $dE_m/dT = -4 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, найденной по сдвигу края поглощения при 4 эВ в пленках CdI_2 [22].

В то же время температурный ход полуширины Γ в двух соединениях нелинеен (рис. 3,а). Анализ температурной зависимости Γ дает дополнительную информацию о размерности экситонов в слоистых кристаллах. В работе [23] теоретически исследована зависимость $\Gamma(T)$ для экситонов различной размерности d ($d = 1, 2, 3$)

$$\Gamma(T) \approx \left[\frac{\pi D^2}{\gamma(d/2)(2\pi B)^{d/2}} \right]^{2/(4-d)}, \quad (5)$$

где $\gamma(d/2)$ – гамма-функция, зависящая от d ; $D^2 = 0,5C^2\hbar\omega_{LO} \text{cth}(\hbar\omega_{LO}/kT)$, $C^2/2$ – энергия релаксации решетки при возбуждении экситона; B – ширина экситонной зоны. При обработке экспериментальной зависимости $\Gamma(T)$ следует учесть форму контура экситонной полосы и вклад в Γ остаточного уширения $\Gamma(0)$ за счет дефектов решетки. Для ZnI_2 при азотной температуре форма полосы, найденная по ее длинноволновому краю, является линейной комбинацией лоренцова и гауссова контуров, но с ростом температуры увеличивается гауссова составляющая. Для $\text{CdI}_2:\text{Zn}$ форма полосы гауссова во всем исследованном температурном интервале. В случае гауссова контура общая полуширина определяется из соотношения

$$\Gamma = [\Gamma^2(0) + \Gamma^2(T)]^{1/2}, \quad (6)$$

где $\Gamma(T)$ подчиняется (5) с неизвестным множителем A , не зависящим от T . Обработка экспериментального хода зависимости Γ от T показала, что наилучшее согласие с формулой (5) достигается при $d = 3$. При этом $\Gamma(T) = A \text{cth}^2(\hbar\omega_{LO}/kT)$ и зависимость $\Gamma(T)$ в координатах Γ^2 от $\text{cth}^4(\hbar\omega_{LO}/kT)$ линейна (рис. 3,б). Обработка этой зависимости методом наименьших квадратов дает

$$\text{в } \text{ZnI}_2 \quad \Gamma_1(0) = (0,214 \pm 0,002) \text{ эВ},$$

$$A_1 = (4,36 \pm 0,07) \cdot 10^{-2} \text{ эВ},$$

$$\text{в } \text{CdI}_2:\text{Zn} \quad \Gamma_2(0) = (0,125 \pm 0,002) \text{ эВ},$$

$$A_2 = (1,9 \pm 0,05) \cdot 10^{-2} \text{ эВ}.$$

Ширина экситонной зоны в этих соединениях неизвестна. Однако если предположить одинаковую энергию релаксации решетки при возбуждении экситона в ZnI_2 и $\text{CdI}_2:\text{Zn}$, то величина A пропорциональна $(\hbar\omega_{LO})^2 B^{-3}$. Используя отношение найденных величин A_1 и A_2 и соответствующие энергии ЛО-фононов, найдено отношение ширин экситонных зон для двух соединений: $B_1/B_2 = 0,89$, т.е. ширина экситонной зоны в ZnI_2 на 10% уже, чем в $\text{CdI}_2:\text{Zn}$. Найденное отношение B_1/B_2 неплохо согласуется с соотношением суммарных ширин электронных зон, примыкающих к запрещенному промежутку, $\Delta E_1/\Delta E_2 = 0,82$, учитывая ошибки в определении величин ΔE и A .

В интервале температур от 90 до 330 К сила осциллятора экситонных полос в ZnI_2 и $\text{CdI}_2:\text{Zn}$

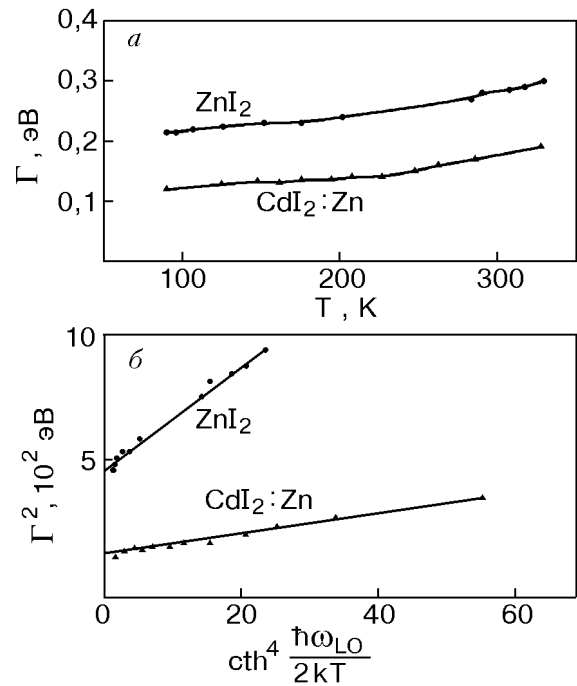


Рис. 3. Температурная зависимость полуширины Γ ZnI_2 и $\text{CdI}_2:\text{Zn}$ (а); температурная зависимость Γ в координатах Γ^2 от $\text{cth}^2(\hbar\omega_{LO}/kT)$ в ZnI_2 и $\text{CdI}_2:\text{Zn}$ (б).

