

Спектр поглощения тонких пленок KPb_2Cl_5

О.Н. Юнакова¹, В.К. Милославский¹, Е.Н. Коваленко², В.В. Коваленко¹

¹Харьковский национальный университет, пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61022, Украина

E-mail: Vladimir.K.Miloslavsky@univer.kharkov.ua
yunakova@inbox.ru

²Харьковский национальный университет радиозлектроники, пр. Ленина, 14, г. Харьков, 61166, Украина

E-mail: kovalenko.elena@bk.ru

Статья поступила в редакцию 20 февраля 2015 г., после переработки 25 марта 2015 г., опубликована онлайн 23 июня 2015 г.

Исследован спектр поглощения тонких пленок KPb_2Cl_5 в области спектра 2–6 эВ и температурном интервале 90–520 К. Установлено, что низкочастотные экситонные состояния локализованы в подрешетке соединения, содержащей ионы Pb^{2+} , относятся к экситонам промежуточной связи и носят двумерный характер.

Досліджено спектр поглинання тонких плівок KPb_2Cl_5 в області спектру 2–6 еВ і температурному інтервалі 90–520 К. Установлено, що низькочастотні екситонні стани локалізовані в підґратці сполуки, яка містить іони Pb^{2+} , відносяться до екситонів проміжного зв'язку та мають двовимірний характер.

PACS: **78.20.-e** Оптические свойства массивных материалов и тонких пленок;

78.40.-q Спектры поглощения и отражения: видимые и ультрафиолетовые.

Ключевые слова: тонкие пленки, спектры поглощения, экситоны.

Кристаллы KPb_2Cl_5 кристаллизуются в моноклинную структуру типа $\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Cl}_5$ (пространственная группа $P2_1/c$) с параметрами решетки $a = 8,854 \text{ \AA}$, $b = 7,927 \text{ \AA}$, $c = 12,485 \text{ \AA}$, $\gamma = 90,05^\circ$, $z = 4$ [1,2]. Интерес к исследованию кристаллов KPb_2Cl_5 вызван возможностью использования их в качестве матрицы для легирования редкоземельными ионами при создании активных лазерных сред. Большинство работ посвящены исследованию спектров возбуждения люминесценции, фотолюминесценции кристаллов KPb_2Cl_5 , легированных редкоземельными ионами [3–7]. В то же время спектр самого соединения изучен недостаточно.

Спектр отражения монокристаллов KPb_2Cl_5 исследовался в работах [6–8], спектр поглощения измерялся только в области края собственной полосы поглощения. Тонкие пленки позволяют измерить спектр поглощения в широком спектральном интервале. Исследование спектра поглощения KPb_2Cl_5 представляет интерес для изучения экситонных возбуждений в многокомпонентном соединении.

В настоящей работе исследуется спектр поглощения тонких пленок KPb_2Cl_5 в спектральном интервале 2–6 эВ и интервале температур 90–520 К.

Эксперимент

Тонкие пленки KPb_2Cl_5 приготавливали путем испарения расплава смеси чистых порошков KCl и PbCl_2 стехиометрического молярного состава на нагретые до 383 К кварцевые подложки с последующим их отжигом в течение двух часов при той же температуре. Такой метод применялся ранее для получения тонких пленок CsPbCl_3 , MPbI_3 и M_4PbI_6 ($M = \text{Cs}, \text{Rb}$) [9–11] и основан на том, что температура плавления тройных соединений, как правило, существенно ниже температур плавления исходных бинарных соединений. Температура плавления KPb_2Cl_5 $T_{\text{melt}} = 410 \text{ }^\circ\text{C}$ [12] заметно ниже температур плавления исходных компонентов ($T_{\text{melt}} = 501 \text{ }^\circ\text{C}$ для PbCl_2 и $T_{\text{melt}} = 770 \text{ }^\circ\text{C}$ для KCl [13]).

