

УДК 535.34:539.2

©1995

ПРАВИЛО УРБАХА В СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛАХ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА $AgBr_{1-x}Cl_x$

Н. Шабан, Д. Миллерс, Л. Григорьева

Институт физики твердого тела Латвийского университета, Рига
 (Поступила в Редакцию 6 октября 1993 г.
 В окончательной редакции 3 ноября 1994 г.)

Исследована температурная зависимость низкоэнергетического края фундаментального поглощения твердых растворов $AgBr_{1-x}Cl_x$ ($0 \leq x \leq 1$). Показано, что правило Урбаха для непрямых экситонных переходов выполняется в диапазоне значений коэффициентов поглощения $5-50 \text{ cm}^{-1}$. Обсуждается механизм экситон-фононного взаимодействия в исследованном ряду твердых растворов.

Наиболее интересным аспектом вопроса о температурном сдвиге низкоэнергетического края фундаментального поглощения (КФП) является связь между коэффициентом поглощения (K) и температурой, впервые обнаруженная Урбахом [1] в бромиде серебра. В области выполнения экспоненциальной зависимости коэффициента поглощения от энергии фотона (E) при $E < E_0$ имеем

$$K(E, T) = K_0 \exp[-\sigma(E_0 - E)/kT], \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, K_0 , E_0 , σ — параметры, характерные для исследуемого вещества. Семейство прямых $\ln K = f(E, T)$ пересекается в одной точке с координатами (E_0, K_0) . Параметр σ (наклон прямой $\ln K = f(E)$ при постоянной температуре) сложным образом зависит от температуры, характеризует экситон-фононное взаимодействие и аппроксимируется зависимостью

$$\sigma = \sigma_0(2kT/\hbar\omega_p) \text{th}(\hbar\omega_p/2kT), \quad (2)$$

где σ_0 — константа, $\hbar\omega_p$ — энергия фонона [2]. В теории Тойозавы [3] $\sigma = s/g$, где s — индекс наклона, зависящий от типа кристаллической решетки, а g — константа экситон-фононного взаимодействия. Согласно теоретическим расчетам [4], если значение g больше критического, то возможно существование автолокализованных состояний и при непрямых переходах для решетки типа NaCl в [4] приводится значение $\sigma_k = 0.88$.

Согласно расчетам зонной структуры кристаллов AgCl и AgBr [5,6], дно зоны проводимости находится в Γ_{1c} -точке и образовано из

5s-состояний серебра, а потолок верхней валентной зоны в L_3 -точке образуется из np -состояний галогена и $4d$ -состояний серебра, причем происходит $p-d$ -гибридизация состояний галогена и серебра. Энергия прямого перехода для AgCl равна 5.13 eV, а непрямого — 3.248 eV, а для AgBr эти значения равны 4.276 и 2.684 eV соответственно [7,8].

Несмотря на то что правило Урбаха было впервые сформулировано при исследовании AgBr [1] и в дальнейшем температурная зависимость КФП системы $\text{AgBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ исследовалась многими авторами [9-11], на наш взгляд, нет достаточной ясности в определении значений параметров правила Урбаха для этой системы. Так, например, для AgBr в области комнатной температуры получено значение от $\sigma \simeq 1.0$ [1] до 0.8 [11]. В [10] приводятся значения $\sigma = 0.98$ и 0.78 для AgBr и AgCl соответственно и получена линейная зависимость $\sigma \simeq \sigma(x)$. Существуют по крайней мере две причины, приводящие к несовпадению параметров, получаемых разными авторами, например: чистота исследуемых образцов или диапазон измеряемых коэффициентов поглощения, что в свою очередь связано с толщиной используемых в эксперименте образцов. Последний эффект в настоящей работе рассмотрен подробнее.

При прямых переходах коэффициент поглощения достигает значений $\sim 10^5 - 10^6 \text{ см}^{-1}$, при не прямых переходах эти значения на несколько порядков ниже. В галогенидах серебра энергетические области прямых и не прямых переходов сильно перекрываются [9].

Как известно, КФП чувствителен к различного рода разупорядочениям кристаллической решетки. Такое разупорядочение может быть вызвано либо наличием примесей, не имеющих поглощения в области прозрачности кристалла, либо собственными структурными дефектами, поэтому изучение КФП и сопоставление с результатами, полученными для совершенных кристаллов, позволяют также оценить чистоту и структурное совершенство исследуемых кристаллов. Такие исследования проведены для большого класса кристаллов [2].

