

Температурная зависимость экситонных полос в Ag_4KI_5 и AgK_2I_3

Галбадрах Р., Милославский В.К.*

* Харьковский Государственный Университет, Украина.

Температурная зависимость экситонных полос в пленках Ag_4KI_5 и AgK_2I_3 в интервале температур, включающим переход в суперионное состояние, была получена по методике /1/ примененной в /2/.

Для пленки Ag_4KI_5 с толщиной 143 нм температурная зависимость экситонного края поглощения показана на Рис.1 где D -оптическая плотность пленки. Полуширина Γ полосы A_1 -экситона оценивалась по разности частот максимума полосы E_m и точки на его половине высоты на длинноволновом склоне. Как видно на Рис.1 и Рис.2 с ростом температуры экситонная полоса смещается по спектру немонотонно; до T_c она мало смещается в длинноволновую сторону, а при наступлении $\gamma \rightarrow \beta$ перехода при $T_c = 133$ К (оценка по точке перегиба кривой) резко смещается "назад" в коротковолновую сторону на 20 мэВ и далее с ростом T до комнатной смещается опять в длинноволновую сторону медленно и без резких

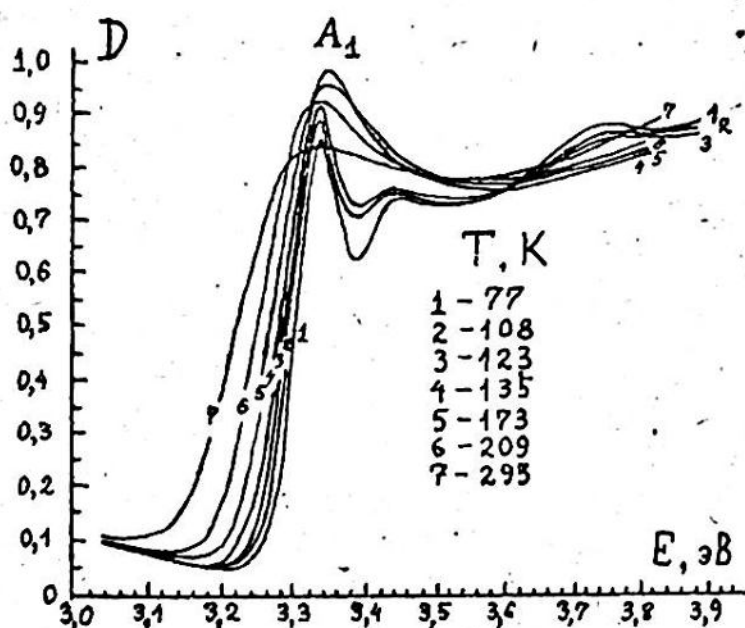


Рис.1.

Температурная зависимость
экситонного края
поглощения пленки Ag_4KI_5 .
Толщина пленки 143 нм.

скачков, хотя в этом интервале температур существует второй фазовый переход от менее разупорядоченной суперионной гексагональной β -фазы к более разупорядоченной кубической α -фазе /3/. При температурах ниже T_c Ag_4KI_5 переходит в анизотропную кубическую фазу γ .

В отличие от зависимости $E_{in}(T)$, на зависимости $\Gamma(T)$ (Рис.2) двум фазовым переходам соответствует два заметно скачкообразных роста полуширины в узком температурном интервале, при этом по второму скачку можно оценить температуру $\beta \rightarrow \alpha$ перехода 193 К (в/3/194.1 К)

Температурная зависимость экситонных полос в Ag_4KI_5 изучена мало. В /3/ обнаружили резкие изменения полуширины (Рис.3), спектрального положения и интенсивности экситонных линий отражения от грани кристалла Ag_4KI_5 при $\gamma \rightarrow \beta$ фазовом переходе.

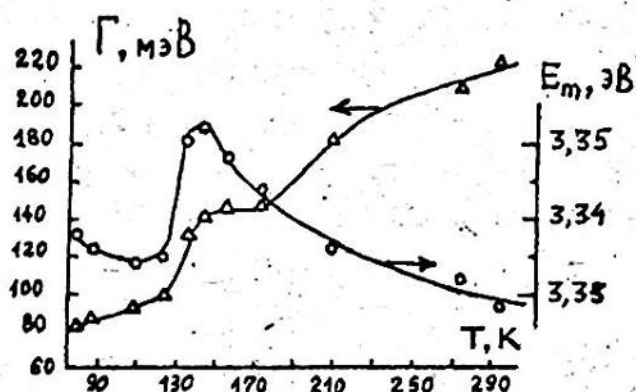


Рис.2.

Температурные зависимости полуширины и спектрального положения A_1 -экситона в пленке Ag_4KI_5 (Рис.1).

