

УДК 535.372; 535.34; 538.958

© 1990

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ RbAg₄I₅ И KAg₄I₅

И. Х. Акопян, Т. А. Воробьева, Д. Н. Громов, Б. В. Новиков

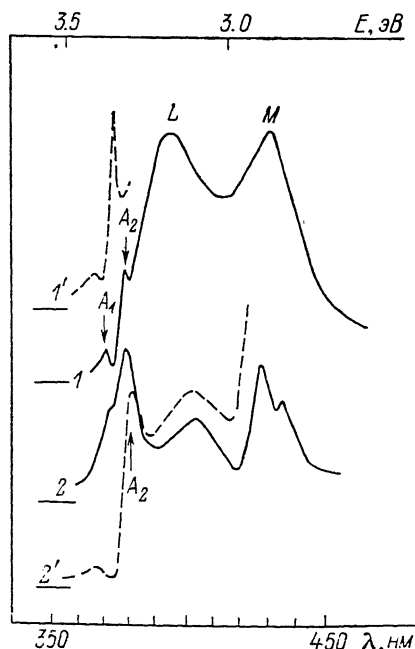
Исследована люминесценция низкотемпературной γ -модификации RbAg₄I₅ и KAg₄I₅ при возбуждении азотным лазером в T° -диапазоне от 4.2 К до температуры фазовых переходов в β -фазу. Спектры люминесценции при различных температурах сопоставлены со спектрами поглощения и отражения. Обсуждено проявление в спектрах люминесценции свободных экситонов и экситонов, локализованных на флуктуациях потенциала, создаваемых структурным разупорядочением катионной подрешетки. В спектрах люминесценции и пропускания изучена структура, обусловленная присутствием в образцах AgI-фазы.

По данным [1-4], спектр люминесценции (СЛ) γ -RbAg₄I₅ при 4.2 К состоит из широких полос излучения, расположенных ниже энергии основного экситонного перехода [5], — полосы с максимумом ~ 390 нм и нескольких полос в спектральной области 425—470 нм. При увеличении плотности возбуждения в СЛ регистрируется более узкая полоса 377 нм, которая в [6] была приписана излучению экситон-примесного комплекса. Вопрос о природе широких полос излучения остается открытым.

В настоящей работе изучена фотолюминесценция MAg₄I₅ (M=Rb, K) при возбуждении азотным лазером ($\lambda_{\text{возб}}=337.1$ нм) в температурном диапазоне от 4.2 К до температур фазовых переходов в разупорядоченную β -фазу. Основные результаты доложены в [7].

Рис. 1. СЛ при 4.2 К и возбуждении азотным лазером монокристалла RbAg₄I₅ (1) и поликристаллических пленок KAg₄I₅ (2, 2').

1' — спектр отражения монокристалла RbAg₄I₅, 2' — СЛ, записанный в геометрии «напросвет», т. е. при возбуждении обратной наблюдению стороне образца.



На рис. 1 дан СЛ поверхности свежего скола монокристалла RbAg₄I₅, выращенного из раствора в ацетоне, при 4.2 К. Он состоит из двух линий A₁ (369.9 нм) и A₂ (378.0 нм) и двух широких полос излучения: L с максимумом ~ 390 нм и M с максимумом ~ 427 нм. На рис. 1 представлены также спектр отражения монокристалла RbAg₄I₅ (кривая 1') и СЛ поликристаллической пленки KAg₄I₅, снятые в разных геометриях (кривые 2, 2').

Соотношение интенсивностей различных элементов структуры спектров люминесценции RbAg_4I_5 и KAg_4I_5 менялось от образца к образцу и сильно зависело от их предыстории — способа роста, длительности и условий хранения, интенсивности освещения, многократности термоциклирования и т. д.

