

Экситонное поглощение в пленке KI + AgI

Р.Галбадрах, Г.Болд

Наблюденный нами распад экситонного края поглощения в тонких пленках Ag_4KI_5 [1, 2] соответствует реакции $2\text{Ag}_4\text{KI}_5 \rightarrow 7\text{AgI} + \text{AgK}_2\text{I}_3$ и способствовался фазовой нестабильностью системы $(\text{AgI})_{1-x}(\text{KI})_x$ [3], где x — молярная концентрация. Между тем, как будет описано ниже, нестабильность Ag_4KI_5 может быть использована для получения достаточно долговечной, структурно совершенной пленки данного суперионного соединения.

В отличие от [1,2] исходные порошки KI и AgI испарялись в вакууме (5×10^{-5} мм.рт.ст), поочередно из отдельных вольфрамовых испарителей в виде лодочек. Лодочки изолированы друг от друга перегородкой, предотвращающей прямое попадание вещества от одной на другую. Подложкой служила круглая ($\phi = 50$ мм) пластина из плавленого кварца. В вакуумной камере была вмонтирована диафрагма имеющая посередине прямоугольное отверстие размером 1.8×1.3 см². Диафрагма, управляемая снаружи камеры, могла почти плотно прикрыть снизу подложку, оставляя открытой прямоугольную область на ней.

Сначала осаждался KI на открытой части подложки при закрытой диафрагме и после восстановления вакуума от остаточных паров KI испарялся AgI, диафрагма в последнем случае удалялась полностью от путей молекулярных пучков из испарителя. Скорость осаждения $100 \text{ \AA} / \text{с}$, температура подложки T_n равна комнатной и не проводился отжиг осажденной пленки в вакууме при T_n . В результате такой последовательности испарения получалась пленка типа "сэндвич": подложка — KI — AgI (Рис.1.). У свежеприготовленной пленки интерференционный цвет отражения двухслойной области α резко выделялся на фоне отражения монослойной области β (Рис. 1). С течением времени по краям двухслойной области появлялась белесоватая рассеивающая каемка уширяющаяся главным образом в глубь области α , и достигающая 3÷4 мм ширины за двое суток хранения в лабораторных условиях. По всей видимости,

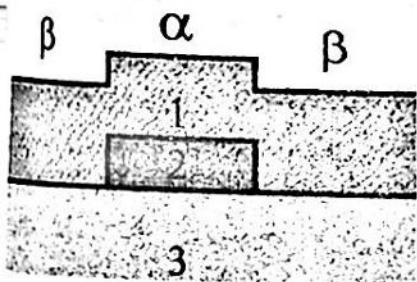


Рис. 1
Схематический разрез
двухслойной пленки KI+
AgI: 1- слой AgI, 2- слой
KI, 3 - кварцевая
подложка,
α-двухслойная, β -
монослойная области.

появление рассеивающей каемки связано с проникновением атмосферной влаги до слоя KI через структурные трещины AgI на стыке областей α и β. Как известно, KI и AgI гигроскопичны и рекристаллизуются с водой в виде микрокристалликов, рассеивающих свет. Оптическая плотность (D) α и β областей пленки измерялась в спектральном интервале 2.0-6.2 эВ при комнатной температуре, относительно чистой подложки на спектрофотометре СФ - 16.

В предположений резкой границы раздела слоев KI и AgI можно ожидать в спектре поглощения α области некую композицию фундаментальных краев поглощения AgI [1] и KI [4]. Но на измеренном спектре края поглощения α области