Фазовый состав пленок контролировался по спектрам поглощения, измеренным при $T = 90 \text{ K}$. Такой контроль возможен благодаря различию спектрального положения длинноволновых экситонных полос в KPb_2Cl_5 (4,465 эВ), PbCl_2 (4,66 эВ) и KCl (7,76 эВ).

Для измерения спектров поглощения использовались пленки толщиной 100–120 нм, для определения дисперсии показателя преломления — толщиной 350–400 нм. Спектры поглощения измерялись в спектральном интервале 2–6 эВ при $T = 90$ и 290 К на спектрофотомет-

ре СФ-46. В более узком спектральном интервале 3,5–4,9 эВ, в области длинноволновой экситонной полосы, спектр поглощения измерялся в широком температурном интервале 90–520 К.

Дисперсия показателя преломления $n(\lambda)$ в тонких пленках KPb_2Cl_5 в области прозрачности определялась интерференционным методом [14].

Параметры длинноволновых полос A_1 и A_2 (положение E_m , полуширина Γ и $\varepsilon_{2m} = \varepsilon_2(E_m)$ — значение мнимой части диэлектрической проницаемости в максимуме полосы) определялись по методике [15], путем аппроксимации полос двухосцилляторным симметричным контуром, представляющим собой линейную комбинацию лоренцева и гауссова контуров. Параметры экситонных полос (E_m , Γ и ε_{2m}) подбирались такими, чтобы на длинноволновом склоне полосы расчетный и экспериментальный контуры согласовывались наилучшим образом.

Спектр поглощения тонких пленок KPb_2Cl_5

В спектре поглощения тонкой пленки KPb_2Cl_5 ($T = 90$ К) наблюдаются длинноволновые полосы A_1 при 4,465 эВ и A_2 при 4,63 эВ и более коротковолновая полоса C при 5,76 эВ (рис. 1). С ростом температуры полосы A и C сдвигаются в длинноволновую область спектра, уширяются и ослабляются за счет экситон-фононного взаимодействия, что свидетельствует об их экситонном происхождении.

После отделения полос A_1 и A_2 симметричным двухосцилляторным контуром по точке перегиба края собственной полосы поглощения было определено значение ширины запрещенной зоны для полосы A_2 $E_{g2} = 4,843$ эВ и энергия связи экситона $R_{\text{ex}} = E_{g2} - E_{A2} = 0,215$ эВ. Считая энергии связи экситонов A_1 и A_2 равными, опре-

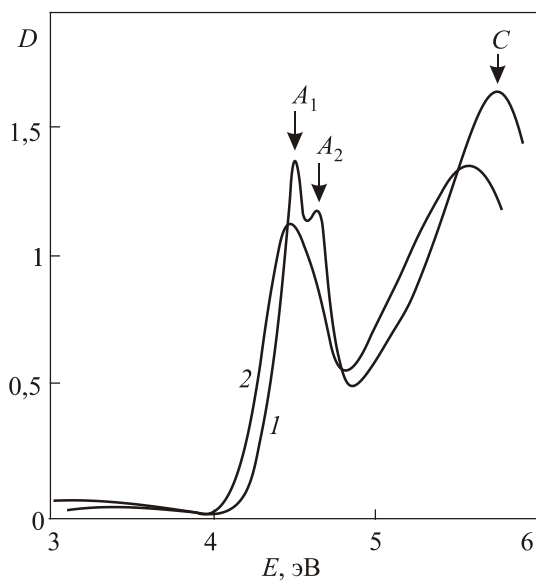


Рис. 1. Спектр поглощения тонкой пленки KPb_2Cl_5 ($t = 75$ нм) при $T = 290$ (1) и 90 (2) К.

делили ширину запрещенной зоны в KPb_2Cl_5 $E_g = E_{A1} + R_{\text{ex}} = 4,68$ эВ. Полученное значение E_g близкое к значению $E_g = 4,79$ эВ в монокристаллах KPb_2Cl_5 [6–8].