Линии A_1 и A_2 в СЛ монокристалла RbAg_4I_5 (рис. 1) расположены в пределах дисперсионного контура экситонного отражения, из чего следует, что они обусловлены резонансным экситонным излучением. Заметная зависимость спектрального положения максимумов A_1 и A_2 от геометрии регистрации люминесцентного света (кривые 2 и 2', рис. 1), наблю-

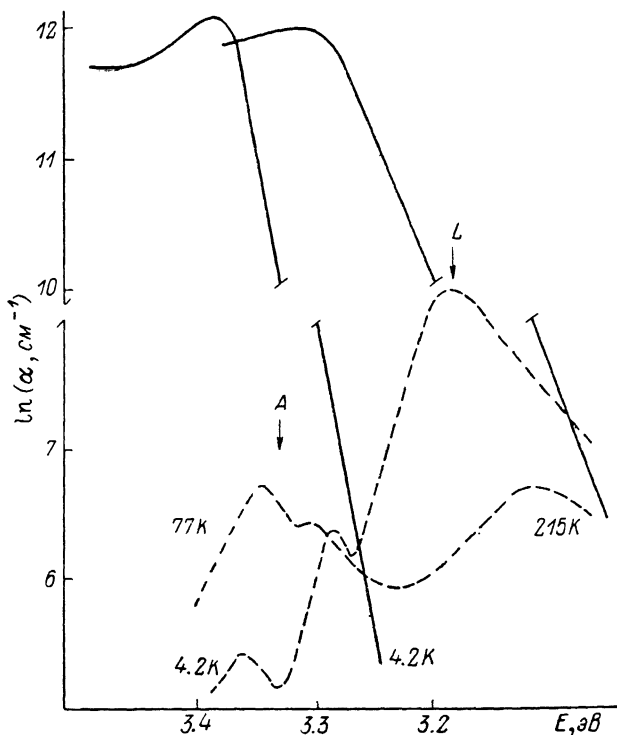


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента поглощения γ - и α - RbAg_4I_5 [2] и СЛ γ - RbAg_4I_5 (штриховые кривые).

даемое многообразие форм структуры излучения в области экситонного резонанса в различных образцах свидетельствуют о том, что форма полосы экситонного излучения в значительной степени определяется распределением экситонов по глубине образца, что естественно для резонансного излучения в спектральной области с высоким коэффициентом поглощения ($\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ [5]). При возбуждении обратной наблюдению стороны образца экситоны с энергией, соответствующей максимальному значению коэффициента поглощения, не проявляются в СЛ. В тех образцах, где явление реабсорбции было слабым, полоса излучения имела вид одного широкого максимума (например, рис. 5). В некоторых поликристаллических образцах в соответствии с обнаруженной ранее [5] сложной структурой экситонов в MAg_4I_5 в СЛ наблюдались две экситонные полосы.

Сопоставление спектров экситонной люминесценции RbAg_4I_5 и поглощения (рис. 2) показывает, что полоса излучения A распространяется на область длинноволнового крыла линии поглощения, где проявляются экситоны, локализованные на флуктуациях потенциала [8]. В [8] показано, что в RbAg_4I_5 структурная разупорядоченность катионной подрешетки приводит к перестройке энергетического спектра экситона, в результате которой в запрещенной зоне образуется хвост плотности локализованных экситонных состояний, спадающий по экспоненциальному за-

кону. Таким образом, полосу *A* формируют излучательные переходы как свободных, так и локализованных экситонов.

На природу излучения в спектральной области 420—470 нм в $\text{СЛ RbAg}_4\text{I}_5$ существуют две точки зрения. В [1, 2, 6] эту структуру связывают с люминесценцией иодистого серебра, образующегося на поверхности кристалла в результате его разложения во влажной среде. Авторы [3] считают, что излучение в указанной области, как и полоса 390 нм, в основном обусловлено сложными центрами, в состав которых входят собственные дефекты в подрешетке серебра.

