

Член-корреспондент АН СССР Е. Ф. ГРОСС и Н. А. КАРРЫЕВ

ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА КРИСТАЛЛОМ ЗАКИСИ МЕДИ В ИНФРАКРАСНОЙ И ВИДИМОЙ ЧАСТИ СПЕКТРА

Знание энергетического спектра электронов в кристаллической решетке имеет, как известно, большое значение. Ширина запретной зоны в кристалле, а также дискретные локальные уровни электронов, вызванные дефектами кристаллической структуры, и их расположение между основной и свободной зонами в значительной мере определяют свойства полупроводников и изоляторов. Оптические явления, как, например, поглощение света или люминесценция, в основном определяются энергетическими уровнями электронов в кристалле. Для изучения расположения электронных уровней в кристаллах естественно поэтому воспользоваться оптическими явлениями и прежде всего поглощением света.

Нами было предпринято систематическое исследование спектров поглощения кристаллов и, в особенности, кристаллов, обладающих полупроводниковыми свойствами. При выборе объекта исследования мы остановились в первую очередь на кристалле закиси меди, так как электрические свойства этого полупроводника тщательно изучены.

Поглощение света в Cu_2O изучены мало. Видимая область спектра была исследована А. В. и А. Ф. Иоффе⁽¹⁾, М. Пигаревым и С. Голубом⁽²⁾ и Мёнхом⁽³⁾. В последнее время в мало распространенных журналах опубликованы еще две работы по поглощению света в закиси меди⁽⁴⁾. Из этих исследований известно, что кристалл Cu_2O обладает очень сильным поглощением в коротковолновой части спектра, которое принято относить к основному поглощению самой решетки Cu_2O , с резким спаданием поглощения около λ 6300 Å.

На основании обстоятельных количественных исследований внутреннего фотоэффекта в закиси меди у длинноволнового края поглощения решетки Cu_2O (около λ 6300 Å) В. П. Жузе и С. М. Рывкин⁽⁵⁾ пришли к выводу о примесном механизме фотопроводимости Cu_2O . В этом механизме существенную роль играют локальные уровни около верхней зоны (уровни прилипания) и акцепторные уровни кислорода (см. рис. 2 в работе⁽⁵⁾).

В зависимости от расположения электронных уровней в кристалле поглощение света может наблюдаться в различных спектральных областях. В кристалле Cu_2O на основании исследований фотопроводимости следует ожидать, что поглощение света будет связано с электронными переходами, схематически показанными на рис. 1. Разности энергий между уровнями при электронных переходах типа *a* или *b* относительно больше, чем при переходах типа *c* или *d*. Энергии переходов *c* и *d* малы, и поэтому связанное с ними поглощение света можно ожидать в длинноволновой (инфракрасной) части спектра.

Поглощение же света, связанное с переходами типа *a* и *b*, должно наблюдаться вблизи от границы основной полосы поглощения (для Cu_2O около 6300 \AA), с длинноволновой ее стороны. Мы предприняли поэтому поиски поглощения света в кристалле закиси меди в инфракрасной части спектра, а также около основной полосы, охватывая при этом весь интервал длин волн от 14μ до 6300 \AA и далее в коротковолновую часть спектра.

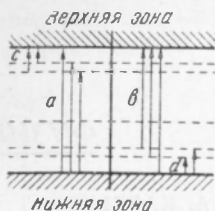


Рис. 1. Схема электронных уровней в Cu_2O

образцы закиси меди электролитическим осаждением по методу, описанному Штареком⁽⁶⁾. Поглощение света измерялось на пластинках Cu_2O различной толщины, от нескольких десятков до нескольких сотен микрон. Были получены следующие результаты. В области от 7 до 14μ мы обнаружили две хорошо выраженные широкие полосы поглощения с максимумами, расположенными при $8,9 \mu$ ($0,138 \text{ эв}$) и при $12,6 \mu$ ($0,098 \text{ эв}$). Вид кривой поглощения в этой области представлен на рис. 2. Обращает на себя внимание большая ширина полос поглощения. Ширину полосы при $8,9 \mu$ можно оценить в $0,9 \mu$ ($0,014 \text{ эв}$) и полосу при $12,6 \mu$ — в $2,6 \mu$ ($0,020 \text{ эв}$). Оценка коэффициентов поглощения для максимумов при $8,9$