Дисперсия показателя преломления $n(\lambda)$ в тонких пленках KPb_2Cl_5 (рис. 2) в области прозрачности хорошо описывается одноосцилляторной моделью Вемпла [16]:

$$\varepsilon_1 = n^2 = 1 + \frac{E_d E_0}{E_0^2 - E^2}, \quad (1)$$

где $E = \hbar\omega$, E_0 и E_d — параметры одноосцилляторной модели; E_0 определяет спектральное положение эффективного осциллятора, связанного с межзонными оптическими переходами, $E_0 > E_g$; E_d — дисперсионная энергия, характеризующая силу межзонных переходов.

В координатах $(n^2 - 1)^{-1}$ от E^2 зависимость (1) линейна. Обработка экспериментальных данных $n(\lambda)$ в координатах $(n^2 - 1)^{-1}$ от E^2 методом наименьших квадратов позволила определить по наклону прямой значение $(E_0 E_d)^{-1} = 7,414 \cdot 10^{-3}$ и пересечению с осью ординат значение $E_0/E_d = 0,317$ и соответственно $E_0 = 6,54$ эВ и $E_d = 20,63$ эВ. Расчетная зависимость $n(\lambda)$ по формуле (1) (рис. 2, сплошная кривая) с приведенными выше значениями E_0 и E_d дает хорошее согласие с экспериментальной зависимостью $n(\lambda)$ (рис. 2, точки). Аппроксимация зависимости $n(\lambda)$ к низкоэнергетическому пределу дает значение оптической диэлектрической постоянной $\varepsilon_\infty = 1 + E_d/E_0 = 4,154$. Используя полученное значение ε_∞ , оценим радиус экситона:

$$a_{\text{ex}} = a_B \frac{R}{R_{\text{ex}} \varepsilon_{\text{eff}}}, \quad (2)$$

где $a_B = 0,529 \cdot 10^{-8}$ см — боровский радиус, $R = 13,6$ эВ — постоянная Ридберга, ε_{eff} — эффективная диэлектрическая проницаемость, $\varepsilon_\infty < \varepsilon_{\text{eff}} < \varepsilon_0$, ε_0 — статическая диэлектрическая проницаемость, $R_{\text{ex}} = 0,215$ эВ — определенное выше значение энергии

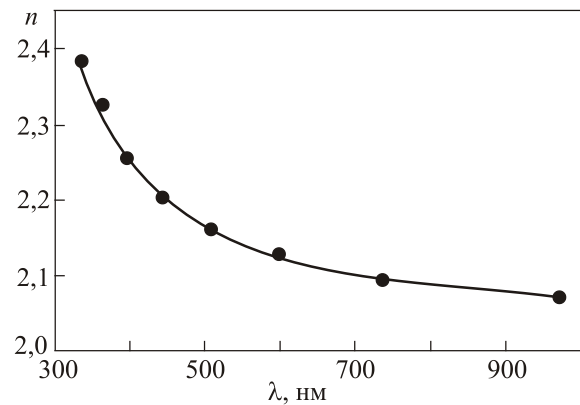


Рис. 2. Спектральная зависимость показателя преломления $n(\lambda)$ тонких пленок KPb_2Cl_5 : точки — эксперимент, сплошная кривая — расчет по формуле (1).

связи экситона в KPb_2Cl_5 . Поскольку в области низкочастотной экситонной полосы основной вклад в ϵ_{eff} определяется значением ϵ_{∞} , для оценки a_{ex} воспользовались нижним пределом ϵ_{eff} . Полученное значение $a_{\text{ex}} = 8,055 \text{ \AA}$ указывает на экситоны промежуточной связи в KPb_2Cl_5 .