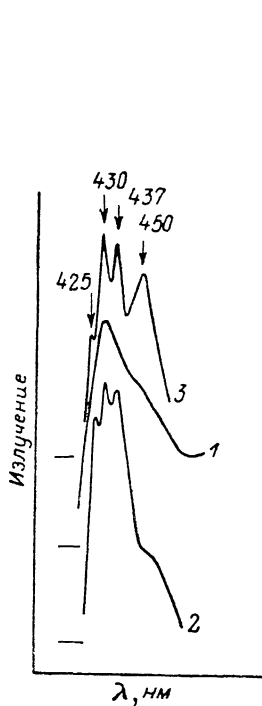


Рис. 3. Спектры излучения в области полосы *M* при 4.2 К монокристалла RbAg_4I_5 из ацетона (I), монокристалла RbAg_4I_5 из HI (2) и поликристаллической пленки KAg_4I_5 (3).

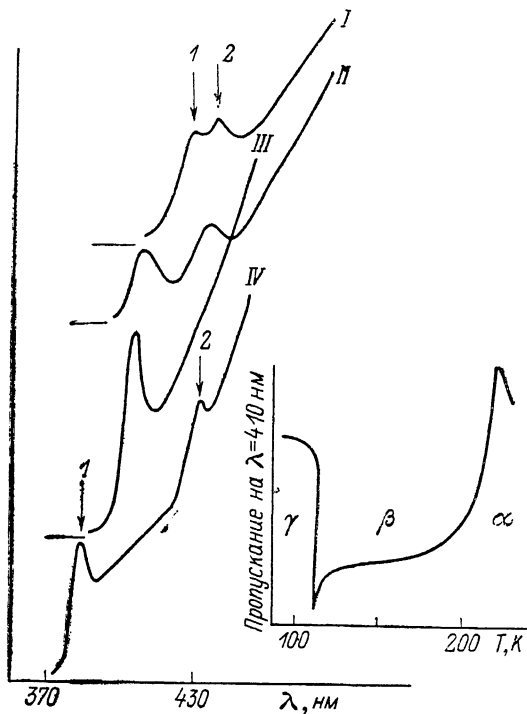


Рис. 4. Спектры модулированного по λ пропускания монокристалла RbAg_4I_5 ($d \approx 2$ мм) при разных температурах.

I, II — α -фаза при 250 и 210 К; III — β -фаза; IV — γ -фаза при 100 К. На вставке — T° -зависимость интенсивности пропускания на $\lambda = 410$ нм при скорости нагревания образца ~ 30 град/мин.

Полоса *M* наблюдалась нами практически во всех изученных образцах, хотя интенсивность ее сильно менялась от образца к образцу. Полоса имела различную форму (рис. 3), как правило обнаруживая сложную структуру с максимумами интенсивности при 425, 430, 437 и 450 нм. Исключение составляли монокристаллы RbAg_4I_5 , выращенные из раствора в ацетоне, где интенсивная полоса в этой области чаще всего представляла собой один широкий максимум (кривая I). В поликристаллических пленках, способ приготовления которых [5] предполагает большую степень неоднородности состава, структура полосы *M* могла различаться на разных участках образца.

Полосы излучения 425, 430, 437 и 450 нм неоднократно описывались в работах по люминесценции [9, 10] AgI , поэтому естественно связать *M*-полосу в $\text{СЛ MAg}_4\text{I}_5$ с излучением AgI , содержащегося в образцах RbAg_4I_5 и KAg_4I_5 . Подтверждением этого предположения является наблюдение в спектрах отражения многих образцов MAg_4I_5 , кроме структуры, принадлежащей собственно этим соединениям, экситонной структуры иодистого серебра. Структура в указанной спектральной области наблюдалась и

в спектрах пропускания (СП) MAg_4I_5 . Об этом сообщалось, в частности, в [11], где полоса в СП RbAg_4I_5 с максимумом при 425 нм при 77 К была приписана AgI . Наши исследования СП RbAg_4I_5 и KAg_4I_5 показали, что полосы, отвечающие присутствию AgI , могут проявляться и в спектрах высокотемпературных модификаций, однако их присутствие в СП β - и α -фаз сильно зависит от режима нагревания и охлаждения образцов. На рис. 4 приведены модулированные по длине волны СП монокристалла RbAg_4I_5 при различных температурах. В γ -фазе наблюдаются две структуры: коротковолновая связана с экситонным поглощением RbAg_4I_5 , длинноволновая — с присутствием AgI . С повышением температуры первая структура смещается в сторону меньших энергий, а вторая при переходе кристалла в β -модификацию исчезает, но в СП α -фазы появляется