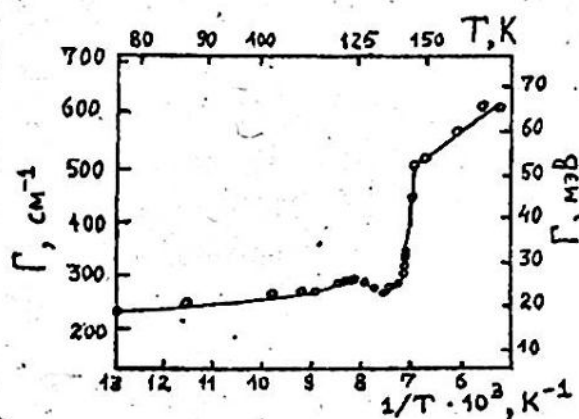


Рис.3.

Температурная зависимость полуширины экситонной линии отражения от грани монокристалла Ag_4KI_5 /3/

В этой работе предполагается, что уширение экситонных линий при фазовых переходах связано с разупорядочением катионной подрешетки серебра. Для $\gamma \rightarrow \beta$ перехода приводится значение $T_c = 138.6$ К, что близко найденному нами значению $T_c = 133$ К. В то же время на зависимостях $\Gamma(T)$ на Рис.2 и 3 общим

является медленный температурный рост Γ до T_c и ее резкий рост в окрестности T_c . Аналогичное поведение $\Gamma(T)$ наблюдается у AgI и твердых растворов $Ag_{1-x}Cu_xI$, $AgI_{1-x}Br_x$ в /2/. Как показано в /2/ медленное температурное уширение экситонной полосы в области $T < T_c$ определяется экситон-фононным взаимодействием, и при $T \sim T_c$ резкое ее увеличение происходит благодаря экспоненциальному росту кулоновских флуктуаций при лавинообразном росте числа френкелевских дефектов, предшествующего перехода решетки в другую структуру. Идентичное поведение $\Gamma(T)$ до и в окрестности T_c в комплексном соединении и в твердых растворах на основе AgI подчеркивает правильность и универсальность предложенного в /2/ механизма перехода в суперионную фазу и показывает единую природу суперионной проводимости в этих веществах.

Отличия же кривых $\Gamma(T)$ на Рис.2 и Рис.3 друг от друга состоят, во-первых, в том, что на Рис.3 виден один скачкообразный фазовый переход, в то время как на Рис.2-их два; во-вторых, в районе $T \approx 122$ К на Рис.3 $\Gamma(T)$ ведет себя слегка немонотонно, что авторы /3/ относят к некоему передпереходному процессу. Эти несогласия могут быть обусловлены различием свойств наших тонких пленок от свойств монокристаллов в /3/ или худшим качеством образцов, использованных в /3/: не исключено образование поверхностного слоя с измененным составом по реакции $2Ag_4KI_5 \rightarrow 7AgI + AgK_2I_3$, благодаря метастабильности кристалла Ag_4KI_5 и тигроскопичностью его поверхности. Слабый максимум в $\Gamma(T)$ при $T \sim 122$ К может быть образован также светорассеянием в массивном образце, неизбежного при фазовом переходе первого рода. Светорассеяние при температуре, предшествующей переходу в суперионную фазу в AgI и $RbAg_4I_5$, наблюдали сами же авторы /3/ позже в /4/.

На Рис.4 показаны температурные зависимости $D_m = D_m(E_m)$ (оптическая плотность пленки в максимуме A_1 -полосы) и величины $\Gamma \times D_m$. Величина $\Gamma \times D_m$ пропорциональна площади под экситонной полосой и ее силе осциллятора $f/1/$. Как видно на Рис.4 зависимость $f(T)$ аналогична зависимости $\Gamma(T)$; в целом наблюдается температурный рост силы осциллятора полосы. Рост силы осциллятора, вероятно, связан с частичным запретом оптического перехода в экситонной полосе A_1 . Тогда усиливающее с ростом T экситон-фононное

взаимодействие снимает постепенно этот запрет, что должно привести к наблюдаемому температурному росту f . Существует запрет дипольного перехода $4d^{10} \rightarrow 4d^9 5s$ для изолированного иона Ag^+ в кристалле KI . В кристалле Ag_4KI_5 этот запрет частично сохраняется за счет $p-d$ гибридизации в верхней валентной зоне [2].