Для галогенидов серебра, широко применяемых в технике ИК-диапазона и в фотографии, знание параметров правила Урбаха для чистых и совершенных кристаллов позволило бы судить о степени чистоты и о структурных дефектах применяемого материала. Кроме того, такие исследования позволяют определить концентрационный состав твердого раствора $\text{AgBr}_{1-x}\text{Cl}_x$. Поэтому проведенное исследование представляет интерес и для практических целей.

Система $\text{AgBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ представляет собой уникальный ряд твердых растворов, в котором при $x = 1$ (AgCl) происходит автолокализация электронных возбуждений, а при $x = 0$ (AgBr) существуют только свободные электронные возбуждения (дырки и экситоны) [10]. Проблема автолокализации прямо связана с экситон-фононным взаимодействием. Согласно [3,4], величина экситон-фононного взаимодействия может быть оценена из правила Урбаха, и, следовательно, можно судить о процессах автолокализации в исследуемой системе, что представляет интерес с научной точки зрения.

В настоящей работе исследована температурная зависимость КФП для системы $\text{AgBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ с целью получения численных значений параметров правила Урбаха и оценки силы экситон-фононного взаимодействия.

1. Методика эксперимента

При проведении измерений оптического поглощения источником зондирующего света служила лампа ДДС-30. Использовался монохроматор МУМ со специальной системой, уменьшающей вклад рассеянного света. Спектральное разрешение оптической системы — 0.005 eV. Спектры поглощения измерялись по однолучевой схеме на экспериментальной установке, управляемой БК-0010. Регистрация интенсивности зондирующего (I_0) и прошедшего через образец (I) света осуществлялась методом счета фотонов с помощью ФЭУ-106. Температурный диапазон измерений составлял 140–490 К. Измерения при более высокой температуре не проводились, так как при дальнейшем нагреве качества поверхности исследуемого образца ухудшается ввиду его распыления в вакууме. Температура образца во время измерения поддерживалась постоянной с точностью ± 0.5 К с помощью терморегулятора.

Перед измерением образцы проходили следующие стадии обработки: 1) травление поверхности раствором тиосульфата натрия, 2) образец помещали между двумя полированными титановыми пластинками и 3) давили до получения необходимой толщины образца.

Спектры поглощения измерялись после выдерживания образца при температуре измерения в течение часа. Повторно спектры измерялись после прогрева до 490 К и охлаждения до температуры измерения. Введены поправки на рассеянный и отраженный свет.

Коэффициент поглощения K (см^{-1}) вычисляли по формуле

$$K = \frac{I}{d} \ln \frac{I_0}{I}. \quad (3)$$

Для определения параметров правила Урбаха (1) результаты измерений представляли в координатах $\ln K = f(E)$. Точка пересечения семейства прямых определялась графически с точностью ± 0.05 eV.

Образцы имели поликристаллическую структуру. Деформация образцов, проводимая в процессе исследования, не изменяла структуры образцов. Концентрация неконтролируемых катионных примесей во всех исследованных образцах составляла $\sim 10^{-5}$ масс.%. Проводился специальный отбор образцов с помощью люминесцентного метода. Все образцы были выращены по одинаковой методике из сырья, полученного путем химического осаждения из раствора.

2. Обсуждение результатов

Анализ литературы по исследованию правила Урбаха в $\text{AgVg}_{1-x}\text{Cl}_x$ показывает большой разброс значений параметров σ и E_0 . В [9] спектры поглощения AgVg и AgCl измерены в широком диапазоне коэффициентов поглощения $5-10^6 \text{ см}^{-1}$, и можно выделить спектральную область, связанную с непрямыми (от 5 до 10^2 см^{-1}) и прямыми (10^4 до 10^6 см^{-1}) переходами. Правило Урбаха описывает экситоны одного типа и, следовательно, выполняется только для прямых или только для непрямых переходов. Нас интересовали только не прямые переходы, и, исходя из этого, следовало выбрать диапазон измеряемых коэффициентов поглощения. Оценки показывают, что вклад прямых переходов незначителен в диапазоне значений коэффициентов поглощения $5-50 \text{ см}^{-1}$.

