

[3] С. Б. Персинен. Изв. АН СССР, сер. физ., 33, № 6, 1969.

[4] D. Pooley, W. A. Runceman. J. Phys. C, 3, 4815, 1970.

[5] J. M. Blair, D. Pooley, D. Smith. J. Phys. C., 5, 1537, 1972.

Поступило в Редакцию 23 июля 1976 г.

УДК 535.37+548.0

ЭКСИТОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ 2H- И 4H-ПОЛИТИПОВ β -AgJ

Т. М. Машлятина, И. В. Недзвецкая,
Н. А. Видмонт и Д. С. Недзвецкий

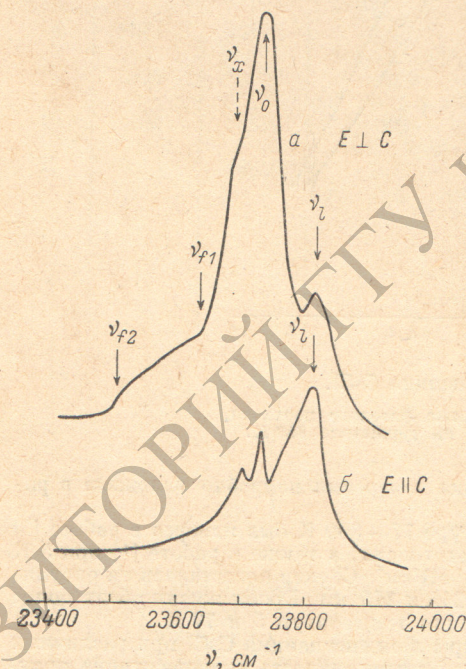
Ранее мы сообщали о низкотемпературной люминесценции монокристаллов β -AgJ [1, 2], которые, как выяснилось в дальнейшем, принадлежали к 2H-политипу. В настоящей работе приводятся результаты исследования спектров люминесценции 2H- и 4H-политипов β -AgJ при 4.2 и 77 К. Монокристаллы выращивались как из растворов [3] (при этом получалось оба политипа, что согласуется с данными [4]), так и из гелей [5] (2H-политип).

В спектрах люминесценции кристаллов 4H-политипа при 4.2 К на фоне сплошного излучения наблюдаются узкие линии. Число и интенсивность их меняется от кристалла к кристаллу, что позволяет отнести эти линии к экситонно-примесным комплексам.

Хотя политип 4H по сравнению с 2H обладает большим числом кристаллографически неэквивалентных мест, спектр люминесценции его содержит меньше линий, чем спектр кристаллов 2H, выращенных в одном с ним растворе. При 4.2 К не удалось выделить люминесценцию, принадлежащую свободному экситону. Вероятно, в наших образцах при таких температурах большая часть свободных экситонов локализуется около примесей, образуя связанные комплексы.

При повышении температуры до 77 К в спектрах люминесценции 2H- и 4H-кристаллов исчезают почти все узкие линии и сплошной фон. Спектры кристаллов, принадлежащих разным политипам, становятся подобными друг другу, отличаясь небольшим энергетическим сдвигом (см. таблицу), и в дальнейшем обсуждаются вместе. Типичный спектр приведен на рисунке.

Наиболее интенсивную широкую линию ν_0 (см. рисунок, а) можно приписать излучению свободного экситона. В пользу этого предположения свидетельствуют энергетическая близость полосы ν_0 к интенсивным максимумом отражения в соответствующих политипах [6-8] и совпадение полосы ν_0 в 2H-политипе с интенсивной полосой поглощения пленок β -AgJ [2]. Линия ν_0 поляризована и наблюдается только при $E \perp C$ (C — гексагональная ось симметрии кристалла), что соответствует поляризации экситона A в кристаллах со структурой вюрцита. Большая полуширина линий (100—110 см^{-1}) обуслов-



Вид типичного спектра люминесценции в кристалле 2H-политипа при 77 К.

а — для поляризации $E \perp C$, б — $E \parallel C$. За исключением плеча ν_x , наблюдаемого только в 2H, спектр люминесценции кристаллов 4H полностью подобен.

лена тем, что излучение идет из всей области поляризованного «горла» [11]. Эта область в β -AgJ достаточно протяженная, так как велико продольно-поперечное расщепление экситонных состояний (порядка 8 мэВ для 2H- [8] и 4H-политипов [7]). Возбуждение люминесценции происходит через зону, и первоначально, вероятно, образуются экситоны A и B в различных состояниях, термализующиеся затем в самое нижнее возбужденное состояние кристалла $n=1$ экситона A , которое только и наблюдается в излучении.

Длинноволновое крыло $\nu_{f1} - \nu_{f2}$ около линии ν_0 протяженностью (123 ± 3) и (121 ± 3) см^{-1} в 2H- и 4H-политипах соответственно, наблюдаемое только при $E \perp C$, является

повторением ν_0 с LO (Γ)-фононом. Энергии фононов согласуются со значением 123.2 см^{-1} , найденным из спектров связанных экситонов [1], и в пределах ошибок опыта одинаковы для обоих политипов. Этот вывод согласуется с литературными данными о постоянстве «главных» фононов в различных политипах $\alpha\text{-SiC}$ [5] и PbJ_2 [10]. Ход интенсивности фононных повторений не имеет характерной для экситонов формы максвелловского распределения по скоростям, что, вероятно, связано с излучением экситонов из поляритонной области, где они могут и не находиться в состоянии теплового равновесия.