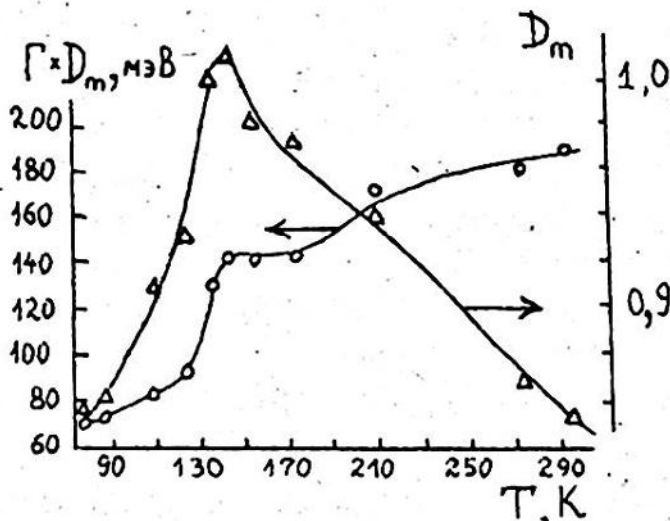


Рис.4

Температурные зависимости оптической плотности в максимуме A_1 -полосы D_m и величины $\Gamma \times D_m$ для пленки Ag_4KI_5 (Рис.1)

Температурные изменения — экситонного края поглощения пленки AgK_2I_3 показаны на Рис.5.

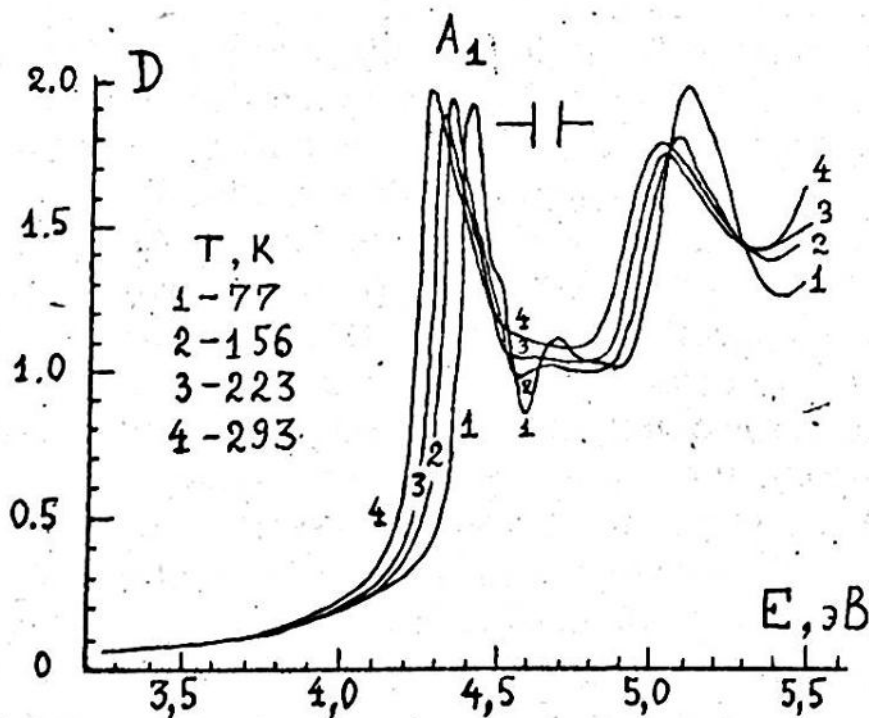


Рис.5

Температурная зависимость фундаментального края поглощения пленки AgK_2I_3

На основе спектров на Рис.5 для A_1 -экситона температурные зависимости параметров его полосы поглощения: $E_m(T)$, $\Gamma(T)$.

$D_m(T)$, $\Gamma(T) \times D_m(T)$ построены на Рис.6 и Рис.7. Как видно, в интервале температур от азотной до комнатной три основные параметры E_m , Γ , $D_m \times \Gamma$ зависят линейно от температуры, при этом

$$E_m(T) = E_m(0) - \frac{dE_m}{dT}(0)T$$

$$\Gamma(T) = \Gamma(0) + \frac{d\Gamma}{dT}(0)T$$

Здесь $E_m(0) = 4.478$ эВ,

$$\frac{dE_m}{dT}(0) = 6.1 \cdot 10^{-4} \text{ эВ / К ,}$$

$$\frac{d\Gamma}{dT} = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ эВ / К ,}$$

$$\Gamma(0) = 80 \text{ мэВ.}$$

Длинноволновые смещения полос в AgK_2I_3 , как и в $\gamma\text{-AgI}$, обусловлены температурным уменьшением запрещенного промежутка E_g , а линейные законы $E_m(T)$ и $\Gamma(T)$ свидетельствуют об отсутствии фазовых переходов в AgK_2I_3 в данном температурном интервале.

