

УДК 535.343.2/3:548.0:536.421.1

©1994

## ЭКСИТОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В НАНОКРИСТАЛЛАХ $\text{CuCl}$ В СТЕКЛЕ

П.М.Валов, Л.В.Грачева, В.И.Лейман, Т.А.Негворова

Изучены спектры фундаментального поглощения нанокристаллов хлорида меди размером 1,6–10,6 нм в матрице стекла в области температур 90–680 К. Определены параметры температурного сдвига полос поглощения  $Z_{1,2}$ - и  $Z_3$ -экситонов для кристаллов размером  $\bar{a} = 10.6$  и 2.6 нм. Обнаружены узловые точки при некоторой энергии  $\epsilon_0$  в температурных зависимостях спектров поглощения  $Z_{1,2}$ -экситонов в  $\text{CuCl}$  и их смещение к высоким энергиям при уменьшении размера кристалла. Определены параметры в соотношении Урбаха, описывающем длинноволновый спад поглощения  $Z_{1,2}$ -экситона. Показано совпадение энергии конвергенции  $E_0$ -параметра в правиле Урбаха и положения узловой точки  $\epsilon_0$  в нанокристаллах  $\text{CuCl}$  разного размера. Показано проявление квантового размерного эффекта в изменении  $\epsilon_0$  и вычислена эффективная масса  $Z_{1,2}$ -экситона. Обнаружено усиление экситон-фононного взаимодействия при уменьшении размера кристалла  $\text{CuCl}$ : по изменению коэффициента температурного сдвига полос поглощения экситонов и по изменению константы  $\sigma$  в соотношении Урбаха, связанному с силой экситон-фононного взаимодействия. Сделано предположение, что узловая точка  $\epsilon_0$  и энергия конвергенции  $E_0$  в правиле Урбаха для нанокристаллов  $\text{CuCl}$  определяют положение дна экситонной зоны  $Z_{1,2}$ -экситона в области высоких температур.

Полупроводниковые кристаллы сверхмалых размеров (до 20 нм — нанокристаллы, распределенные в стеклянной матрице, — представляют значительный интерес для физики твердого тела вследствие проявления в них размерных эффектов [1–5]. В активированных нанокристаллах галогенидов меди в стекле наблюдаются фотолиз [6] и эффекты оптической сенсбилизации [7,8]. Фотохромные стекла на основе светочувствительных кристаллов  $\text{CuHal}$  размером 10 нм и более находят все более широкое техническое применение [6,9].

При описании микромеханизма фотолиза и других явлений нанокристаллов в  $\text{CuHal}$  в стекле необходимо учитывать возможное участие экситонов. Как показано в монографии [10] на примере широкозонных диэлектриков, роль экситонных механизмов в миграции энергии, образовании собственных дефектов и центров окраски может быть определяющей и зависит от фактора экситон-фононного взаимодействия (ЭФВ) в данном кристалле.

Проблеме проявления ЭФВ в спектрах экситонного поглощения и в их температурных изменениях посвящено большое количество теоретических [11–19] и экспериментальных [20–26] работ, в том числе в  $\text{CuHal}$ -монокристаллах [22–26]. При слабом ЭФВ полоса поглощения экситона описывается контуром Лоренца с асимметрией в сторону

больших энергий, а при сильном ЭФВ полоса становится симметричной и может быть описана контуром Гаусса [11,16–19]. При изменении температуры максимум полосы экситонного поглощения может смещаться как в сторону меньших, так и в сторону больших энергий в зависимости от знака эффективной массы экситона и механизма ЭФВ (квадратичного или линейного).

Особый интерес в проблеме ЭФВ представляют исследования длинноволнового спада оптического поглощения в кристаллах, который в большинстве случаев хорошо описывается правилом Урбаха [11–19]. Анализ температурной зависимости спектров поглощения в этой области позволяет определить константу ЭФВ и сделать заключение о свойствах экситонов. Следует отметить, что исследование спектров поглощения нанокристаллов в стеклянной матрице дает дополнительные экспериментальные возможности по сравнению с макрокристаллами, так как позволяет детально исследовать поглощение в области переходов зона–зона, где коэффициент поглощения  $10^5 \text{ см}^{-1}$  и более.

