

Б. У. БАРЩЕВСКИЙ, В. Н. БАТОГ, Г. М. САФРОНОВ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ В СПЕКТРАХ АННИГИЛЯЦИОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

(Представлено академиком И. В. Тананаевым 22 VI 1972)

При гелиевых температурах фотохимические реакции в AgHal не протекают под действием излучения из полосы собственного поглощения. Падающая лучистая энергия превращается в энергию краевого излучения, природа которого была недостаточно ясной. Узкие линии в спектрах излучения кристаллов галогенидов серебра при низких температурах наблюдались рядом исследователей (¹⁻⁶). Козырева и Мейкляр (⁵) первыми выделили в AgBr серию из 4 линий, описываемых формулой $\nu_n = \nu_\infty - R'/n^2$, где $\nu_\infty = 21551 \text{ см}^{-1}$, $R' = 3681 \text{ см}^{-1}$; $n = 2, \dots, 5$. Ими обнаружено при $T = 4,2^\circ \text{ К}$ в AgBr 29 линий в интервале длин волн 4175–5050 Å и затем дополнительно несколько линий в области 4743–4885 Å (⁶), а также линии люминесценции в AgBr с примесями 1 мол. % AgBr и 0,01 мол. % CdBr₂. За исключением трех линий, все линии, обнаруженные в спектре люминесценции AgBr + 10⁻² мол. % CdBr₂, встречаются в спектре излучения AgBr + 1 мол. % AgJ. В этом же спектре содержится большинство линий, наблюдавшихся в AgBr, что позволяет думать, что эти линии принадлежат основному веществу. Найденные в AgBr и AgBr с примесями линии смещены относительно друг друга в пределах не более 3–4 Å, что, по-видимому, связано с методикой их определения. Среди совокупности обнаруженных линий нам удалось выделить помимо серии Козыревой — Мейклара небольшие группы линий, описываемых приведенной выше формулой при том же значении R' , но с другими значениями ν_∞ .

1) Для $\nu_n = \nu_\infty - 3681/n^2$, где $\nu_\infty = 24823 \text{ см}^{-1}$, экспериментально наблюдались две линии, соответствующие $n = 1, 2$ с длинами волн 4730 (21142 см⁻¹) и 4184 Å (23883 см⁻¹). Значение ν_∞ совпадает с шириной запрещенной зоны. 2) Для $\nu_n = 22062 - 3681/n^2$, для значений $n = 2, 8$ наблюдались линии, совпадающие с вычисленными (21142 и 22002 см⁻¹), так же как и ν_∞ . Для $n = 3$ наблюдалась линия 21636 (в AgBr + 1 мол. % AgJ) с расхождением в 17 см⁻¹. 3) Для $\nu_n = 21142 - 3681/n^2$ наблюдались линии, соответствующие значениям $n = 4, 5, 7$, почти совпадающие с вычисленными (20921, 20984, 21070 см⁻¹) с расхождением менее 10 см⁻¹. Для ν_∞ результаты расчета и эксперимента совпадают. Для $n = 3, 6$, которым соответствуют линии с волновыми числами 20733 и 21035 см⁻¹, в AgBr + 0,01 мол. % CdBr₂ наблюдались линии с волновыми числами 20725 и 21030 см⁻¹. 4) Для $\nu_n = 20222 - 3681/n^2$ наблюдались линии, соответствующие $n = 2, 5$ (19802 и 20068 см⁻¹), расхождение экспериментальных данных с вычисленными менее 10 см⁻¹. 5) Для $\nu_n = 23903 - 3681/n^2$ наблюдались линии, соответствующие ν_∞ , $n = 6$ (23798 см⁻¹).

Приведенные нами значения ν_∞ описываются формулой теории экситонов Ванье — Мотта:

$$\nu_\infty = E_g/hc - iR', \quad (1)$$

где для случая 1) $i = 0$; 2) $i = 3/4$; 3) $i = 1$; 4) $i = 5/4$; 5) $i = 1/4$.

Для четырех линий, объединенных Козыревой и Мейкларом в серию, $i = 1 - 1/3^2 = 8/9$. Для этой серии линий волновые числа совпадают с обнаруженными экспериментально:

$$\nu_n = \left[\frac{E_g}{hc} - \left(1 - \frac{1}{3^2} \right) R' \right] - \frac{R'}{n^2}.$$

n	2	3	4	5	6	7	8	∞
Найдено, см^{-1}	20 631	21 142	21 321	21 404	Не наблюдалось	21 496	21 551	
Вычислено, см^{-1}	20 631	21 142	21 320	21 404	21 449	21 476	21 494	21 551

Совпадение расчета с экспериментом следует считать полным. Нами указана линия для $n=8$, встречающаяся в спектре краевой люминесценции $\text{AgBr} + 1 \text{ мол. \% AgJ}$, в котором, как указывалось выше, встречаются почти все линии спектра люминесценции $\text{AgBr} + 0,01 \text{ мол. \% CdBr}_2$.