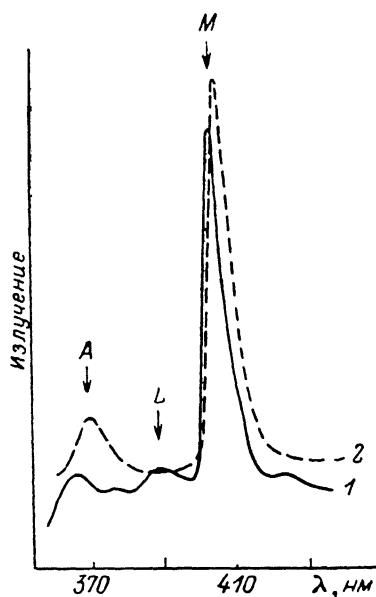


Рис. 5. Спектры люминесценции монокристалла RbAg_4I_5 из НИ при 77 К (1). Кривая 2 записана после 24-часового хранения кристалла на воздухе во влажной среде. $T=77$ К.

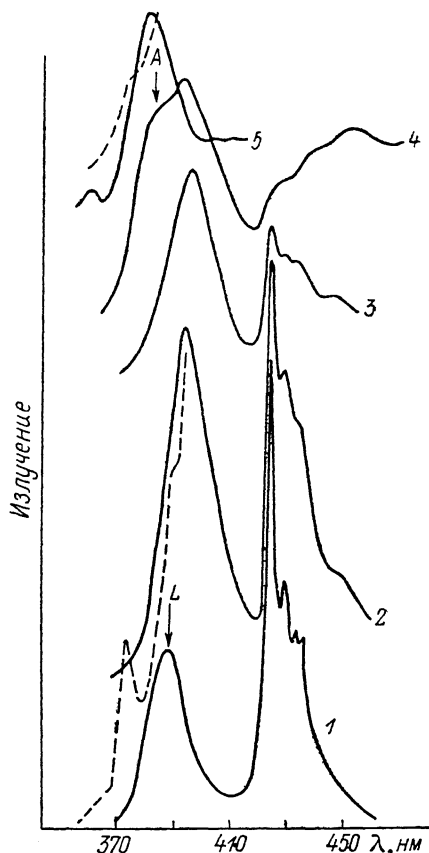


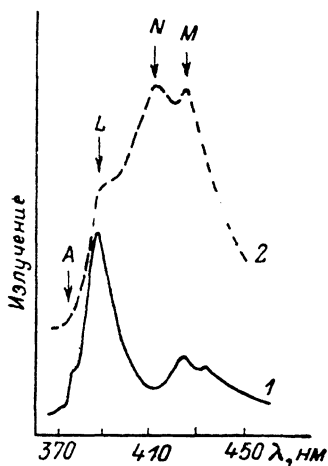
Рис. 6. Спектры люминесценции монокристалла RbAg_4I_5 при последовательном повышении температуры от 4.2 (1) до ≈ 120 К (5). Штриховые кривые — спектры отражения при соответствующих температурах.

вновь. При быстром нагревании образца можно наблюдать обратный эффект резкого увеличения поглощения в M -полосе в β -фазе RbAg_4I_5 (вставка на рис. 4). При нагревании RbAg_4I_5 и KAg_4I_5 выше температуры фазового перехода иодистого серебра в суперионную модификацию обсуждаемая полоса в СП испытывает скачкообразное смещение в длинноволновую сторону на ~ 240 мэВ, что несомненно подтверждает ее принадлежность AgI [12].