Спектр поглощения тонких пленок KPb_2Cl_5 в измеренном спектральном интервале по структуре спектра и положению экситонных полос близок к спектру PbCl_2 (рис. 1), что обусловлено, по-видимому, близостью их кристаллических решеток [1,2]. В KPb_2Cl_5 , как и в PbCl_2 , каждый ион Pb^{2+} окружен девятью ионами Cl^- [1,2,17]. Но в отличие от PbCl_2 , в KPb_2Cl_5 девятый ион Cl^- является общим для двух соседних ионов Pb^{2+} [17], т.е. координационное число равно 8,5, в PbCl_2 — 9. Это, по-видимому, и обуславливает меньшую ионность KPb_2Cl_5 и соответственно чуть более длинноволновый край поглощения по сравнению с PbCl_2 .

В спектре поглощения тонкой пленки PbCl_2 (90 К) длинноволновая полоса расположена при 4,66 эВ [18–21]. Согласно [18], с понижением температуры до 5 К длинноволновая экситонная полоса в PbCl_2 расщепляется за счет внутрикристаллического поля, величина расщепления 0,044 эВ. Экситоны в PbCl_2 носят катионный характер. Верх валентной зоны PbCl_2 формируется орбиталями $6s \text{ Pb}^{2+}$ и $3p \text{ Cl}^-$, дно зоны проводимости — орбиталями $6p \text{ Pb}^{2+}$ [19,20]. В модели катионного экситона длинноволновая экситонная полоса в PbCl_2 генетически связана с переходом $6s \rightarrow 6p$ в ионе свинца [19,20].

Следует отметить, что катионный характер экситонных состояний характерен для соединений свинца, как бинарных [19,20], так и тройных [6–11]. По-видимому, в KPb_2Cl_5 , как и в PbCl_2 , экситоны носят катионный характер, на что указывает близость их спектров, а также близкое положение длинноволновых экситонных полос к примесной полосе Pb^{2+} в KCl [22]. Экситоны в этом случае локализованы в подрешетке соединения, содержащей ионы свинца. В отличие от PbCl_2 , в KPb_2Cl_5 уже при $T = 90 \text{ К}$ наблюдаются две длинноволновые экситонные полосы A_1 и A_2 , спектральный интервал между которыми $\Delta E = 0,165 \text{ эВ}$. Аналогичные длинноволновые полосы наблюдаются в спектрах отражения монокристаллов KPb_2Cl_5 [6–8].

Как отмечалось выше, кристаллические решетки KPb_2Cl_5 и PbCl_2 близки. Структура KPb_2Cl_5 в послойном изображении представлена на рис. 3 (структура построена по координатам атомов) [17]. В KPb_2Cl_5 ионы калия находятся в одном слое в середине элементарной ячейки, а между этими слоями перпендикулярно оси x расположены три слоя атомов, содержащих свинец. Причем слои, содержащие свинец, с $x = 1/4$ и $3/4$ подобны, а слой с $x = 1; 0$ существенно отличается от них по структуре и подобен слою с $x = 1/2$, содержащему ионы калия. Как будет показано ниже, экситоны в KPb_2Cl_5 носят двумерный характер, т.е. перенос энер-

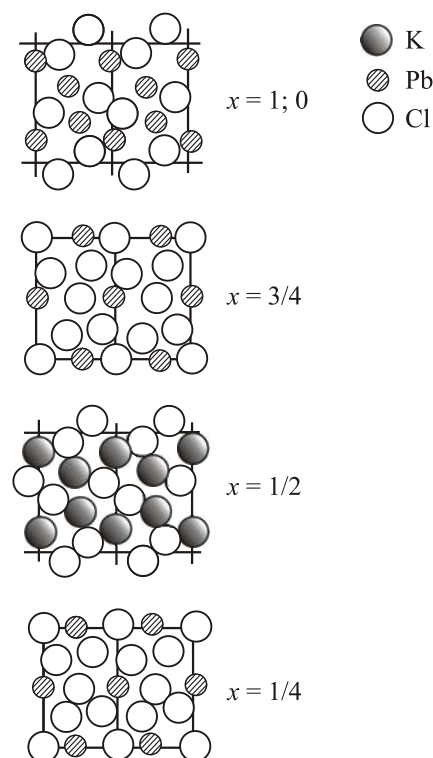


Рис. 3. Структура KPb_2Cl_5 в послойном изображении [17]. В каждом слое представлено по две элементарных ячейки.