Кроме того, некоторые совокупности линий в AgBr описываются закономерностями иного вида.

$$6) \nu_n = \left[\frac{E_g}{hc} - \left(1 + \frac{1}{3^2} \right) R' \right] - \frac{R'}{n^2} = 20733 - \frac{R'}{n^2}.$$

n	2	3	4	5	6	7	∞
Найдено, см^{-1}	19 802	Не обн.	20 513	Не обн.	20 631	20 661	20 725
Вычислено, см^{-1}	19 813	20 324	20 503	20 586	20 631	20 658	20 733

$$7) \nu_n = \left[\frac{E_g}{hc} - \left(1 + \frac{1}{4^2} \right) R' \right] - \frac{R'}{n^2} = 20912 - \frac{R'}{n^2}.$$

n	2	3	4	5	∞
Найдено, см^{-1}	Не обн.	20 513	20 768	20 807	20 921
Вычислено, см^{-1}	19 992	20 503	20 765	20 810	20 912

$$8) \nu_n = \left[\frac{E_g}{hc} - \left(1 + \frac{1}{5^2} \right) R' \right] - \frac{R'}{n^2} = 20995 - \frac{R'}{n^2}.$$

n	2	3	4	7	∞
Найдено, см^{-1}	20 068	20 619	20 768	20 921	20 986
Вычислено, см^{-1}	20 075	ближайшая 20 586	20 765	20 920	20 995

Учитывая, что оптическим фононам $\nu_0 = (\epsilon_0 / \epsilon_\infty)^{1/2} \nu_e = 0,78 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$, где ϵ_0 — статическая (низкочастотная) диэлектрическая проницаемость, ϵ_∞ — динамическая диэлектрическая проницаемость из области наблюдения линий люминесценции, а $\nu_e = h / (\mu \beta^2)$, где μ — приведенная масса экситона, β — расстояние электрон — дырка, соответствует волновое число $260,5 \text{ см}^{-1}$ ($0,0323 \text{ эв}$), следующие линии имеют фононные повторения (в см^{-1}), что подтверждается экспериментом: $21404 - 21142 = 262$, $20513 - 20251 = 260$, $20773 - 20513 = 260$, $20062 - 19802 = 260 \text{ см}^{-1}$.

Все выделенные нами линии описываются общей формулой

$$\nu_{in} = \left[\frac{E_g}{hc} - iR \right] - \frac{R'}{n^2} - \nu_0, \quad (\text{II})$$

где выражение в скобках является граничной частотой каждой серии с закономерностью $i = 0, \left(1 - \frac{1}{2^2} \right), \dots, \left(1 - \frac{1}{6^2} \right), 1, \left(1 + \frac{1}{2^2} \right), \dots, \left(1 + \frac{1}{6^2} \right)$.

На основе формулы (II) по спектроскопическим данным нами получена ширина запрещенной зоны E_g в AgBr . Она оказалась равной $3,0775 \text{ эв}$ для $T = 4,2^\circ \text{ К}$, что совпадает со значением $3,08 \text{ эв}$, найденным по фотоэлектрическим измерениям с учетом температурного измерения ширины зоны ⁽⁸⁾. По этим же данным для AgBr , учитывая, что энергетическое расстояние между наблюдаемыми максимумами фототока зависит от температурного изменения диэлектрической проницаемости ϵ , входящей в выражение для R' , было найдено, что $R' = 0,455 \text{ эв}$ ⁽⁸⁾. Это хорошо совпадает с описываемым выше значением 3681 см^{-1} ($0,456 \text{ эв}$), вычисленным по линиям спектра люминесценции. Из значения $R' = \frac{13,6}{s^2} \frac{\mu}{m_e}$, полученного из спектроскопических исследований, для $\epsilon = 3,87$ при $4,2^\circ \text{ К}$, следует, что отношение приведенной массы экситона к эффективной мас-

се электрона $\mu / m_e = 0,5$ имеет точно такое же значение, как и определенное нами по положению максимумов фототока (⁸, ⁹).

