

## ЭКСИТОНЫ В КРИСТАЛЛЕ С СУПЕРИОННЫМ ПЕРЕХОДОМ

*И.Х.Акопян, А.Е.Монов, Б.В.Новиков*

Впервые обнаружены не прямые экситоны в  $\gamma$ - и  $\beta$ -фазах кристалла  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . Оценены энергии образования прямого и непрямого экситонов в  $\gamma$ -фазе. Исследовано поведение экситонов при переходе кристалла в разупорядоченное состояние.

Классический суперионный проводник  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  существует в 3-х модификациях<sup>1</sup>. Переход в суперионное состояние с резким изменением проводимости происходит при 121,8 К, его связывают с частичным разупорядочением кристалла (фазовый переход 1-го рода порядок – беспорядок). При 209 К имеет место фазовый переход 2-го рода  $\beta \rightarrow \alpha$ <sup>1</sup>), сопровождающийся относительно небольшим изменением проводимости и полным разупорядочением подрешетки серебра.

Низкая температура суперионного перехода делает кристалл  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  удобным объектом для исследования влияния разупорядочения на экситонные состояния. В настоящей работе исследования экситонных спектров  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  выполнены на монокристаллах, выращенных нами из раствора в HI по методике<sup>3</sup> с использованием специально очищенных AgI и RbI, а также на поликристаллических пленках толщиной 0,5 – 2 мкм. Экситонные спектры пропускания и отражения в стационарном и модуляционном режимах изучались в интервале 4 – 295 К. Модуляция по длине волны осуществлялась колебанием плоской

1) В работе<sup>2</sup> высказаны соображения о принадлежности этого перехода к фазовым переходам 1-го рода

кварцевой пластинки, помещенной перед выходной щелью монохроматора ДМР-4. Система термостабилизации позволяла поддерживать постоянную температуру в области фазовых переходов с точностью  $\pm 0,5$  К. Люминесценция кристаллов возбуждалась азотным лазером с  $\lambda_{\text{возб.}} = 337$  нм.

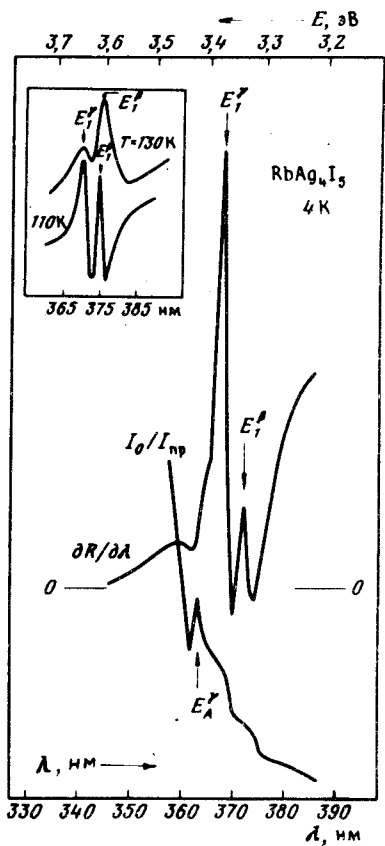


Рис. 1

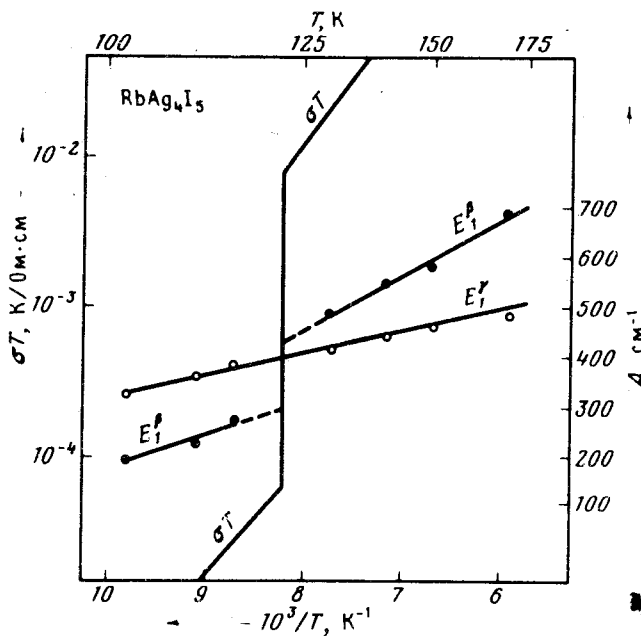


Рис. 2

Рис.1. СМО поликристаллической пленки  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  при разных температурах и спектр пропускания при 4К в относительных единицах

Рис.2. Температурная зависимость максимумов СМО  $E_1^\gamma$  и  $E_1^\beta$ . Кривая зависимости ионной проводимости  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  от температуры  $\sigma T(T)$  взята из [7]

В спектре пропускания пленок при 4,2 К (рис.1) отчетливо видны две характерные для непрямых экситонных переходов ступеньки. Особенности в спектре пропускания соответствуют резкие изменения в модуляционном спектре отражения (МСО). Мы считаем, что наиболее яркая особенность в МСО при  $E_1^\gamma = 3,372$  эВ и соответствующая ей ступенька в пропускании связаны с прямым переходом в основное экситонное состояние с возбуждением оптического фона в  $\gamma$ -фазе  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . В некоторых пленках удавалось наблюдать расщепление основного максимума МСО.

