

ФИЗИКА

Член-корреспондент АН СССР Е. Ф. ГРОСС и Б. П. ЗАХАРЧЕНЯ

ЭКСИТОНЫ В КРИСТАЛЛЕ ЗАКИСИ МЕДИ

В предыдущих сообщениях (1, 2) были описаны явления, обнаруженные при поглощении света в кристалле закиси меди около границы основной полосы поглощения, расположенной при комнатной температуре около λ 6300 Å. При температуре жидкого азота ($t = -196^\circ$) была обнаружена серия сходящихся узких линий, частоты которых ν_k удовлетворяли сериальным законам водородоподобного атома*:

$$\nu_k = A_1 - \frac{B_1}{k^2} = 17460 - \frac{785}{k^2}, \quad k = 1, 2, 3, \dots$$

Численные значения постоянных A_1 и B_1 выражены в см^{-1} .

Это явление объяснялось образованием экситонов в кристалле Cu_2O , и водородоподобная серия узких линий рассматривалась как оптический спектр экситона (3). Малая ширина линий спектра показывает, что в кристалле Cu_2O образуются «свободные, неполяризуемые» экситоны.

В настоящей работе мы описываем явления, обнаруженные нами при более глубоком изучении поглощения света в закиси меди.

Как было уже отмечено в предыдущей работе (2), за границей серии узких линий наблюдалось следующее явление. Сильное сплошное поглощение, начинающееся сразу же за серией линий, постепенно немного ослабевает при продвижении в коротковолновую часть и достигает некоторого широкого максимума, расположенного при -200° приблизительно около λ 5500 Å. На рис. 1 приведена микрофотограмма со спектра поглощения в этой области (2), полученного в предыдущей работе при большой экспозиции. Провал интенсивности ясно виден на кривой поглощения.

Сплошной спектр поглощения за границей серии соответствует переходу электрона в свободную зону при фотодиссоциации экситона. Поэтому существование минимума на кривой поглощения сплошного спектра в области около 2,25 эв указывало на какую-то неоднородную**структуру свободной (или заполненной) зоны в кристалле закиси меди. Попытки изучить это явление более детально окончились неудачей из-за очень сильного поглощения света в данной области.

В настоящей работе мы предприняли новые исследования этого явления.

Все предыдущие исследования были выполнены со сравнительно толстыми пластинками закиси меди. Так как поглощение света в Cu_2O в области около λ 5500 Å, где наблюдается интересующий нас минимум на кривой поглощения, очень велико, то для того, чтобы проникнуть глубже

* Отступление от водородоподобности наблюдалось лишь для первого члена серии — очень слабой узкой линии.

** На возможность появления структуры в зоне на фоне сплошного поглощения, зависящей от поля решетки, указывают в своей книге Мотт и Герни (6).

в существо явления, необходимо было уменьшить поглощение в исследуемых образцах Cu_2O , т. е. получить их возможно более тонкими. Осторожной полировкой удавалось довести пластинки закиси меди до толщины около 20 μ .

В спектре поглощения тонких пластинок Cu_2O при температуре -196° были обнаружены новые интересные явления.

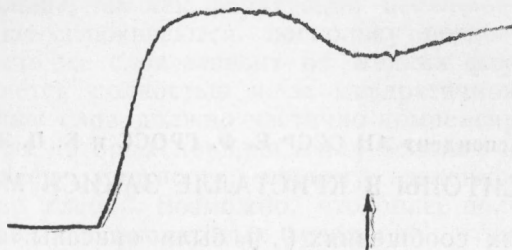


Рис. 1. Микрофотограмма минимума на кривой интенсивности сплошного спектра за границей первой серии

Поглощение света в линиях водородоподобной серии, обнаруженной ранее (2), очень сильно ослабевает, вследствие чего эти линии наблюдаются гораздо более тонкими и слабыми в спектре. Минимум поглощения в сплошном спектре за границей серии становится более заметным.

Таблица 1
Положение линий второй серии в спектре поглощения Cu_2O

Порядков. № линии K	Длины волн λ_k в Å	Энергия в эв	Частоты ν_k в см^{-1}	$\Delta\nu_k$ в см^{-1}	
				набл.	выч.
1	—	—	—	—	1246
2	5496	2,255	18195	312	311
3	5444	2,277	18369	138	138
4	5426	2,284	18429	78	77
5	5419	2,287	18454	53	50
·	·	·	·	·	·
·	·	·	·	·	·
·	·	·	·	·	·
∞	5404	2,294	18507	0	0

За минимумом поглощения появляется новая серия узких линий, сходящихся в коротковолновую сторону к границе, за которой наблюдается сплошное поглощение. Нам удалось наблюдать на спектрограмме 4 линии второй серии. Первые члены серии хорошо наблюдаются и визуальнo. Поглощение света в линиях второй серии значительно больше, чем в линиях первой серии, и они наблюдаются более широкими и сильными. Оказалось, что частоты ν_k этих четырех линий также удов-

летворяют серийной закономерности водородоподобного атома.

$$\nu_k = A_2 - \frac{B_2}{k^2} = 18507 - \frac{1246}{k^2} \quad k = 2, 3, \dots \quad (1)$$

Численные значения постоянных A_2 и B_2 выражены в см^{-1} . На рис. 2а (см. вклейку) приведен участок спектра, на котором одновременно видны начальные спектры как первой, так и второй серии. На рис. 2б и 2в представлены первая и вторая серии в увеличенном виде. На рис. 3 представлена микрофотограмма со спектра рис. 2а.