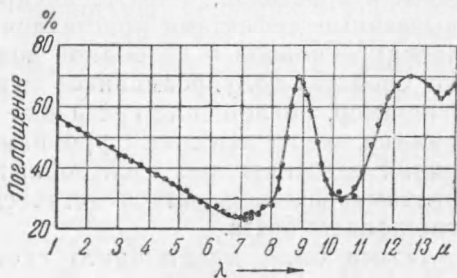


Рис. 2. Инфракрасные полосы поглощения Cu_2O

и $12,6 \mu$ дает величину порядка 100 см^{-1} . При понижении температуры до -100° полосы поглощения смещаются в коротковолновую сторону, и их максимумы наблюдаются на новых местах: при $8,7$ и $12,4 \mu$, соответственно. Ширина полос при этом заметно не меняется.

II. Исследования поглощения в видимой области спектра. Изучение поглощения около края основного поглощения решетки Cu_2O (6300 \AA) производилось нами с помощью трехпризмного спектрографа фирмы Цейсс с камерой $F = 840 \text{ мм}$. Дисперсия прибора в области 6300 \AA составляла около 25 \AA/мм . Большая дисперсия дала нам возможность наблюдать край собственного поглощения кристалла Cu_2O в увеличенном масштабе. Благодаря этому нам удалось заметить явления, ускользающие при наблюдениях с приборами малой дисперсии.

Было обнаружено, что край собственного поглощения имеет сложное строение. Поглощение света около края не возрастает непрерывно с уменьшением длины волны, а имеет ступенчатый характер. Наблюдаются две резкие границы, где кривая поглощения претерпевает излом. Эти границы при 20° расположены: 1) у 6371 \AA ($1,936 \text{ эв}$) и 2) у 6284 \AA ($1,963 \text{ эв}$) так, что ширина первой ступеньки составляет

* За любезное предоставление возможности провести проверочные измерения на спектрофотометре системы Бекмана авторы выражают свою признательность акад. А. А. Лебеву.

около 87 \AA ($0,027 \text{ эв}$). Перед первой ступенькой с длинноволновой ее стороны можно заметить область более слабого поглощения, которая также имеет вид ступеньки. Поглощение света около этих резких границ и между ними относительно невелико. Коэффициент поглощения здесь порядка 100 см^{-1} . Третья размытая граница расположена в области, где начинается сильное поглощение, и лежит около 6040 \AA ($2,042 \text{ эв}$). Таким образом, ширина второй ступеньки составляет около 244 \AA ($0,079 \text{ эв}$). Все эти явления отчетливо видны на рис. 3, где представлена микрофотограмма спектра поглощения у края основной полосы.

При низких температурах наблюдаются следующие явления:

а) При охлаждении кристалла Cu_2O до температуры приблизительно -100° спектр поглощения смещается в коротковолновую сторону и резкие границы (изломы) поглощения перемещаются к положениям при:

1) 6246 \AA ($1,975 \text{ эв}$) и 2) 6160 \AA ($2,001 \text{ эв}$). При -200° границы (изломы) поглощения рас-

положены при: 1) 6164 \AA ($2,001 \text{ эв}$) и 2) 6092 \AA ($2,025 \text{ эв}$). Расстояние между 1-й и 2-й границами почти не меняется с температурой. Коэффициент поглощения сильно зависит от температуры и уменьшается по мере охлаждения кристалла.

б) При понижении температуры третья, размытая граница сильного поглощения также отодвигается в коротковолновую часть спектра и постепенно открывается серия отдельных линий поглощения, которые при -200° делаются очень узкими. Нам удалось заметить 6 последовательно сближающихся линий. Кроме того, на сплошном фоне первой ступеньки появляется одна чрезвычайно тонкая линия, ширина которой не превышает ширины узких линий в атомных спектрах. Наблюдаемые 7 линий при -200° расположены в спектре при длинах волн в ангстремах: 1) $6125,3$; 2) $5792,7$; 3) $5756,6$; 4) $5743,8$; 5) $5738,1$; 6) $5734,1$; 7) $5731,7$. Вся серия этих линий сходится к границе сплошного спектра (граница серий) при $\lambda 5727,4 \text{ \AA}$.

