

- [5] Chmielowski M., Sosnovska I. // Sol. St. Com. 1983. V. 48. N 12. P. 1007—1010.
- [6] Белов К. П., Звездин А. К., Кадомцева А. М., Левитин Р. З. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках. М.: Наука, 1979. 317 с.
- [7] Remeika J. P., Cometañi T. Y. // Mat. Res. Bull. 1968. V. 3. N 11.
- [8] Данышин Н. К., Крамарчук Г. Г., Сдвижков М. А. // Тез. докл. 18-й Всес. конф. по физике магнитных явлений. Калинин, 1988. С. 710—711.
- [9] Балбашов А. М., Козлов Г. В., Лебедев С. П., Мухин А. А., Пронин А. Ю., Прохоров А. С. // Препринт ИОФАН. 1988. № 97.
- [10] Loewenhaupt M., Sosnovska I., Frich B. // J. de Phys. 1988. V. 49. N 12. Suppl. 2. P. 921—922.
- [11] Koshizuki N., Hayashi K. // J. Mag. Mat. 1983. V. 31—34. Pt 2. P. 569—570.
- [12] Синицын Е. В., Бострем И. Г. // ЖЭТФ. 1983. Т. 85. № 2. С. 661—669.
- [13] Barilo S. N., Ges' A. P., Guretski S. A., Dan'shin N. K., Kramarchuk G. G., Louginets A. M., Sdvizhkov M. A., Fedotova V. V. // Acta Phys. Pol. 1989. V. A76. N 1. P. 69—73.

Донецкий физико-технический институт
АН УССР
Институт физики твердого тела
и полупроводников АН БССР
Минск

Поступило в Редакцию
8 июня 1990 г.

УДК 535.37

© Физика твердого тела, том 33, № 2, 1991
Solid State Physics, vol. 33, № 2, 1991

АВТОЛОКАЛИЗОВАННЫЕ ЭКИТОНЫ И ЭКСИТОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ОКСОГАЛОГЕНИДАХ ВИСМУТА И СУРЬМЫ

В. М. Юров, Д. М. Лозинский, Т. А. Кукетаяев

Оксогалогениды висмута и сурьмы имеют ярко выраженную слоистую структуру. В пакете между слоями связь носит ионный характер, а между пакетами — ван-дер-ваальсовский [1]. Спектр фундаментального поглощения в области 3.0—6.0 эВ представлен тремя полосами, связанными с электронными переходами в ионах Bi^{3+} и Sb^{3+} [2] (рис. 1).

В настоящем сообщении мы обсудим, какое приближение лучше описывает реальную ситуацию в оксогалогенидах висмута и сурьмы — модель катионного или анионного экситона.

В модели анионного экситона оптический переход осуществляется с np^6 оболочки аниона на $nsnp$ -уровень аниона или $(n+1)s$ -уровень Bi^{3+} или Sb^{3+} . В модели катионного экситона оптический переход осуществляется с ns^2 -уровня Bi^{3+} или Sb^{3+} на возбужденный $nsnp$ -уровень того же иона. Оптическое создание анионного экситона в BiOCl требует примерно такую же энергию, как и в KCl (~8 эВ).

Перечислим основные доводы в пользу того, что самый низкоэнергетический экситон в оксогалогенидах висмута и сурьмы генетически связан с катионом.

1. Соответствие спектров поглощения оксогалогенидов висмута и сурьмы и ШГК, активированных Bi^{3+} и Sb^{3+} [2].

2. Оценка энергии анионного экситона по известной формуле [3] дает слишком большую энергию для длинноволновой полосы поглощения.

3. Валентная зона анионов расщеплена в результате спин-орбитального взаимодействия. Соответствующее расщепление в хлориде (0.11 эВ) и бромиде (0.47 эВ) в спектрах оксогалогенидов висмута и сурьмы отсутствует. Структура спектра (первые три интенсивные полосы) соответствует спин-орбитальному расщеплению ионов Bi^{3+} и Sb^{3+} (3P_1 , 3P_2 , 1P_1) в $nsnp$ -конфигурации в кристалле.

Таким образом, низкоэнергетические экситонные состояния в оксогалогенидах висмута и сурьмы — это катионный экситон, образованный дыркой s -типа и электроном p -типа. Аналогичная ситуация характерна также для галоидных солей таллия, свинца и некоторых других металлов [4, 5].

При возбуждении в длинноволновой экситонной полосе поглощения

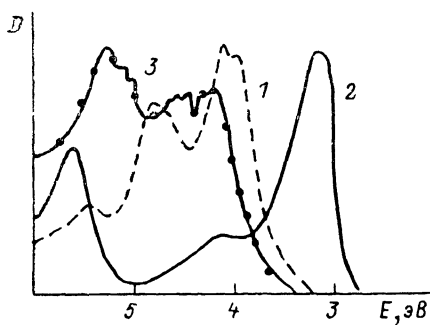


Рис. 1. Спектры фундаментального поглощения BiOCl (1), BiOBr (2) и SbO_5Cl_2 (3).