определялась с учетом смешивания гауссова и лоренцова контуров по формуле

$$f = (m\nu/4\pi e^2\hbar^2)\epsilon_{2m} E_m \Gamma [1 - \alpha(1 - (\pi \ln 2)^{-1/2})], \quad (7)$$

здесь ν – объем, приходящийся на одну молекулу в решетке; ϵ_{2m} – мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости в максимуме полосы, $\epsilon_{2m} \equiv \epsilon_2(E_m)$; величина ϵ_{2m} находилась путем расчета оптических констант пленки по методу, изложенному в [18]; α – доля гауссовой составляющей в общем контуре экситонной полосы. Численный анализ показывает, что замена контура Фойгта, представляющего собой свертку лоренцова контура по гауссовому распределению, смешанным контуром дает при тех же параметрах ошибку в определении величины f , не превышающую 1%. Обнаружено, что величина $f(T)$, вычисленная по (7), в ZnI_2 уменьшается с ростом T , напротив, в $\text{CdI}_2:\text{Zn}$ наблюдается заметный температурный рост этой величины.

Уменьшение $f(T)$ с ростом T служит признаком температурного поведения бесфононной полосы. При отсутствии заметной дисперсии частоты ω_{LO} сила осциллятора бесфононной полосы умень-

шается за счет фактора Дебая–Валлера по закону [24]

$$f(T) = f_0 \exp[-g_0(2n_{\text{ph}} + 1)], \quad (8)$$

где n_{ph} — функция распределения ЛО-фононов; $n_{\text{ph}} = [\exp(\hbar\omega_{LO}/k_B T) - 1]^{-1}$, величина g_0 определяет фактор Дебая–Валлера при 0 К. Обработка зависимости $\ln f(T)$ от $2n_{\text{ph}} + 1$ методом наименьших квадратов (рис. 4,а) дает $f_0 = 0,22 \pm 0,003$ и $g_0 = 0,17 \pm 0,01$.

В $\text{CdI}_2:\text{Zn}$ сила осциллятора увеличивается с ростом T от 0,038 при 90 К до 0,046 при 330 К по линейному закону (рис. 4,б). Температурный рост f экситонной полосы в $\text{CdI}_2:\text{Zn}$ является признаком частичного запрета на оптический прямой переход между краями валентной зоны и зоной проводимости, к которому примыкает экситонная полоса, так как для экситонов типа Ванье–Мотта сила осциллятора экситонной полосы пропорциональна квадрату матричного элемента оператора импульса $|P_{cv}(\mathbf{k}_0)|^2$, построенного на волновых функциях зоны проводимости и валентной зоны в заданной точке зоны Бриллюэна. Запрет снимается за счет экситон-фононного взаимодействия, возрастающего с ростом T . Этот результат согласуется с выводом работ [6,10], по которому минимальный запрещенный промежу-

ток для прямых переходов расположен в L -точке зоны Бриллюэна, где оптический переход при поляризации $\epsilon_0 \perp \mathbf{c}$ запрещен по правилам отбора. На частичный запрет переходов в $\text{CdI}_2:\text{Zn}$ указывает также сила осциллятора экситонной полосы, которая при 90 К существенно меньше (в 5 раз) по сравнению с ZnI_2 , где при той же температуре $f = 0,182$.

Заключение

Таким образом, на основании исследования спектров поглощения тонких пленок ZnI_2 установлено, что экситонная полоса в этом соединении примыкает к краю прямых междузонных разрешенных переходов, т.е. в отличие от CdI_2 соединение ZnI_2 является прямозонным диэлектриком. Температурные исследования параметров экситонной полосы свидетельствуют о трехмерном характере экситонов в этом соединении. Установлено также, что введение в кристаллическую решетку CdI_2 ионов Zn^{2+} превращает это соединение в прямозонный диэлектрик, о чем свидетельствует появление сильной и узкой экситонной полосы поглощения CdI_2 . Экситонная полоса в $\text{CdI}_2:\text{Zn}$ примыкает к краю прямых междузонных переходов в L -точке зоны Бриллюэна, где оптический переход запрещен. Запрет снимается за счет экситон-фононного взаимодействия и искажения кристаллической решетки CdI_2 в ближайшем окружении примесных ионов Zn^{2+} .