Настоящая работа посвящена исследованию спектров в области края фундаментального поглощения нанокристаллов хлорида меди в области температур 90–680 К, где наиболее ярко в спектрах проявляется влияние ЭФВ и размерного эффекта. Детальные температурные исследования проведены на двух образцах стекла со средними размерами кристаллов 10.6 и 2.6 нм, существенно отличающихся по положению уровней экситона вследствие квантового размерного эффекта. Длинноволновый «хвост» поглощения экситонов изучался в более широком диапазоне размеров нанокристаллов CuCl.

## 1. Экспериментальные результаты

1) Температурные изменения спектров фундаментального поглощения нанокристаллов CuCl. Объектами исследований являлись алюмоборосиликатные стекла, содержащие нанокристаллы хлорида меди. Стекла были синтезированы при температуре 1450°C. Режим термоотжига в интервале 500–700°C позволял в широких пределах изменять средний размер нанокристаллов CuCl в стекле [27]. Измерения проводились на образцах со средним размером  $\bar{a}$  фазы CuCl от 1.6 до 10.6 нм. Использовались образцы в виде плоскопараллельных пластин толщиной 0.13–1 мм. На тонких образцах можно было измерять спектры в области сильного поглощения  $Z_{1,2}$ -экситона и переходов зона–зона. На толстых образцах проводились измерения в области длинноволнового «хвоста» экситонного поглощения. Образцы помещались в азотный криостат с регулируемой температурой в пределах 90–680 К. Специальной конструкцией кристаллодержателя достигалось уменьшение градиента температур между центром измерительного пятна на образце и подложкой, возникающего в случае большого размера окна кристаллодержателя и малой толщины образца. Малая теплопроводность стекла в этом случае может создать градиент температур до нескольких десятков градусов. Спектры поглощения измерялись на автоматизированном спектрофотометрическом комплексе, управляемом системой КАМАК, и обрабатывались на ЭВМ.

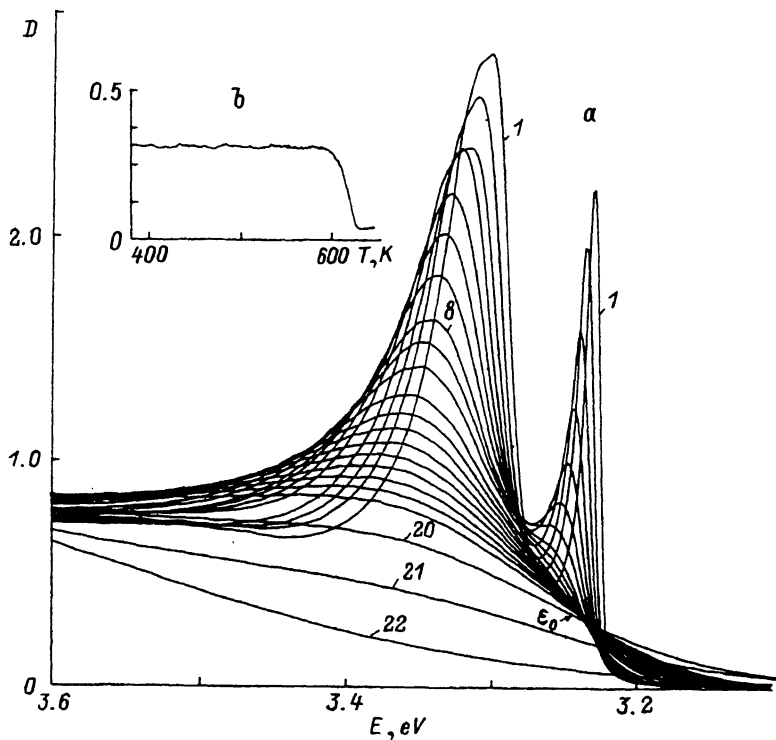


Рис. 1. Температурные изменения в спектрах фундаментального поглощения CuCl в стекле с размером кристаллов  $\bar{a} = 10.6$  нм (а) и зависимость поглощения  $D$  от температуры при  $E = \epsilon_0 = 3.242$  eV (b).