в оксогалогенидах висмута и сурьмы при низкой температуре возникает широкополосное излучение (рис. 2, а) с большим стоковым сдвигом и затухающее при температурах 180—200 К (рис. 2, б). Большие стоковые потери означают, что излучение экситонов происходит после значительной колебательной релаксации, и, следовательно, они испытывают автолокализацию. Укажем на аргументы, говорящие в пользу того, что экситоны в оксогалогенидах висмута и сурьмы испытывают автолокализацию и излучают из этого состояния: 1) большие стоковые потери; 2) большие полу-

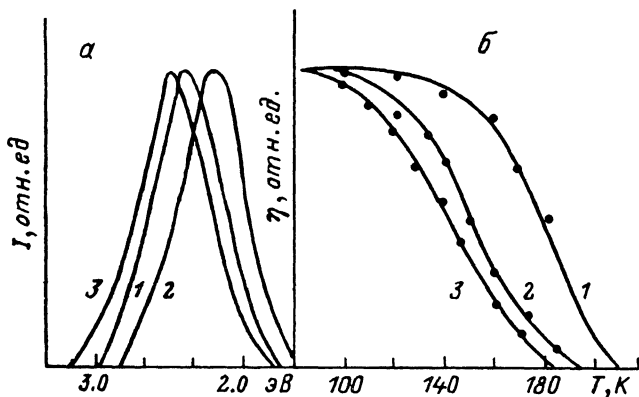


Рис. 2. Спектры излучения BiOCl (1), BiOBr (2) и $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ (3) при 80 К (а) и температурная зависимость относительного квантового выхода η люминесценции экситонов в BiOCl (1), BiOBr (2) и $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ (3) (б).

ширины экситонных полос излучения; 3) низкая энергия теплового гашения этого излучения, что характерно для люминесценции автолокализованных экситонов; 4) спектры возбуждения экситонного свечения состоят из одной полосы, максимум которой попадает в область экситонного пика в спектре поглощения.

Предпринятые нами попытки обнаружения молекулярных образований типа V_k -центров ни в оптических спектрах, ни в спектрах ЭПР не увенчались успехом. Отсутствие V_k -центров наряду с фактом, что дырки в этих кристаллах более подвижны, чем электроны, позволяет предположить, что автолокализация экситонов в оксогалогенидах висмута и сурьмы происходит благодаря автолокализации p -электронов. Это укладывается в общую закономерность, отмеченную в работе [6], что s -дырки и s -электроны, по-видимому, никогда не испытывают автолокализации.

Нами исследовался длинноволновый край поглощения в оксогалогенидах висмута и сурьмы в температурном интервале 80—300 К. Оказалось, что и в этих кристаллах с большой точностью выполняется правило Урбаха. По зависимости $\sigma(T)$ определены параметры экситон-фононного взаимодействия σ_0 и $\hbar\omega_\phi$ (константа связи и энергия фононов, актуальные

Кристалл	E_m^x , эВ	E_m^I , эВ	δ^x , эВ	δ^I , эВ	$\Delta E_{ст}$, эВ	Q , мэВ	σ_0	$\hbar\omega_{ф}$, мэВ
BiOCl	3.75	2.40	0.28	0.32	1.75	113	0.027	52.8
BiOBr	3.60	2.20	0.23	0.30	1.40	72	0.029	56.2
Sb ₄ O ₅ Cl ₂	3.50	2.45	0.26	0.32	1.05	68	0.030	62.7
KCl	7.76	2.54	—	—	5.24	7.3	0.78	14.7
KBr	6.76	2.28	—	—	4.38	37	0.77	10.5
NaCl	7.93	3.36	—	—	4.57	99	0.76	10.3

Примечание. E_m^x, I , δ^x, I — максимумы и полуширины полос поглощения x и излучения I ; $\Delta E_{ст}$ — стоксовы потери; Q — энергия активации температурного тушения.

в формировании спада экситонного поглощения), значения которых наряду с другими характеристиками экситонов в оксогалогенидах висмута и сурьмы представлены в таблице, где аналогичные характеристики приведены также для ЦГК. Из этой таблицы видно, что параметр σ_0 на порядок отличается от σ_0 в ЦГК. Далее, если в формировании спада длинноволнового поглощения в ЦГК участвуют акустические фононы, то в оксогалогенидах висмута и сурьмы энергия фононов попадает в область оптических колебаний. Указанные различия обусловлены различием в электронной структуре автолокализованных экситонов в ЦГК и оксогалогенидах висмута и сурьмы. В последних автолокализация экситона, как показано выше, осуществляется благодаря автолокализации электрона. Соответственно этому эффективная масса осциллятора оказывается малой, что приводит к увеличению эффективной частоты фононов ($\omega_{эфф} \sim \sqrt{k/m}$, k — константа упругой связи), актуальных в формировании длинноволнового края поглощения в оксогалогенидах висмута и сурьмы.

Список литературы

- [1] Нурғалиев Б. З. // Автореф. канд. дисс. М., 1985. 115 с.
- [2] Юров В. М., Лозинский Б. М., Кукетаев Т. А. // Тез. докл. Всес. совещ. ВУФ-89. Иркутск, 1989.
- [3] Knox R. S. // Sol. St. Phys. Suppl. 5. N. Y. and London, 1963. P. 156.
- [4] Vachrach R. Z., Brown F. L. // Phys. Rev. 1970. V. B1. P. 818.
- [5] Плеханов В. Г., Куусманн И. Л. // Тр. ИФ АН ЭССР. 1976. № 46. С. 81.
- [6] Луцкий Ч. Б. // Экситоны / Под ред. Э. И. Рашба и М. Д. Стерджа. М., 1985. С. 362—384.

Карагандинский
государственный университет

Поступило в Редакцию
9 февраля 1990 г.

В окончательной редакции
18 июня 1990 г.