Авторы (⁵) обнаружили линии краевой люминесценции при $T = 4,2^\circ \text{K}$ и в AgCl . В интервале длин волн 4119–4548 Å (24278–21988 cm^{-1}) ими обнаружено 30 линий, из которых мы выделили группы, описываемые уравнением (11). Необходимая для расчетов ширина запрещенной зоны была подсчитана нами по фотоэлектрическим данным работы (⁸) и принята равной 3,382 эв или соответственно 27280 cm^{-1} . Константа Ридберга для экситона в AgCl $R' = 0,4970$ эв, или 4010 cm^{-1} . Далее приводим результаты расчетов (cm^{-1}) для AgCl

$$1) \quad \nu_n = \left[\frac{E_g}{hc} - R' \right] - \frac{R'}{n^2} = 23270 - \frac{4010}{n^2}$$

n	2	3	4	5	6	7	8	∞
Найдено, cm^{-1}	22 277	22 810	Не обнаружено	23 148	Не обн.	23 213	23 272	
Вычислено, cm^{-1}	22 268	22 825	23 020	23 110	23 160	23 190	23 208	23 270

$$2) \quad \nu_n = \left[\frac{E_g}{hc} - \frac{8}{9} R' \right] - \frac{R'}{n^2} = 23716 - \frac{4010}{n^2}$$

n	2	3	6	7	8	9	∞
Найдено, cm^{-1}	22 727	23 272	23 602	Не обнаружено	23 663	23 719	
Вычислено, cm^{-1}	22 714	23 271	23 605	23 634	23 653	23 666	23 716

$$3) \quad \nu_n = \left[\frac{E_g}{hc} - \frac{1}{2^2} R' \right] - \frac{R'}{n^2} = 24273 - \frac{R'}{n^2}$$

n	2	3	5	∞
Найдено, cm^{-1}	23 272	23 719	24 131	24 272
Вычислено, cm^{-1}	23 271	23 728	24 123	24 273

$$4) \quad \nu_n = \left[\frac{E_g}{hc} - \left(1 + \frac{1}{3^2} \right) R' \right] - \frac{R'}{n^2} = 22825 - \frac{R'}{n^2}$$

n	4	5	6	∞
Найдено, cm^{-1}	22 584	22 650	22 727	22 810
Вычислено, cm^{-1}	22 575	22 665	22 714	22 825

$$5) \quad \nu_n = \left[\frac{E_g}{hc} - \left(1 + \frac{1}{6^2} \right) R' \right] - \frac{R'}{n^2} = 23159 - \frac{R'}{n^2}$$

n	7	∞
Найдено, cm^{-1}	23 084	23 148
Вычислено, cm^{-1}	23 077	23 159

$$6) \quad \nu_n = \left[\frac{E_g}{hc} - \left(1 + \frac{1}{5^2} \right) R' \right] - \frac{R'}{n^2} = 23110 - \frac{R'}{n^2}$$

n	2	3	4
Найдено, cm^{-1}	22 099	22 650	22 857
Вычислено, cm^{-1}	22 108	22 665	22 860

Для $\nu_n = \frac{E_g}{hc} - \frac{R'}{n^2}$ получаются линии, которые лежат вне интервала длин волн, полученных экспериментально, за исключением $n = 1$. Для этой линии расчет дает $\nu_1 = 23270 \text{ cm}^{-1}$, а экспериментально обнаружена линия 23272 cm^{-1} (4297 Å). Для второй линии при $n = 2$ уже получается значение $\nu_2 = 26278 \text{ cm}^{-1}$ (3807 Å). Для

$$\nu_n = \left[\frac{E_g}{hc} - \left(1 + \frac{1}{2^2} \right) R' \right] - \frac{R'}{n^2} = 22268 \text{ cm}^{-1} - \frac{R'}{n^2}$$

Эксперимент показывает наличие только линии с $\nu_\infty = 22277 \text{ cm}^{-1}$, остальные линии лежат также вне наблюдаемого интервала.

Кроме того наблюдались фоновые повторения некоторых линий (частота оптического фонона $\nu_0 = (\epsilon_0 / \epsilon_\infty)^{1/2} \nu_c = (12,3 / 5,1)^{1/2} \nu_c$, ей соответ-

ствуется волновое число 232 см^{-1}). В связи с тем, что при $T = 4,2^\circ \text{ К}$ наиболее вероятным является аннигиляция центров с отдачей части энергии, некоторые линии повторяются при вычитании энергии фононов, что видно из эксперимента: $24131 - 23901 = 230$, $24067 - 23832 = 235$, $23832 - 23364 = 2 \times 234$, $23832 - 23602 = 230$, $23753 - 23529 = 224$, $22810 - 22341 = 2 \times 234$, $22331 - 22099 = 232$, $22222 - 21988 = 234 \text{ см}^{-1}$.