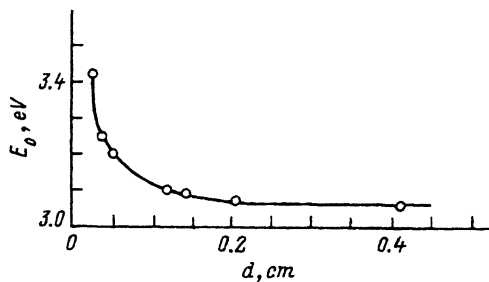


Рис. 1. Зависимость параметра E_0 от толщины образца для $\text{AgBr}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ при $T = 290$ К.

Как известно, измерение коэффициента поглощения в широком диапазоне его значений требует определенной толщины образца для каждого поддиапазона коэффициентов поглощения. Однако в галогенидах серебра при измерении КФП на тонких образцах исследуется спектральная область, в которой либо перекрываются прямые и непрямые экситонные переходы, либо есть только прямые экситонные переходы, что не приемлемо при исследовании непрямых экситонных переходов, так как приводит к ошибочным результатам. Поскольку для одного типа экситонов параметры E_0 и K_0 — постоянные величины, то их значение не должно зависеть, например, от толщины образца. На рис. 1 представлена зависимость параметра E_0 от толщины образца для состава $\text{AgBr}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$. Параметр E_0 определялся как точка пе-

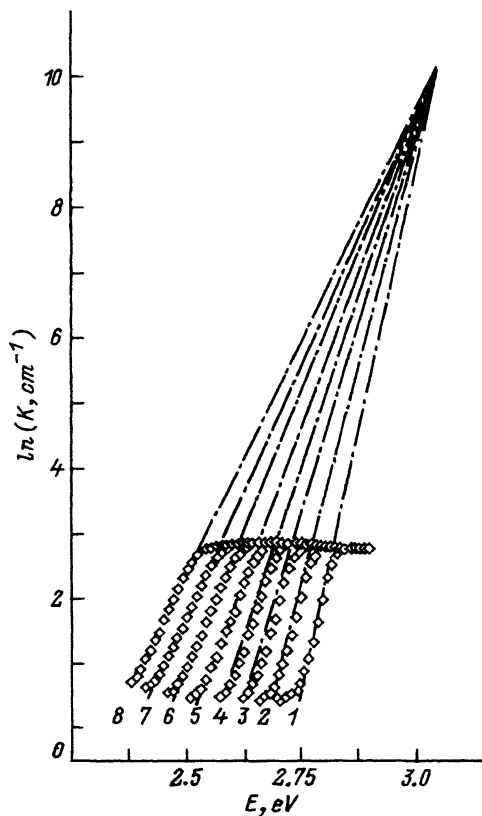


Рис. 2. Температурная зависимость КФП для $\text{AgBr}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$. T (К): 1 — 140, 2 — 190, 3 — 240, 4 — 290, 5 — 340, 6 — 390, 7 — 440, 8 — 490.

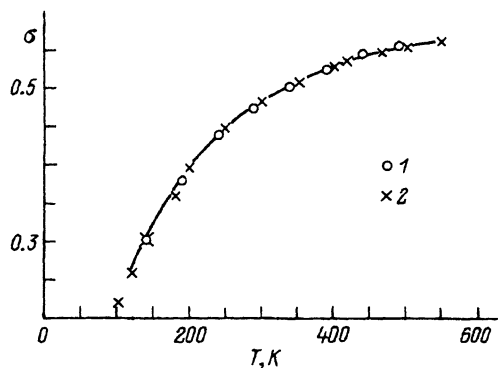


Рис. 3. Зависимость параметра σ от температуры для $\text{AgBr}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$. 1 — эксперимент, 2 — расчет по формуле (2) при $\sigma_0 = 0.6$ и $\hbar\omega_p = 46$ meV.

ресека семейства прямых, описывающих температурную зависимость КФП (рис. 2). Измерения проводились на образцах различной толщины. Параметр K_0 при этом менялся незначительно и составлял $\approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Результаты экспериментов (рис. 1) показывают, что при значениях $d < 0.2 \text{ cm}$ получаются завышенные значения E_0 и в соответствии с формулой (1) завышенное значение параметра σ . Это указывает на то, что в наших экспериментах при толщине образца $d < 0.2 \text{ cm}$, вероятно, исследуется спектральная область, в которой имеет место перекрывание полос поглощения, связанных с прямыми и непрямыми экситонными переходами. Поэтому все дальнейшие исследования проведены на образцах, толщина которых превышает 0.2 cm . Из семейства прямых (рис. 2) рассчитан параметр $\sigma(T)$ (рис. 3). Полученные значения существенно меньше величин, приведенных в [10], что может быть связано с тем, что в [10] измерения проводились на более тонких образцах.