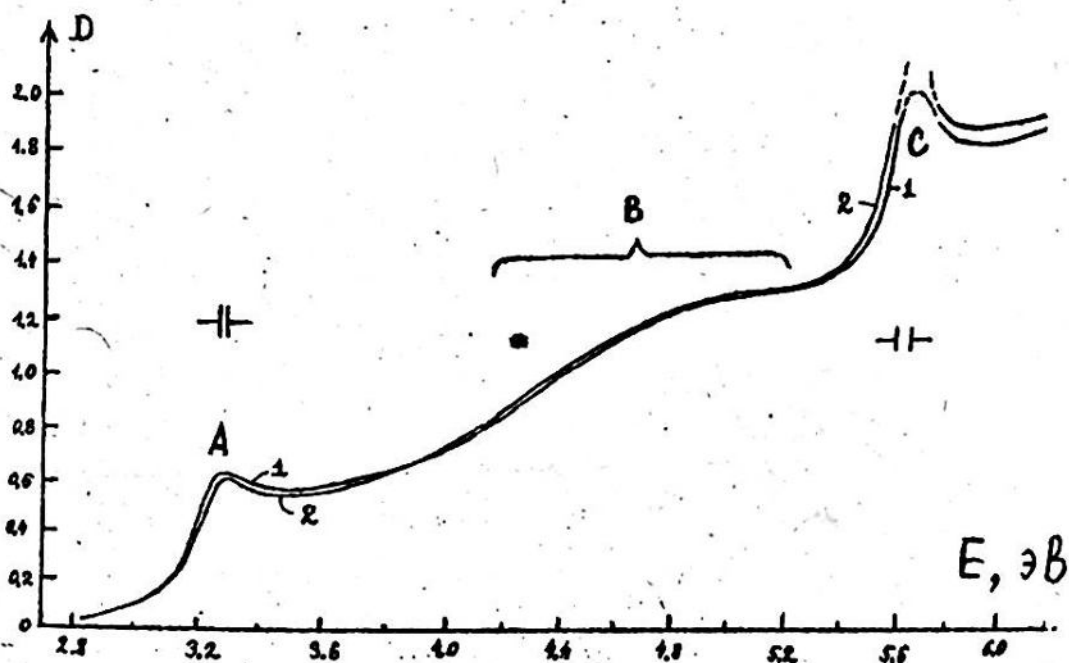


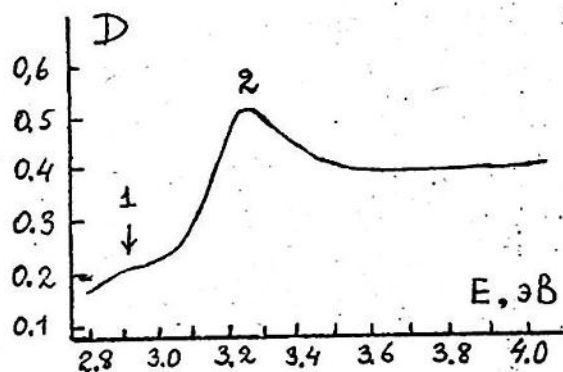
Рис. 2 Спектр экситонного края поглощения KI+AgI двухслойной пленки. 1-измерение сразу после изготовления пленки, 2-измерение спустя 48 часов.

среде, насыщенной ионами K^+ и последующие молекулы AgI достигающих слоя AgK_2I_3 , а не слоя KI , вступают в реакцию $7AgI + AgK_2I_3 \rightarrow 2Ag_4KI_5$ из-за избытка уже ионов Ag^+ . Косвенным подтверждением такого механизма может служить самопроизвольное заметное уменьшение A и рост C полос на Рис.2 с течением времени, происшедшие по всей видимости, разложением метастабильного при комнатных условиях Ag_4KI_5 на KI и AgI .

Край поглощения монослойной β области показан на Рис.3 и экситонные полосы 1 и 2 на нем идентичны соответственно полосам $Z_{1,2}$ и Z_3 в [7,8]. Форма полосы 1 близка гауссовской и тем самым подтверждает хорошую структурную однородность монослоя AgI . Оценка толщины слоя AgI по коротковолновому крылу полосы 1 [1] дает 80 ± 10 нм и тогда отношение весов испаряемых навесок дает для начальной

Рис.4

Часть края поглощения $KI+AgI$ пленки с толщиной KI слоя значительно меньше (3-4 раза) покрывающего AgI слоя.
1-слабая экситонная полоса AgI , 2-краевой экситонный пик поглощения Ag_4KI_5 .