гии экситонов происходит в плоскости. В модели катионного экситона наблюдаемые в спектре KPb_2Cl_5 экситонные полосы соответствуют возбуждению экситонов в подрешетке, содержащей ионы Pb^{2+} . Учитывая двумерность экситонов, локализованы они в слоях соединения с $x = 1/4, 3/4$ и $x = 1; 0$. Различие в строении слоев с $x = 1/4, 3/4$ и $x = 1; 0$, по-видимому, и определяет наличие двух длинноволновых экситонных полос A_1 и A_2 в KPb_2Cl_5 .

Более коротковолновая полоса C в KPb_2Cl_5 по спектральному положению близка ко второй экситонной полосе в PbCl_2 (5,73 эВ) [21].

Температурная зависимость параметров длинноволновых экситонных полос в KPb_2Cl_5

Спектры поглощения тонких пленок KPb_2Cl_5 в области длинноволновых экситонных полос (3,5–4,9 эВ) измерялись в интервале температур 90–520 К.

С ростом температуры полосы A_1 и A_2 линейно смещаются в длинноволновую область спектра с $dE_{m1}/dT = -(2,16 \pm 0,04) \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}$ и $dE_{m2}/dT = -(2,09 \pm 0,04) \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}$ соответственно (рис. 4(a)). По порядку величины такой сдвиг характерен для ионных кристаллов, к которым относится исследуемое соединение.

В ионных кристаллах преобладает взаимодействие экситонов с продольными оптическими (LO) фононами, и наибольшие температурные изменения параметров экситонных полос происходят при $\hbar\omega_{LO} \leq kT$.

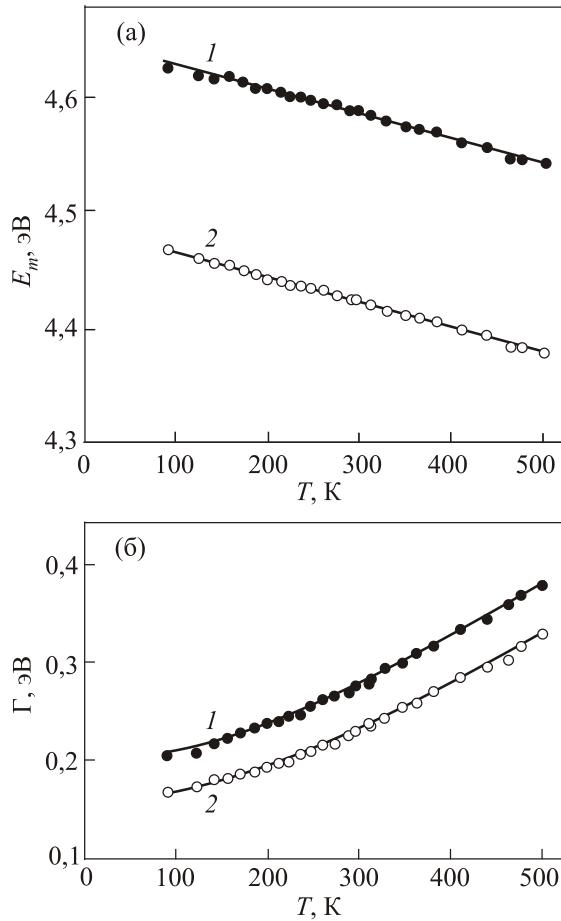


Рис. 4. Температурная зависимость спектрального положения $E_m(T)$ (а) и полуширины $\Gamma(T)$ (б) длинноволновых экситонных полос A_1 (2) и A_2 (1) в тонкой пленке KPb_2Cl_5 . На рис. 4(б): точки — эксперимент, сплошные линии — расчет по формулам (4), (5).