$T$  (К): 90 (1), 297 (8), 646 (22). Средний температурный шаг между кривыми 24 К. Толщина образца стекла 0.13 мм.

На рис. 1, а и 2 представлены спектры фундаментального поглощения нанокристаллов CuCl в стекле с  $\bar{a} = 10.6$  и 2.6 нм,<sup>1</sup> измеренные при разных температурах. Начиная с  $T = 90$  К (кривые 1 на рис. 1, а и 2) температура поднималась со средним шагом 24 К. Предельная температура соответствовала расплавленному состоянию фазы хлорида меди соответствующего размера [27]. В нашем случае — это 646 К для нанокристаллов с  $\bar{a} = 10.6$  нм и 547 К для нанокристаллов с  $\bar{a} = 2.6$  нм. При температуре 90 К (кривые 1 на рис. 1, а и 2) в спектре поглощения обоих образцов проявляются две полосы, связанные с поглощением  $Z_{1,2}$ - и  $Z_3$ -экситонов в кристалле CuCl [1, 22]. Для нанокристаллов большего размера ( $\bar{a} = 10.6$  нм) максимумы  $E_m$  полос поглощения<sup>2</sup>  $Z_{1,2}$ - и  $Z_3$ -экситонов расположены соответственно при  $E_m = 3.299$  и 3.232 eV. Полоса поглощения  $Z_3$ -экситона более узкая, чем  $Z_{1,2}$ -экситона. Форма полос асимметрична (полосы «вытянуты» в сторону больших энер-

<sup>1</sup> Средние размеры кристаллической фазы CuCl в стекле определены методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей [27].

<sup>2</sup> Положение максимума полос поглощения определялось по второй производной от спектра поглощения.