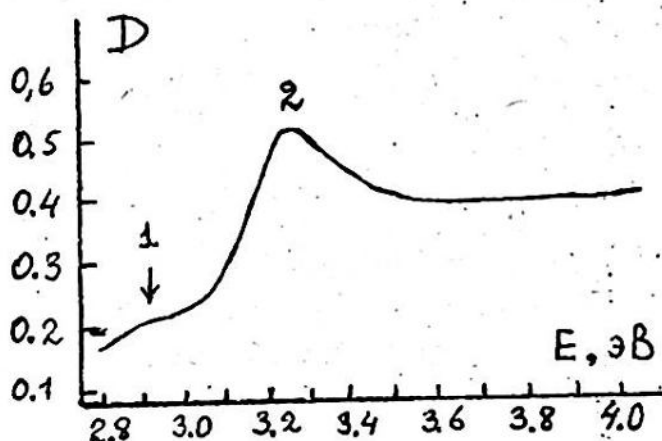
толщины слоя KI ~ 50 нм. Если толщина слоя KI значительно меньше (в несколько раз) толщины осаждаемого на него слоя AgI , то часть AgI может остаться не востребованной для вступления в реакцию образования подслоев AgK_2I_3 и Ag_4KI_5 и тогда α область пленки становится четырехслойной: подложка - KI - AgK_2I_3 - Ag_4KI_5 - AgI . В подтверждение сказанного, приведем часть спектра поглощения пленки (Рис.4) у которой начальная толщина KI слоя 3-4 раза меньше толщины покрывающего слоя AgI . На Рис.4 слабая полоса 1 около 2.9 эВ маскирована длинноволновым крылом экситонного пика 2 (Ag_4KI_5) и является несомненно краевой экситонной полосой AgI .

среде, насыщенной ионами K^+ и последующие молекулы AgI достигающих слоя AgK_2I_3 , а не слоя KI, вступают в реакцию $7AgI + AgK_2I_3 \rightarrow 2Ag_4KI_5$ из-за избытка уже ионов Ag^+ . Косвенным подтверждением такого механизма может служить самопроизвольное заметное уменьшение А и рост С полос на Рис.2 с течением времени, происшедшие по всей видимости, разложением метастабильного при комнатных условиях Ag_4KI_5 на KI и AgI.

Край поглощения монослойной β области показан на Рис.3 и экситонные полосы 1 и 2 на нем идентичны соответственно полосам $Z_{1,2}$ и Z_3 в [7,8]. Форма полосы 1 близка гауссовской и тем самым подтверждает хорошую структурную однородность монослоя AgI. Оценка толщины слоя AgI по коротковолновому крылу полосы 1 [1] дает 80 ± 10 нм и тогда отношение весов испаряемых навесок дает для начальной

Рис.4

Часть края поглощения KI+AgI пленки с толщиной KI слоя значительно меньше (3-4 раза) покрывающего AgI слоя. 1-слабая экситонная полоса AgI, 2-краевой экситонный пик поглощения Ag_4KI_5 .



толщины слоя KI ~50 нм. Если толщина слоя KI значительно меньше (в несколько раз) толщины осаждаемого на него слоя AgI, то часть AgI может остаться не востребованной для вступления в реакцию образования подслоев AgK_2I_3 и Ag_4KI_5 и тогда α область пленки становится четырехслойной: подложка - KI - AgK_2I_3 - Ag_4KI_5 - AgI. В подтверждение сказанного, приведем часть спектра поглощения пленки (Рис.4) у которой начальная толщина KI слоя 3-4 раза меньше толщины покрывающего слоя AgI. На Рис.4 слабая полоса 1 около 2.9 эВ маскирована длинноволновым крылом экситонного пика 2 (Ag_4KI_5) и является несомненно краевой экситонной полосой AgI.

Резюме

Получен спектр экситонного края поглощения KI+AgI пленки. Показано образование подслоев комплексных иодидов Ag_4KI_5 и AgK_2I_3 между слоями KI и AgI. Предложен механизм образования этих подслоев.

Литература

1. Р.Галбадрах Дисс. на соискание уч.степени канд. физ-мат наук, Харьков, 1994 г
2. Галбадрах Р., Милославский В.К. Укр.физ.журн. -1994. -Т.39, №2 -С. 167-170.
3. Bradley J.N. , Green P.O. Trans. of Faraday Soc. -1966.-v.62, №524. -р.2069-2075.
4. Филипс Дж . Оптические спектры твердых тел М.Мир, 1968. -176 с.
5. Hariharan K. J.Phys.D: Appl. Phys. -1979. -v.12. -р. 1909-1916.
6. Edamatsu.K., Ikezawa M., Sato K., Kono S., Sagawa T. J.Phys..Soc.Jap. -1983. -v.52, №5. -р.1521-1524
7. Галбадрах Р., Милославский В.К., Юнакова О.Н., Кармазин В.В. Укр.физ.журн. -1992. -т.37, №49. -с.611-615.
8. Manuel Cardona Phys.Rev. -1963. -v.129, №1 -р.69-79

Работа выполнена на Кафедре
экспериментальной физики
МонГУ в 1996 году.