Разнообразие структуры излучения AgI в СП исследованных образцов (рис. 3), очевидно, связано с тем, что присутствие иодистого серебра в них может быть обусловлено разными причинами — нарушениями необходимого соотношения компонент в процессе роста образцов и разложением их. Известно, что при комнатных и более низких температурах соединения MAg_4I_5 нестабильны и одним из продуктов разложения является AgI . Поскольку при низких температурах иодистое серебро может кристаллизоваться в структуры вюрцита и сфалерита — и обе модификации

характеризуются различными экситонными спектрами, то СЛ кристаллов AgI сильно зависит от их политипного состава, на который в свою очередь влияют условия образования. Кроме того, вид СЛ в области полосы M должен зависеть и от ориентации кристаллов подслоя серебра в образцах. Мы предполагаем далее, что M -полоса в СЛ монокристаллов $RbAg_4I_5$, когда она имеет вид широкого максимума (рис. 3, кривая 1), обусловлена излучением AgI, образовавшегося в основном в результате разложения, т. е. выделения мелкодисперсной фазы AgI в процессе хранения кристаллов, и потому сильно уширена и размыта.

Широкая полоса L , расположенная в длинноволновой стороне от экситонной полосы A (с максимумом при 4.2 К около 390 нм), при гелиевых температурах наблюдалась почти во всех изученных образцах, некоторое исключение составляли напыленные пленки $RbAg_4I_5$. Результаты изуче-



ния СЛ большого числа кристаллов $RbAg_4I_5$ и поликристаллических пленок MAg_4I_5 ($M = Rb, K$), полученных различными способами и далее подвергнутых термообработкам, параллельно с исследованием их спектров отражения и пропускания предполагают для объяснения полосы L механизм, более сложный, чем был предложен в [7, 13]. Согласно [7, 13], излучение в спектральной области L -полосы обусловлено экситонами γ - $RbAg_4I_5$, локализованными на флуктуациях кристаллического потенциала, созда-

Рис. 7. Спектры люминесценции монокристалла $RbAg_4I_5$ из ацетона при 4.2 К до (1) и после 10-минутного облучения сфокусированным азотным лазером (2). $T = 4.2$ К.

ваемых катионным разупорядочением в γ -фазе. Однако этому предположению противоречат сильное смещение полосы в длинноволновую сторону относительно экситонной структуры в отражении и поглощении (L лежит за пределами контуров соответствующих полос) при той же температуре (рис. 1, 2) и отсутствие корреляции между шириной структуры экситона в отражении и присутствием и формой полосы L в СЛ. Заметим, что большое спектральное смещение полосы L можно было бы объяснить тем, что в люминесценции за счет большего времени жизни проявляются очень глубокие состояния хвоста плотности состояний. Но, по данным [1], времена затухания излучения в области 378 и 390 нм отличаются незначительно. Более того, нам удалось обнаружить резонансную полосу излучения L структуру в спектрах отражения $RbAg_4I_5$.

Далее обращает на себя внимание «неравновесный» характер излучения в области L -полосы; при фиксированной температуре кристалла вид спектра в этой области определяется термической предысторией образца, в частности очень сильно зависит от скорости охлаждения, т. е. от скорости перехода его через ($\beta \rightarrow \gamma$)-фазовый переход. В СЛ поликристаллических пленок, полученных из расплава быстрой ($\sim 10^4$ град/мин) закалкой, полоса L была доминирующей структурой, ее интенсивность на один-два порядка превосходила интенсивность остальных структур спектра. С течением времени, по мере того как пленка «отжигалась», интенсивность L резко падала. Иногда в спектрах отражения закаленных пленок структура, соответствующая экситонному излучению A , отсутствовала и наблюдалась широкая структура с максимумом при 380–385 нм (в зависимости от условий закалки).

Можно предположить, что полоса L связана с возможными включениями высокотемпературных фаз в матрицу γ -модификации и проявлением

в низкотемпературных СЛ их экситонных состояний и дефектов. Спектральное расположение полосы L в области «хвостов» поглощения при $T > 122$ К (рис. 2) не противоречит такой интерпретации.