В кристаллах $\beta\text{-AgJ}$ с яркой люминесценцией спектр излучения при 77 К тянется до $\approx 4170 \text{ \AA}$, плавно сходя по интенсивности. На фоне этого спектра выделяется линия ν_l (см. рисунок). Эта линия наблюдается во всех исследованных нами образцах обоих политипов с неизменной интенсивностью по отношению к линии ν_0 и поэтому ее следует отнести к собственному свечению кристалла. По своему положению линия ν_l близка к минимуму отражения [7] и ее существование может быть обусловлено «окном прозрачности» [11], т. е. резким уменьшением отражения света люминесценции на границе кристалл—воздух для узкого интервала длин волн. Не отрицая такого объяснения, отметим, что линия ν_l наблюдается при 4.2 К в виде узких линий люминесценции в обоих политипах, резонансно совпадая с узкими линиями поглощения, которые наблюдаются и при $E \parallel C$. При 77 К в поляризации $E \parallel C$, когда исчезает линия ν_0 , на месте ν_l наблюдается полоска иногда со слабо выраженной структурой. На основании этих фактов мы считаем, что при $E \perp C$ линия ν_l в основном обусловлена существованием «окна прозрачности», а при $E \parallel C$ — излучением продольного экситона.

При 77 К в спектрах люминесценции в поляризации $E \parallel C$ на месте полосы ν_0 наблюдается несколько (2—4) узких линий, положение и интенсивность которых меняются от кристалла к кристаллу. Изменчивость узких линий свидетельствует о принадлежности их к экситонно-примесным комплексам. Присутствие этих линий при $E \parallel C$ указывает, что комплексы возникают при связывании на примесях экситонов B . Судя по спектрам люминесценции при 4.2 К, в обоих политипах могут существовать и более глубокие связанные экситоны (например, для 2H-политипа линии в области $4225\text{—}4315 \text{ \AA}$ [1]), но при 77 К они не наблюдаются, за исключением только линий изоэнергетичных $n=1$ экситона A .

Смещение полосы ν_0 при переходе от 2H-к 4H-политипу составляет $(164.6 \pm 1) \text{ см}^{-1}$, смещение линии ν_l — $(167.7 \pm 0.6) \text{ см}^{-1}$. Различие в смещениях, вероятно, обусловлено изменением продольно-поперечного расщепления при переходе от 2H-к 4H-политипу [7]. Для узких линий мелких связанных экситонов, принадлежащих одинаковым центрам, и генетически связанных с экситоном A при переходе от политипа к политипу можно ожидать такую же величину смещения, как и для ν_0 . Действительно, в спектрах люминесценции обоих политипов при 4.2 К наблюдается узкая линия с примыкающим к ней крылом 4233.5 \AA в 2H- и 4263.19 \AA в 4H-политипах. Разность энергий этих линий $(164.2 \pm 0.4) \text{ см}^{-1}$ хорошо совпадает со смещением линии ν_0 .

Полоса 450 нм, бесструктурная при 77 К, в кристаллах 2H, выращенных из гелей, наблюдается с различной интенсивностью и очень слаба или отсутствует в кристаллах 4H, выращенных из растворов. Но если в растворы добавлять HgJ_2 , PbJ_2 и особенно J_2 , то получают кристаллы с интенсивной полосой 450 нм. Это подтверждает ранее [1] высказанное предположение о связи полосы 450 нм с вакансиями серебра.

Литература

- [1] И. В. Недзвецкая, Т. М. Машлягина, Д. С. Недзвецкий. *Оптика и спектр.*, 40, 188, 1976.
- [2] И. В. Недзвецкая. Автореф. канд. дисс. Л., 1974.
- [3] G. Cochran. *Brit. J. Appl. Phys.*, 18, 687, 1967.
- [4] P. R. Prader. *Acta Cryst.*, A20, 369, 1974.
- [5] E. S. Halberstadt. *Nature*, 216, 574, 1974.
- [6] J. Bohandy, J. C. Murphy, K. Moortjani, P. E. Fraley. *Phys. St. Sol. (b)*, 49, K91, 1971.
- [7] И. В. Недзвецкая, В. В. Кондратьева, Т. М. Машлягина, Н. А. Видман, Д. С. Недзвецкий. *Физ. низк. темпер.*, 1977.
- [8] M. Bettini, S. Suga, R. Haisson. *Sol. St. Comm.*, 15, 1885, 1974.
- [9] Г. Б. Дубровский, В. М. Савхан. *ФТТ*, 17, 2776, 1975.
- [10] A. Grisel, Ph. Schmid. *Phys. St. Sol. (b)*, 73, 587, 1976.
- [11] С. А. Пермогоров, А. В. Сельвин. *ФТТ*, 15, 3025, 1973.

Поступило в Редакцию 23 июля 1976 г.

Положение структурных особенностей спектров экситонной люминесценции 2H- и 4H-политипов $\beta\text{-AgJ}$ при 77 К

Обозначения	$\epsilon, \text{ см}^{-1}$	
	2H	4H
ν_l *	23815.9 *	23648.3 *
ν_0	23727	23563
ν_{f1}	23648	23486
ν_{f2}	23523	23365

* Энергии при $T = 4.2 \text{ К}$.