В табл. 1 приведены частоты ν_k наблюдаемых нами линий второй серии, а также разности $\Delta\nu_k$ между частотами ν_∞ границы серии и частоты ν_k наблюдаемых линий серии:

$$\Delta\nu_k = \nu_\infty - \nu_k = A_2 - \nu_k = 18507 - \nu_k.$$

Разности $\Delta\nu_k$, полученные из эксперимента, сопоставлены в табл. 1 со значениями $\Delta\nu_k$, вычисленными из соотношения (1):

$$\Delta\nu_k = \frac{B_2}{k^2} = \frac{1246}{k^2}, \quad k = 2, 3, 4, 5.$$

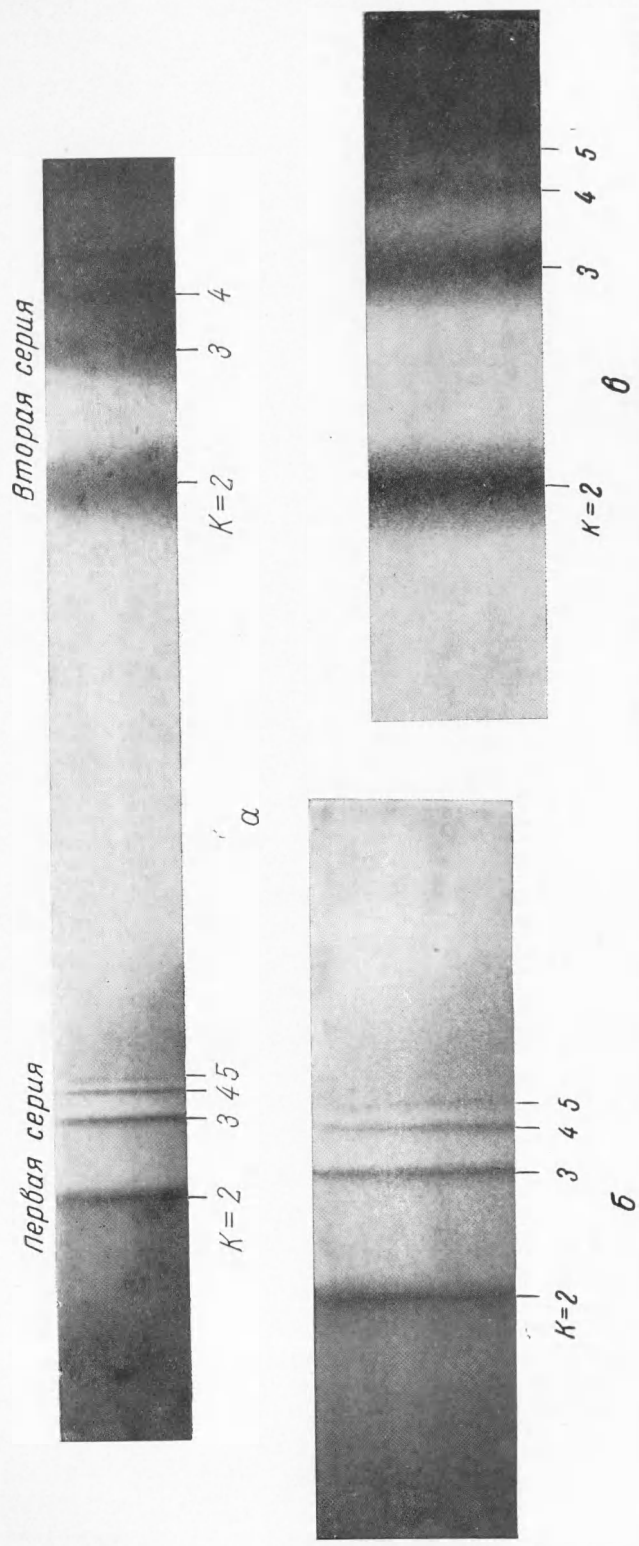


Рис. 2. *a* — спектрограмма участка спектра с первой и второй сериями экситонов; *б* — первая экситонная серия в увеличенном виде; *в* — вторая экситонная серия в увеличенном виде

Как видно из табл. 1, частоты второй серии очень хорошо удовлетворяют сериальной закономерности водородоподобного атома. Мы не могли обнаружить ни визуально, ни на спектрограммах первого члена второй серии ($k = 1$).