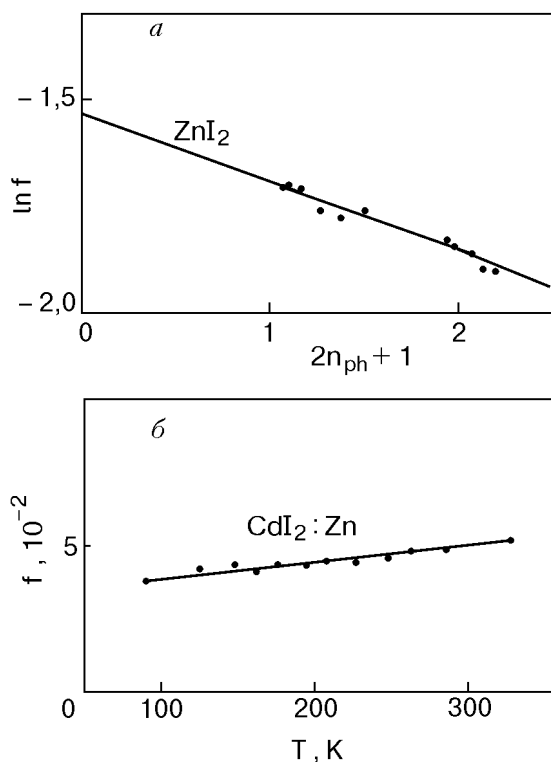


Рис. 4. Температурная зависимость силы осциллятора: в ZnI_2 в координатах $\ln f(T)$ от $2n_{\text{ph}} + 1$ (а); в $\text{CdI}_2:\text{Zn}$ (б).

1. G. C. Trigunayat and G. K. Chadha, *Phys. Status Solidi* **A4**, 9 (1971).
2. Landolt-Bornstein, Tabellen 4 Teil, Kristalle (1955).
3. З. Г. Пинскер, Л. И. Татарина, В. А. Новикова, *Журн. физ. химии* **20**, 1401 (1946).
4. M. R. Tubbs, *Phys. Status Solidi* **49**, 11 (1972); **67**, 4 (1975).
5. Y. Takemura, T. Komatsu, and Y. Kaifu, *Phys. Status Solidi* **72**, 87 (1975).
6. I. Pollini, J. Thomas, R. Coehoorn, and C. Haas, *Phys. Rev.* **B8**, 5747 (1986).
7. H. Nacagawa, T. Jamada, H. Matsumoto, and T. Hayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 1185 (1987).
8. J. V. Mc. Canny, R. H. Williams, R. B. Murray, and P. C. Kemeny, *J. Phys.* **C10**, 4255 (1977).
9. J. Robertson, *J. Phys.* **C12**, 4753 (1979).
10. R. Coehoorn, G. A. Sawatsky, C. Haas, and R. A. de Groot, *Phys. Rev.* **B33**, 6739 (1985).
11. Я. О. Довгий, И. В. Китык, *Укр. физ. журн.* **29**, 884 (1984).
12. А. И. Рыбалка, В. К. Милославский, Л. А. Агеев, В. Б. Блоха, *ФТТ* **17**, 2180 (1975).

13. T. Goto and M. Ueta, *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 1512 (1970).
14. M. R. Tubbs, *Phys. Status Solidi* **28**, K135 (1968).
15. В. К. Милославский, А. И. Рыбалка, В. М. Шмандий, *Опт. и спектр.* **48**, 619 (1980).
16. А. И. Рыбалка, В. К. Милославский, *Опт. и спектр.* **41**, 252 (1976).
17. D. K. Wright and M. R. Tubbs, *Phys. Status Solidi* **37**, 551 (1970).
18. В. К. Милославский, О. Н. Юнакова, Сунь Цзя-Линь, *Опт. и спектр.* **78**, 436 (1995).
19. K. Fussaenger, K. Martienssen, and H. Bilz, *Phys. Status Solidi* **12**, 889 (1965).
20. S. A. Рауне, *Phys. Rev.* **B36**, 6125 (1987).
21. Молекулярные постоянные неорганических соединений, *Справочник под ред. К. С. Краснова*, Химия, Лен. отд., Ленинград (1979).
22. A. D. Brothers and J. T. Pajor, *Phys. Rev.* **B14**, 4570 (1976).
23. M. Schreiber and Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 1528 (1982).
24. А. С. Давыдов, *Теория твердого тела*, Наука, Москва (1976).

Excitons in layered dielectrics ZnI_2 and $\text{CdI}_2:\text{Zn}$

O. N. Yunakova, V. K. Miloslavsky,
and E. N. Kovalenko

The fundamental electron absorption spectra in the layered compounds ZnI_2 and CdI_2 , doped with Zn were investigated in a spectral interval 3–5,9 eV. The thin textured films deposited on quartz substrates were used as samples. It is found that ZnI_2 , unlike CdI_2 , belongs to direct gap dielectrics in spite of the crystal structure similarity of both compounds. The introduction of the Zn atoms into the cation sublattice of CdI_2 with $x \geq 1\%$ causes the absorption associated with indirect transitions to disappear and a strong excitons band to appear at the fundamental absorption band edge. The parameters of excitons bands (spectral position, halfwidth Γ and oscillator strength f) were measured in a temperature interval 80–330 K. The temperature dependence of Γ in both compounds is found to be typical of 3D-excitons. In ZnI_2 the f value decreases with increasing T for Debye–Waller factor but in $\text{CdI}_2:\text{Zn}$ it increases. The latter result suggests that the optical direct transition at the interband absorption edge in CdI_2 partially allowed because of exciton-phonon interaction is forbidden.