Интересно отметить четкую прямую корреляцию между проявлением в СЛ эффектов реабсорбции экситонного излучения A и присутствием полосы L (рис. 5). Можно думать, что уменьшение диффузионной длины экситона, являющееся следствием ухудшения поверхности образца (переход от спектра 1 к 2 на рис. 5 достигался выдерживанием кристаллов во влажном воздухе или в атмосфере иода), приводит к эффективному уменьшению фазы, ответственной за L -полосу.

Не следует исключать и возможности проявления в СЛ различных низкотемпературных фаз $RbAg_4I_5$ (о некоторых из них сообщалось в [14, 15]), на образование которых также должны влиять условия прохождения образцов через фазовые переходы при охлаждении.

При повышении температуры интенсивность СЛ ослабевает, однако экситонную структуру в СЛ MAg_4I_5 удается регистрировать до перехода кристаллов в β -модификацию (температуры перехода в $RbAg_4I_5$ и KAg_4I_5 равны 122 и 139 К соответственно) — рис. 6. Установлено, что при нагревании образца от 4.2 до 80–90 К интенсивность и форма полосы L заметно не меняются, при последующем повышении температуры до ~ 120 К ее максимум смещается в длинноволновую сторону, достигая при $T \simeq 110$ К положения 405 нм; при этом увеличивается относительная интенсивность излучения экситона A , а в спектрах люминесценции, в которых при низких температурах полоса A не наблюдалась (рис. 6), она появляется и при $T \simeq 120$ К становится доминирующей в спектре.

В низкотемпературных СЛ $RbAg_4I_5$ нами была обнаружена новая полоса N с максимумом излучения 404–410 нм, к ее появлению приводило интенсивное освещение образца (рис. 7). Обсуждению свойств полосы и ее интерпретации предполагается посвятить отдельное сообщение.

Список литературы

- [1] Афанасьев М. М., Гоффман В. Г., Компан М. Е. // ЖЭТФ. 1983. Т. 84. № 4. С. 1310–1318.
- [2] Афанасьев М. М., Гоффман В. Г., Компан М. Е. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 5. С. 1540–1542.
- [3] Бредихин С. И., Ковалева Н. Н., Личкова Н. В. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 9. С. 2813–2818.
- [4] Аюпян И. Х., Монов А. Е., Новиков Б. В. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 37. № 10. С. 459–461.
- [5] Аюпян И. Х., Громов Д. Н., Мищенко А. В., Монов А. Е., Новиков Б. В., Яуфман М. Д. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 9. С. 2628–2633.
- [6] Афанасьев М. М., Гоффман В. Г., Компан М. Е. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 3. С. 940–941.
- [7] Аюпян И. Х., Громов Д. Н., Монов А. Е., Новиков Б. В., Шевцова С. Г. // Тез. докл. Всес. совещ. «Люминесценция молекул и кристаллов». Таллинн, 1987. С. 108.
- [8] Аюпян И. Х., Громов Д. Н., Ключихин А. А., Новиков Б. В., Оглоблин С. Г. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 1. С. 94–101.
- [9] Лидер К. Ф., Новиков Б. В. // Вестник ЛГУ. 1963. Т. 10. № 2. С. 45–51.
- [10] Недзвецкая И. В., Машлятина Т. М., Недзвецкий Д. С. // Опт. и спектр. 1976. Т. 40. № 1. С. 188–190.
- [11] Chandra S., Mohabeey V. K. // J. Phys. D. 1975. V. 8. P. 576–580.
- [12] Suri S. K., Henisch H. K. // Phys. St. Sol. (b). 1971. V. 44. N 2. P. 627–631.
- [13] Афанасьев М. М. // Автореф. канд. дис. Л., 1987.
- [14] Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Гоффман В. Г., Козлов Г. В., Мирзоянц Г., Торгашев В. И. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. № 6. С. 280–282.
- [15] Аюпян И. Х., Громов Д. Н., Новиков Б. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 5. С. 1475–1478.

Ленинградский государственный университет
Ленинград

Поступило в Редакцию
14 сентября 1989 г.