Подобным образом проведена обработка экспериментальных результатов для всех исследованных составов, результаты представлены на рис. 4. Параметр E_0 не зависит от температуры и в некотором смысле представляет собой значение энергии, близкой к энергии непрямых электронных переходов в системе $\text{AgBr}_{1-x}\text{Cl}_x$.

Аналогично результатам [10] параметр σ при 300 К линейно убывает с ростом концентрации хлора. Поскольку $\sigma = s/g$ и s не зависит от изменения x , константа экситон-фононного взаимодействия g увеличивается с ростом x . Температурная зависимость параметра σ определяется энергией фононов, ответственных за КФП.

Анализ экспериментальных результатов приводит к выводу о том, что в системе $\text{AgBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ это многофононный процесс с участием двух

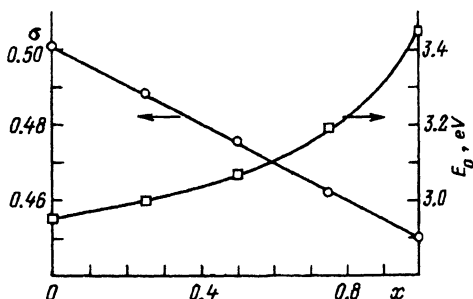


Рис. 4. Зависимость параметров E_0 и σ от концентрации хлора в $\text{AgBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ при $T = 290 \text{ K}$.

LO -фононов. На рис. 3 представлены результаты численного моделирования температурной зависимости σ для состава $AgBr_{0.5}Cl_{0.5}$ проведенного согласно (2). Энергия LO фонона для этого состава, согласно [12], приблизительно равна 22 meV. Наилучшее совпадение экспериментальной и теоретической кривых получено при значении $\hbar\omega_p = 46$ meV, т.е., очевидно, в процессе участвуют два LO -фонона.

При высоких температурах $\sigma = \sigma_0$ и наши исследования показывают, что значение параметра σ_0 либо не зависит, либо слабо зависит от состава твердого раствора. Это в свою очередь означает, что сила экситон-фононного взаимодействия не меняется в исследованном ряду и механизмы процессов, включающих в себя экситон-фононное взаимодействие (КФП, образование радиационных дефектов и др.), сходны.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1) Получены параметры Урбаха для системы твердых растворов $AgBr_{1-x}Cl_x$.

2) Используя полученные результаты, можно оценить концентрационный состав твердого раствора (x) или определить наличие различных примесей, не имеющих полос поглощения в области прозрачности, но вызывающих возмущение экситонных состояний.

3) Низкоэнергетический край фундаментального поглощения формируется за счет взаимодействия не прямых экситонов с продольными оптическими фононами. При температурах выше ≈ 400 К сила экситон-фононного взаимодействия не зависит от концентрационного состава. При низких температурах сила экситон-фононного взаимодействия возрастает с ростом концентрации хлора.

Авторы выражают благодарность Л.В. Жуковой и В.Г. Артюшенко за предоставленные образцы.

Список литературы

- [1] Urbach F. Phys. Rev. **92**, 1324 (1953).
- [2] Kurik M.V. Phys. Stat. Sol. (a) **8**, 9 (1971).
- [3] Schreiber M., Toyozawa Y.A. J. Phys. Soc. Jap. **51**, 1544 (1982).
- [4] Schreiber M., Toyozawa Y.A. J. Phys. Soc. Jap. **52**, 318 (1983).
- [5] Farberovich O.V., Toimoshenko Yu.K., Bugakov A.B., Domashevskaja E.P. Solid State Commun. **40**, 559 (1981).
- [6] Fowler W.B. Phys. Stat. Sol. (b) **52**, 591 (1972).
- [7] Kanzaki H., Sakuragi S. J. Phys. Soc. Jap. **27**, 109 (1969).
- [8] Kanzaki H., Sakuragi S. J. Phys. Soc. Jap. **29**, 924 (1970).
- [9] Moser F., Urbach F. Phys. Rev. **102**, 6, 1519, (1956).
- [10] Kanzaki H., Sakuragi S., Sakamoto K. J. Solid State Commun. **9**, 999 (1971).
- [11] Мейкляр П.В. ФТТ **4**, 148 (1962).
- [12] Bootz B., Von der Osten W., Unle N. Phys. Stat. Sol. (b) **66**, 169 (1974).