Из изложенного следует, что линии люминесценции описываются обобщенным уравнением (II) теории экситонов Ваннье — Мотта. До этого нами было показано (⁸, ⁹), что положение максимумов фототока (в широком интервале температур, включая гелиевые), максимумов фотографической (фотохимической) чувствительности на их спектральных характеристиках также описывается уравнением (II) при $i = 0$.

Небольшое количество экспериментально наблюдаемых линий для некоторых серий может объясняться их относительно слабой интенсивностью на общем фоне; можно предполагать, что изменение условий эксперимента позволит наблюдать и другие линии, помимо уже обнаруженных. Наряду с этим полученные серийные формулы показывают, что уровни экситона Ваннье — Мотта в кристаллах AgHal при гелиевых температурах являются границами водородоподобных серий. Уравнение (II) позволяет описать узкие линии в излучении AgJ при $4,2^\circ \text{ К}$ (⁴). Ограничимся следующими примерами. Перни (²) при $4,2^\circ \text{ К}$ наблюдал в $\gamma\text{-AgJ}$ серию линий поглощения (в см^{-1}) $\nu_n = 24090 - 1790/n^2$; $n = 3, 4, 5, \infty$ с точностью до 10 см^{-1} . Эта серия описывается нами формулой

$$\nu_n = \left(\frac{E_g}{hc} - \frac{1}{3^2} R' \right) - \frac{R'}{n^2},$$

где $E_g/hc = 24289 \text{ см}^{-1}$ ($E_g = 3,023 \text{ эВ}$) $R' = 1790 \text{ см}^{-1}$ ($0,222 \text{ эВ}$). Значение E_g получено по фотоэлектрическим измерениям (⁸, ⁹). $E_g - R'/3^2 = 24090 \text{ см}^{-1}$ является третьей линией в основной серии $\nu_n = \frac{E_g}{hc} - \frac{R'}{n^2}$; для $n = 1$, $\nu_1 = 22499 \text{ см}^{-1}$ (экспериментальное значение 22502 (⁴)), для $n = 2$, $\nu_2 = 23841 \text{ см}^{-1}$ (ближайшая 23829 (⁴)), для $n = 3$, $\nu_3 = 24090 \text{ см}^{-1}$ — граница серии Перни. Линии, соответствующие $n = 4$ и последующие, попадают в область вне экспериментально исследованного интервала. В работе (⁴) нами были обнаружены еще 4 линии, соответствующие $n = 2, 6, 7, 8$ (серия Перни — Новикова — Лидера).

Теоретическое рассмотрение энергии экситона Ваннье — Мотта, локализованного у заряженной примеси (¹¹), и проведенный расчет обменного взаимодействия связанных экситонов (¹²) показали, что может наблюдаться расщепление экситонных уровней, но закономерности, полученные в указанных работах, не дают нам возможности объяснить наблюдаемое аннигиляционное излучение.

Выражаем глубокую благодарность М. В. Фоку за обсуждение и критику.

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Архангельская, П. П. Феофилов, ДАН, 108, 803 (1956); Оптика и спектроскопия, 2, 107 (1957). ² G. Perny, J. chim. phys., 55, 9, 651 (1958). ³ S. Nikitine, Phil. Mag., 4, № 37, 1 (1959). ⁴ К. Ф. Лидер, Б. В. Новиков, Вестн. Ленингр. ун-в., № 10, 46 (1963). ⁵ Е. Б. Козырева, П. В. Мейкляр, Оптика и спектроскопия, 23, 3, 421 (1967). ⁶ Е. Б. Козырева, Оптика и спектроскопия, 25, 4, 526 (1968). ⁷ Р. Нокс, Теория экситонов, М., 1966, стр. 58. ⁸ Б. У. Барщевский, ДАН, 197, № 5, 1100 (1971). ⁹ Б. У. Барщевский, В. Н. Батог, Г. М. Сафронов, Неорганические материалы, 12, 10, 1872 (1971). ¹⁰ F. Brown, J. Phys. Chem. Solid, 66, 12, 2368 (1962). ¹¹ О. С. Зинев, В. И. Сугаков, Укр. физ. журн., 12, 2, 344 (1967). ¹² Г. Е. Пикус, Г. Л. Бир, ЖЭТФ, 62, 1, 324 (1972).