Обсуждение результатов

Как видно из микрофотограммы на рис. 3, кроме двух серий линий, наблюдается провал интенсивности в сплошном спектре за границей первой серии. В тонких пластинках этот провал делается более

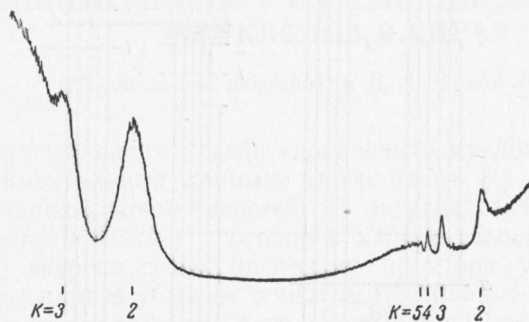


Рис. 3. Микрофотограмма первой и второй серий экситонов

заметным, чем в толстых пластинках, исследованных ранее. Он, по-видимому, указывает на существование двух близких друг к другу или даже частично налагающихся, свободных (или заполненных) зон.

Вторая водородоподобная серия в закиси меди, как нам представляется, вызывается, так же как и первая серия, экситонами в кристаллической решетке Cu_2O . Граница второй серии смещена относительно границы первой серии в сторону больших частот на величину $\delta = 0,131$ эв. Так как разности оптических частот в спектре определяют только разности в энергиях между какими-то уровнями в кристаллической решетке, то из формальных соображений возможны две схемы электронных переходов, вызывающих появление двух серий экситонного поглощения Cu_2O (см. рис. 4а и б).

Одна из возможных схем связывает возникновение двух экситонов с существованием двух нижних уровней m и n в кристаллической решетке, другая — с существованием двух отдельных свободных зон.

Теория поглощения света в молекулярных кристаллах А. С. Давыдова⁽⁴⁾ показывает, что в кристаллической решетке, содержащей несколько молекул в элементарной ячейке, под влиянием света могут возбуждаться несколько различных типов экситонов из-за расщепления электронных уровней, вследствие взаимодействия молекул. Число возможных экситонов, по А. С. Давыдову⁽⁴⁾, равно числу молекул в элементарной ячейке; элементарная ячейка решетки Cu_2O содержит 6 ионов (2 молекулы). Таким образом, если здесь приложима теория Давыдова, в закиси меди можно ожидать существования не менее двух зон экситонных уровней.

Обращает на себя внимание, что разность частот границ первой и второй экситонных серий $\delta = 0,131$ эв в пределах ошибок измерений совпадает с энергией полосы инфракрасного поглощения в Cu_2O , наблюдаемой в предыдущей работе⁽¹⁾, равной 0,138 эв. Возможно, что эта полоса связана переходами электронов между двумя уровнями, вызывающими появление двух экситонных серий.

Согласно теории И. М. Дыкмана и С. И. Пекара⁽⁵⁾, для постоянной B_2 в соотношении (1) для серии второго экситона имеет место выражение:

$$B_2 = R' = \frac{R(\mu/m)}{n^4}, \quad (2)$$

где R — постоянная Ридберга; n — показатель преломления; m — масса электрона в вакууме; μ определяется соотношением $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2}$; μ_1 и

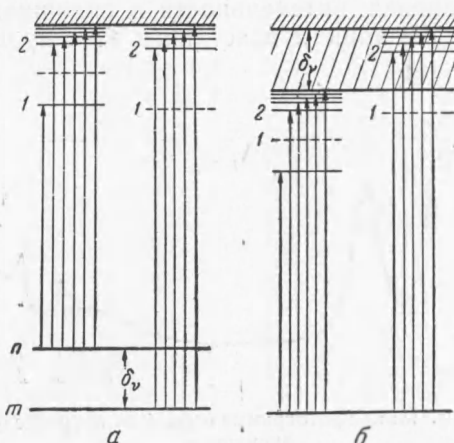


Рис. 4. Возможные схемы возникновения экситонов

μ_2 — эффективные массы электрона и дырки. Подставляя $R' = B_2 = 1246 \text{ см}^{-1}$, $R = 109678 \text{ см}^{-1}$, $n = 3,2$ ⁽⁷⁾, получаем из соотношения (2) $\mu/m = 1,2$, тогда как для первого экситона получалось⁽²⁾ значение $\mu/m = 0,5$. Отсюда следует, что эффективные массы для первого и второго экситонов несколько различны, что естественно ожидать, если оба экситона связаны с различными зонами.

Указывая здесь возможные схемы возникновения различных экситонов в кристалле закиси меди, мы предполагаем вернуться к их обсуждению.

Ленинградский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
21 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Ф. Гросс, Н. А. Каррыев, ДАН, 84, № 2, 261 (1952). ² Е. Ф. Гросс, Н. А. Каррыев, ДАН, 84, № 3, 471 (1952). ³ Я. И. Френкель, ЖЭТФ, 6, 647 (1936). ⁴ А. С. Давыдов, Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, Киев, 1951. ⁵ И. М. Дыкман, С. И. Пекар, ДАН, 83, № 6 (1952). ⁶ Н. Мотт, Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, М., 1950, стр. 108. ⁷ А. В. Иоффе, А. Ф. Иоффе, ЖЭТФ, 6, 737 (1936).