С ростом температуры полуширина полос A_1 и A_2 растет нелинейно (рис. 4(б)). Уширение экситонной полосы за счет экситон-фононного взаимодействия $\Gamma(T)$ для экситонов различной размерности d ($d = 1, 2, 3$) по теории [23] определяется как

$$\Gamma(T) \approx \left[\frac{\pi D^2}{\gamma(d/2)(2\pi B)^{d/2}} \right]^{\frac{2}{4-d}}, \quad (3)$$

где $\gamma(d/2)$ — гамма-функция, зависящая от d ; B — ширина экситонной зоны;

$$D^2 = 0,5 C^2 \hbar\omega_{LO} \text{cth}(\hbar\omega_{LO}/2kT),$$

$\hbar\omega_{LO} = 24,8$ мэВ — энергия LO-фононов в KPb_2Cl_5 [2], $C^2/2$ — энергия релаксации решетки при возбуждении экситона. Необходимо также учесть вклад остаточного уширения $\Gamma(0)$ за счет дефектов решетки в общую полуширину экситонной полосы Γ . Форма экситонных полос A_1 и A_2 при низких температурах

близка к гауссовой, а при высоких — полностью гауссова. В случае гауссова контура экситонной полосы общую полуширину Γ можно представить как

$$\Gamma = \left[\Gamma^2(0) + \Gamma^2(T) \right]^{1/2}, \quad (4)$$

где $\Gamma(T)$ подчиняется формуле (3) с неизвестным множителем Q , не зависящим от T . Обработка экспериментальных зависимостей $\Gamma_1(T)$ и $\Gamma_2(T)$ с помощью формулы (3) для разных d дает наилучшее согласие расчета с экспериментом при $d = 2$. В этом случае

$$\Gamma(T) = Q \text{cth}(\hbar\omega_{LO} 2kT) \quad (5)$$

и зависимости $\Gamma_1(T)$ и $\Gamma_2(T)$ в координатах Γ^2 от $\text{cth}^2(\hbar\omega_{LO} 2kT)$ линейные. Обработка этих зависимостей методом наименьших квадратов дает значения $\Gamma_1(0) = (0,14 \pm 0,0015)$ эВ, $\Gamma_2(0) = (0,18 \pm 0,0015)$ эВ и $Q_1 = (0,083 \pm 0,005) \cdot 10^{-2}$ эВ, $Q_2 = (0,094 \pm 0,005) \cdot 10^{-2}$ эВ. Расчетные температурные зависимости $\Gamma_1(T)$ и $\Gamma_2(T)$ по формулам (4), (5) с найденными значениями $\Gamma_{1,2}(0)$ и $Q_{1,2}$ хорошо согласуются с экспериментальными (рис. 4(б)). Из анализа температурных зависимостей $\Gamma_1(T)$ и $\Gamma_2(T)$ следует двумерный характер экситонов в KPb_2Cl_5 , что согласуется со слоистым строением кристаллической решетки соединения.

Заключение

Исследован спектр поглощения тонких пленок KPb_2Cl_5 в области спектра 2–6 эВ и температурном интервале 90–520 К.

Спектр поглощения тонких пленок KPb_2Cl_5 близок к спектру PbCl_2 , что обусловлено подобием кристаллических структур соединений. Экситоны в KPb_2Cl_5 , как и в PbCl_2 , носят катионный характер и относятся к экситонам промежуточной связи. Наблюдаемые в спектре KPb_2Cl_5 полосы A_1 , A_2 и C соответствуют экситонам, локализованным в подрешетке соединения, содержащей ионы Pb^{2+} .