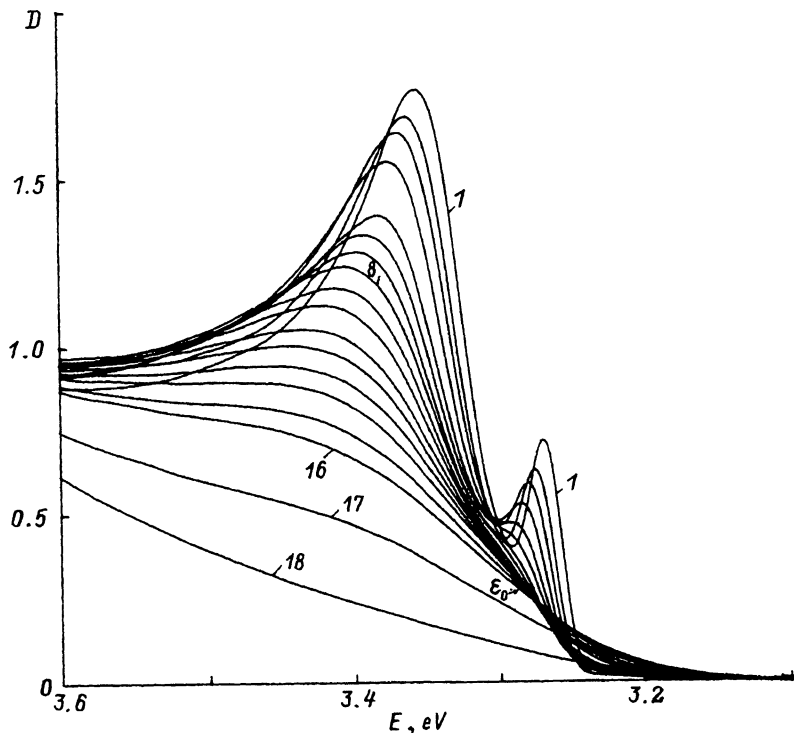


Рис. 2. Температурные изменения в спектрах фундаментального поглощения CuCl в стекле с размером кристаллов  $\bar{a} = 2.6$  нм при  $\epsilon_0 = 3.282$  эВ.  $T$  (К): 90 (1), 297 (8), 547 (18). Средний температурный шаг между кривыми 24 К. Толщина образца стекла 0.13 мм.

гий). Полуширина полос поглощения  $Z_{1,2}$ - и  $Z_3$ -экситонов составляет соответственно  $\Gamma_{1,2} = 0.053$  и  $\Gamma_3 = 0.012$  эВ.

У нанокристаллов CuCl меньшего размера (рис. 2) максимумы полос поглощения  $Z_{1,2}$ - и  $Z_3$ -экситонов при 90 К сдвинуты в коротковолновую область в результате квантового размерного эффекта [1,2]. Энергии, соответствующие этим максимумам при  $T = 90$  К, равны 3.342 эВ для  $Z_{1,2}$ -экситона и 3.267 эВ для  $Z_3$ -экситона. При этом полуширина полос увеличилась по сравнению с полушириной этих же полос у нанокристаллов большего размера. Это может быть связано с увеличением дисперсии по размеру у меньших кристаллов, что приводит к дисперсии энергии экситонов из-за квантового размерного эффекта.

При повышении температуры происходит ряд спектральных изменений в спектрах поглощения нанокристаллов CuCl, связанных с ЭФВ: сдвиг в коротковолновую область и уширение полос поглощения  $Z_{1,2}$ - и  $Z_3$ -экситонов, постепенное «исчезновение» полосы поглощения  $Z_3$ -экситона и появление вслед за этим (при  $T > 300$  К) в спектрах поглощения «узловой» точки при энергии  $\epsilon_0$ , где величина поглощения остается неизменной вплоть до температуры плавления нанокристалла! На рис. 1, б показана температурная зависимость поглощения нанокри-

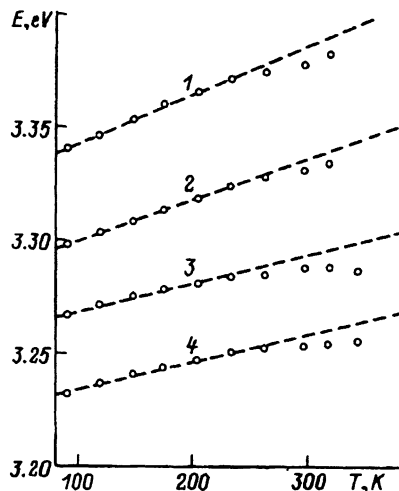


Рис. 3. Температурный ход изменения спектрального положения максимумов полос  $Z_{1,2}$ - и  $Z_3$ -экситонов (3,4) для CuCl с размером кристаллов  $\bar{a} = 10.6$  и  $2.6$  nm соответственно (из данных рис. 1, 2).

$dE_m/dT = 2.3 \cdot 10^{-4}$  (1),  $1.6 \cdot 10^{-4}$  (2),  $1.3 \cdot 10^{-4}$  (3),  $1.2 \cdot 10^{-4}$  (4).

сталла CuCl размером  $\bar{a} = 10.6$  nm при энергии фотона  $E = \varepsilon_0$ . Видно, что поглощение практически неизменно от комнатных температур вплоть до температуры плавления нанокристалла. Температура полуспада поглощения при плавлении равна  $T_m = 615$  K. Для кристаллов меньшего размера  $\bar{a} = 2.6$  nm наблюдается аналогичная температурная зависимость поглощения при  $E = \varepsilon_0$ . Соответствующая температура плавления  $T_m = 515$  K. Для нанокристаллов с размером  $\bar{a} = 10.6$  nm узловая точка находится при энергии  $\varepsilon_0 = 3.242$  eV (рис. 1), для нанокристаллов с размером  $\bar{a} = 2.6$  nm величина  $\varepsilon_0 = 3.282$  eV (рис. 2).