Разности частот линий $\Delta\nu_k$ в см^{-1} относительно границы серии удовлетворяют соотношению

$$\Delta\nu_k = \frac{B}{k^2}, \quad k = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7,$$

где B — некоторая постоянная, равная 785 см^{-1} . Таким образом, наблюдаемая система линий удовлетворяет сериальным законам водородоподобного атома. На основании этого мы считаем, что линии в спектре поглощения Cu_2O принадлежат экситону, и всю серию этих линий рассматриваем как оптический спектр экситона.

Обсуждение результатов

Инфракрасное поглощение. Положение инфракрасных полос поглощения, их ширина и порядок величины коэффициента поглощения позволяют предположить, что эти полосы вызваны электронными

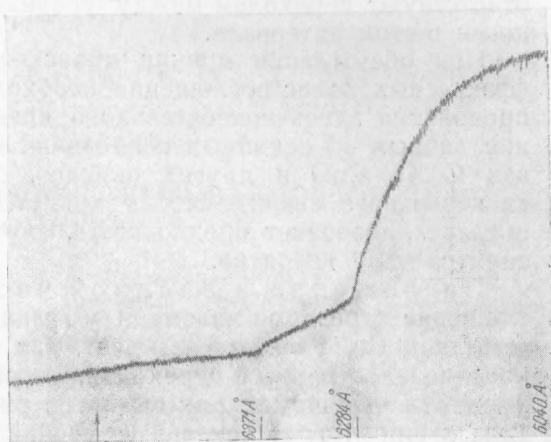


Рис. 3. Микрофотограмма края поглощения решетки Cu_2O

переходами, связанными с локальными примесными уровнями электронов в решетке Cu_2O , как это схематически показано на рис. 1 (переходы типа *c* или *d*).

Из данных ряда авторов для температурной зависимости электропроводности различных образцов Cu_2O можно вывести заключение о существовании локальных электронных уровней с энергиями в пределах от 0,08 до 0,15 эв. Наблюдаемые нами инфракрасные полосы соответствуют переходам между уровнями с разностями энергий, лежащими в этом интервале.

При обсуждении причин происхождения наблюдаемых нами инфракрасных полос поглощения необходимо считаться с возможностью проявления здесь колебательного спектра ионов. Однако рассмотренные данные об основных колебаниях ионов и их обертонах в решетках Cu_2O , CuO и других окислов, следы которых по результатам спектрального анализа могли присутствовать в использованных нами образцах, позволяет предполагать, что такое толкование инфракрасного спектра мало вероятно.

Поглощение в видимой части спектра. Ступенчатое поглощение с резкими изломами у границы основного поглощения света решеткой Cu_2O также указывает, как нам представляется, на существование электронных переходов, связанных с какими-то локальными уровнями в решетке. Как видно из рис. 1, переходы эти могут быть типа *a* или *b*, т. е. локальные уровни могут быть расположены или около верхней или около нижней зоны. Для выяснения этого вопроса нужны дальнейшие исследования. Не исключена также возможность, что ступеньки в поглощении появляются в результате взаимодействия электронов с колебаниями ионов в решетке.

Авторы приносят глубокую благодарность акад. А. Ф. Иоффе за интерес к их работе и ценные дискуссии ее результатов. Авторы выражают также сердечную благодарность В. П. Жузе за дружескую помощь, содействие в работе и ценные советы.

Ленинградский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
13 III 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Иоффе и А. Ф. Иоффе, ЖЭТФ, 6, 737 (1936). ² М. Пигарев и С. Голуб, Sow. Phys., 6, 603 (1934). ³ G. Mönch, Zs. f. Phys., 78, 728 (1932). ⁴ G. Blankenburg u. K. Kassel, Forschungen und Fortschritte, 26, 33 (1950); М. Hayashi and K. Katsuki, Phys. Abstr. (A), 54, 199 (1951). ⁵ В. П. Жузе и С. М. Рывкин, ЖЭТФ, 20, 152 (1950). ⁶ Stareck, U. S. Pat., 2084424 (1937).