Из анализа температурной зависимости $\Gamma(T)$ установлен 2D характер экситонов в KPb_2Cl_5 .

1. Н.Р. Beck, G. Clisque, and H. Nau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **536**, 35 (1986).
2. К.С. Александров, А.Н. Втюрин, А.П. Елисеев, Н.Г. Замкова, Л.И. Исаенко, С.Н. Крылова, В.М. Пашков, П.П. Турчин, А.П. Шебанин, *ФТТ* **47**, 512 (2005).
3. А. Tkachuk, S. Ivanova, L. Isaenko, A. Yelissejev, S. Paune, R. Solarz, R. Page, and S. Paune, *Acta Phys. Polon. A* **95**, 381 (1999).
4. А.М. Ткачук, С.Э. Иванова, Л.И. Исаенко, А.П. Елисеев, М.Ф. Joubert, Y. Guyot, S. Payne, *Оптика и спектроскопия* **95**, 416 (2003).
5. P.A. Tanner, G. Jia, B.-M. Cheng, and M.G. Brik, *Phys. Status Solidi B* **249**, 581 (2012).

6. В.А. Пустоваров, И.Н. Огородников, Н.С. Бастрикова, А.А. Смирнов, Л.И. Исаенко, А.П. Елисеев, *Оптика и спектроскопия* **101**, 247 (2006).
7. В.А. Пустоваров, И.Н. Огородников, Н.С. Кузьмина, А.А. Смирнов, А.П. Елисеев, *ФТТ* **47**, 1510 (2005).
8. I.N. Ogorodnikov, N.S. Bostrikova, V.A. Pustovarov, and L.I. Isaenko, *J. Opt. Soc. Am. B* **31**, 1935 (2014).
9. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, В.В. Коваленко, *ФНТ* **40**, 888 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 690 (2014)].
10. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *Оптика и спектроскопия* **112**, 90 (2012).
11. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, Е.В. Ксенофонтова, *ФНТ* **38**, 1191 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 943 (2012)].
12. И.И. Ильясов, А.Г. Бергман, *Журнал общей химии* **12**, 981 (1956).
13. И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч, *Краткий справочник по химии*, Наукова думка, Киев (1987).
14. С.П. Ляшенко, В.К. Милославский. *Оптика и спектроскопия* **16**, 151(1964).
15. О.Н. Юнакова, В.К. Милославский, Е.Н. Коваленко, *Оптика и спектроскопия* **104**, 631 (2008).
16. S.H. Wemple, *Phys. Rev. B* **7**, 3767 (1973).
17. Б.В. Безносиков, *РАН Сибирское отделение, Институт физики*, препринт № 830 Ф, Красноярск (2005).
18. Г.Г. Лийдя, В.Г. Плеханов, *Оптика и спектроскопия* **32**, 86 (1972).
19. J. Kanbe, H. Onuki, and R. Onaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **43**, 1280 (1977).
20. R. Kink, T. Avarmaa, V. Kisand, A. Lohmust, I. Kink, and I. Martinson, *J. Phys. C* **10**, 693 (1998)
21. А.Ф. Малышева, В.Г. Плеханов, *Оптика и спектроскопия* **34**, 527 (1973).
22. K. Schmitt, *Phys. Status Solidi B* **113**, 559 (1982).
23. M. Schreiber and Y. Toyazawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 1528 (1982).

The absorption spectrum of KPb_2Cl_5 thin films

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

The absorption spectrum of KPb_2Cl_5 thin films is studied in the spectral range of 2–6 eV within the temperature interval 90–500 K. It is found that the low-frequency exciton states are localized in a sublattice of the compound containing Pb^{2+} ions. These excitons are the excitons of intermediate coupling and are of two-dimensional nature.

PACS: **78.20.-e** Optical properties of bulk materials and thin films;

78.40.-q Absorption and reflection spectra: visible and ultraviolet.

Keywords: thin films, absorption spectra, excitons.