Если принять, что экситон взаимодействует с фоном  $107 \text{ см}^{-1}$ , то энергия образования непрямого экситона в  $\gamma$ -фазе составляет при 4,2 К  $E_{\text{экс}}^\gamma = 3,359$  эВ, а при 77 К  $E_{\text{экс}}^\gamma = 3,346$  эВ.

В области большого коэффициента поглощения в спектре пропускания обнаружена асимметричная линия с максимумом поглощения при  $E_A^\gamma = 3,417$  эВ, которую мы относим к прямым экситонным переходам в  $\gamma$ -фазе.

В монокристаллах для энергий  $E_1^\gamma$  и  $E_{\text{экс}}^\gamma$  получены значения 3,340 эВ и 3,327 эВ, соответственно, т.о. спектр в пленках смещен в коротковолновую сторону на 0,032 эВ.

Наиболее длинноволновая ступенька и соответствующая ей особенность в МСО при  $E_1^\beta = 3,329$  эВ (рис.1) в разных пленках может занимать различное спектральное положение в диапазоне 3,329 – 3,344 эВ. Интенсивность этой структуры также меняется от образца к образцу, она максимальна в пленках, закаленных и отожженных в специальных режимах. Мы

считаем, что ступенька эта обусловлена непрямыми экситонными переходами в высокотемпературной  $\beta$ -фазе, которая в небольшом количестве может присутствовать в „замороженном” состоянии в низкотемпературной  $\gamma$ -фазе <sup>5 1)</sup>. Подтверждением этому может служить рост интенсивности максимума  $E_1^\beta$  с повышением температуры (рис.1) и также различное температурное смещение максимумов  $E_1^\gamma$  ( $1,7 \cdot 10^{-4}$  эВ/град) и  $E_1^\beta$  ( $4,0 \cdot 10^{-4}$  эВ/град).

Сходные особенности в МСО  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  наблюдались в работе <sup>6</sup>. Однако, авторы не изучали спектров пропускания и связали всю наблюдаемую ими структуру с прямыми экситонными переходами в  $\gamma$ - $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ .

Характерно, что полуширины максимумов  $E_1^\gamma$  и  $E_1^\beta$  различным образом меняются в области первого фазового перехода (рис.2). Полуширина максимума  $E_1^\gamma$  меняется плавно, а полуширина  $E_1^\beta$  испытывает скачок при температуре перехода  $\gamma \rightarrow \beta$ . Такое поведение может означать, что с повышением температуры уменьшаются области, занимаемые  $\gamma$ -фазой, однако, внутренняя кристаллическая структура в них не меняется. Одновременно увеличиваются области, занимаемые  $\beta$ -фазой. Влияние разупорядочения в  $\beta$ -фазе на экситоны сказывается в тот момент, когда возникает высокая ионная проводимость и ионы серебра становятся подвижными в решетке. На рисунке 2 четко виден вклад теплового уширения и уширения, связанного с суперионным разупорядочением.

Аналогичные особенности в МСО и спектре пропускания, соответствующие непрямому экситонному поглощению, обнаружены нами в пленках  $\text{KAg}_4\text{I}_5$  и  $\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$ . В  $\text{KAg}_4\text{I}_5$  при  $T = 4,2$  К интенсивный дублетный максимум МСО расположен при 3,343 и 3,327 эВ, а в  $\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$  наблюдались при 4,2 К сильный максимум МСО при 3,331 эВ и более слабая структура при 3,308 эВ.

В спектре фотолюминесценции  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  в области обнаруженной ранее <sup>8</sup> люминесценции при  $T = 4,2$  К наблюдались 3 широких максимума излучения при 3,138 эВ, 3,061 эВ и 3,002 эВ, расположенных на сплошном фоне, который обрывается с коротковолновой стороны при 3,245 эВ.

#### Литература

1. Geller S. Science, 1967, 157, 310; Phys. Rev., 1976, B14, 4345.
2. Андреев В.Н., Гоффман В.Г., Гурьянов А.А., Захарченя Б.П., Чудиновский Ф.А. Письма в ЖЭТФ, 1982, 36, 61.
3. Manning M.R., Venuto G.J., Boden D.P. J. Electrochem. Soc., 1971, 118, 2031.
4. Gallagher D.A., Klein M.V. Phys. Rev., 1979, B19, 4282.
5. Кукоз Ф.И., Деспотули А.Л. ФТТ, 1982, 24, 2491.
6. Bauer R.S., Huberman B.A. Phys. Rev., 1976, B13, 3344.
7. Funke K. Progr. Sol. St. Chem. 1976, 11, 345.
8. Афанасьев М.М., Гоффман В.Г., Компан М.Е. ФТТ, 1982, 24, 1540.

Ленинградский  
государственный университет  
им. А.А.Жданова

Поступила в редакцию  
17 марта 1983 г.

1) Мы не исключаем того, что наблюдаемая в пленках дополнительная структура МСО обусловлена запрещенными экситонными состояниями, которые усиливаются при переходе соединения в разупорядоченную фазу.