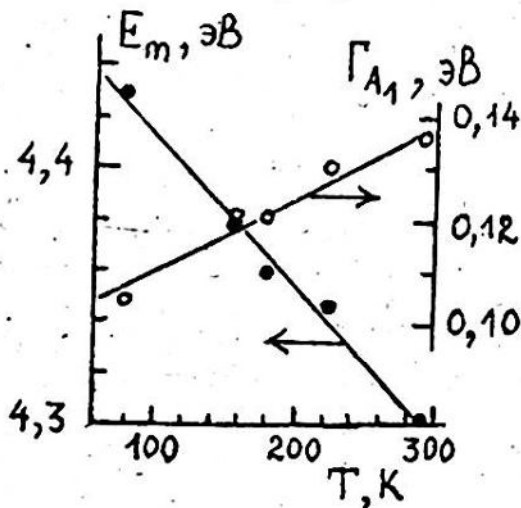


Рис.6

Температурные зависимости спектрального положения E_m и полуширины Γ экситонной A_1 полосы пленки AgK_2I_3 (Рис.5).

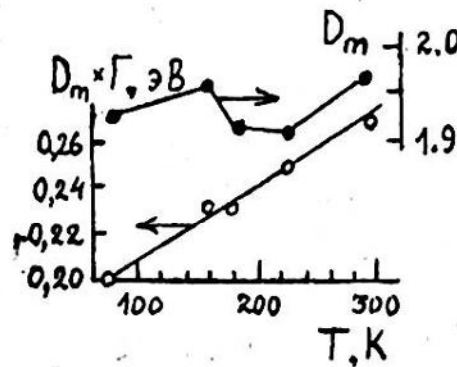


Рис.7

Температурные зависимости оптической плотности D_m в максимуме A_1 -полосы и величины $D_m \times \Gamma$ пленки AgK_2I_3 (Рис.5).

Линейный температурный рост силы осциллятора полосы мы связываем с частичным запретом оптического переходы в экситонной полосе A_1 . По данным разных авторов [5,6,7], в спектре кристаллофосфора KI:Ag^+ ($x < 0.01$, где x -молярная концентрация в смеси $(\text{AgI})_x \cdot (\text{KI})_{1-x}$) появляются полосы поглощения изолированных ионов серебра, лежащие в области прозрачности KI , эти факты указывают на существенное участие ионов серебра в формировании энергетического

спектра AgK_2I_3 . В свою очередь, такое участие может осуществляться либо через $4d^{10}$ -либо через $4d^9 5s$ -конфигурации иона серебра, переходы между которыми дипольно запрещены. Тогда краевые оптические переходы в кристалле AgK_2I_3 , происходящие с изменением состояния ионов серебра, должны иметь признаки запрета, в число которых можно отнести наблюдаемый нами рост силы осциллятора полосы с температурой. С этим заключением согласуется также меньшая энергия спин-орбитального взаимодействия $\Delta_{\text{co}}=0.4$ эВ в AgK_2I_3 по сравнению с $\Delta_{\text{co}}=0.82$ эВ в $\gamma\text{-AgI}$ /2/.

Как мы видим, в результатах температурных исследований спектров комплексных соединений Ag_4KI_5 и AgK_2I_3 находят подтверждения вывод о существенном участии френкелевских дефектов в уширении экситонных полос лишь в узкой области температур вблизи точки фазового перехода. Обнаруживается также температурный рост силы осциллятора краевого экситона обоих соединений, связанный с частичным запретом междузонного оптического перехода в этих соединениях.

Резюме

В температурной зависимости параметров экситонной полосы поглощения ($n=1$) в Ag_4KI_5 обнаружены особенности при фазовых переходах $\gamma \rightarrow \beta$ ($T_c=133$ К; переход в суперионную фазу) и $\beta \rightarrow \alpha$ ($T_c=193$ К). В пленках Ag_4KI_5 и AgK_2I_3 установлен температурный рост интегрального поглощения, обусловленный стимулированным экситон-фононным взаимодействием, снятием частичного запрета на оптический переход между верхом валентной зоны и дном зоны проводимости соединений.

Литература

1. Юнакова О.Н. Дисс.канд. физ.-мат. наук, Харьков, 1987. -184с.
2. Галбадрах Р. Дисс.канд. физ.-мат. наук, Харьков, 1994. -144с.
3. Акоюян И.Х., Громов Д.Н., Мищенко А.В. и др ФТТ -1984. -Т.26, вып.9. -с.2628-2633.
4. Акоюян И.Х., Громов Д.Н., Новиков Б.В. ФТТ -1989. -Т.31, №8. -с.252-254.
5. Fussgaenger K., Martienssen W., Bilz H. Phys.Stat.Sol. -1965. -v.12, №1. -p. 383-397.
6. Kojima K., Sakurai M., Kojima T. J.Phys.Soc.Jap. -1968. -v.24, №4. -p. 815-817.
7. Гиндина Р.И. Труды Инст. физики и астрон. АН ЭС.ССР: Исследования по люминесценции, Тарту, 1958. -№8 -с.68-73.

Работа выполнена на Кафедре физической оптики Харьковского Государственного Университета (Украина) в 1994 году.