Аналогичная узловая точка наблюдалась нами при исследовании температурной зависимости спектров фундаментального поглощения нанокристаллов CuBr в стекле и явно просматривается в кривых поглощения макрокристаллов CuBr при  $E = 2.97$  eV начиная с температуры 140 и до 410 K [25].

На рис. 3 представлены зависимости положения максимумов  $E_m$  полос поглощения  $Z_{1,2}$ - и  $Z_3$ -экситонов от температуры по данным рис. 1 и 2 и указаны коэффициенты температурного сдвига  $dE_m/dT$  для нанокристаллов двух размеров. Величина  $dE_m/dT$  для больших кристаллов ( $\bar{a} = 10.6$  nm) близка к результатам экспериментов на монокристаллах ( $\bar{a} = \infty$ ) [26]. У кристаллов меньшего размера этот коэффициент возрос для  $Z_{1,2}$ -экситона и несколько меньше возрос для  $Z_3$ -экситона.

Отметим, что полоса  $Z_3$ -экситона практически незаметна у нанокристаллов с  $\bar{a} = 2.6$  nm начиная с  $T = 323$  K (кривая 9 на рис. 2), а у нанокристаллов с  $\bar{a} = 10.6$  nm — начиная с  $T = 353$  K (кривая 10 на рис. 1).

2) Длинноволновый край поглощения нанокристаллов CuCl и правило Урбаха. На рис. 4 представлены экспериментальные результаты исследования температурной зависимости длинноволнового «хвоста» экситонного поглощения для нанокристаллов CuCl со средним размером  $\bar{a} = 5.2$  (кривые 2–7) и  $2.0$  nm (кривые 1'–4') на образцах толщиной  $1.0$  mm (размер нанокристалла определялся исходя из условий термообработки и данных [27]). Данные измерений представлены в координатах  $\ln \alpha - E$ , где  $\alpha$  — коэф-

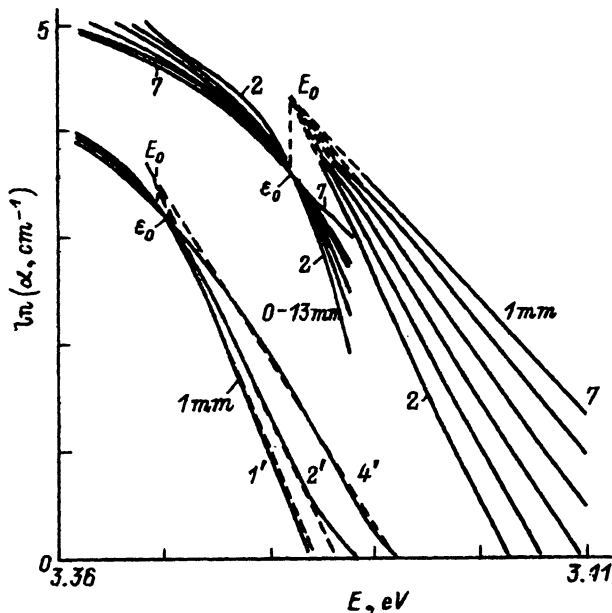


Рис. 4. Длинноволновый край поглощения CuCl в стекле с размером кристаллов  $\bar{a} = 5.2$  (2-7) и 2.0 нм (1'-4').

Толщина образцов стекла указана на рисунке  $T$  (К): 297 (1'), 327 (2,2'), 357 (3), 387 (4,4'), 413 (5), 443 (6), 473 (7). Точка, соответствующая значению энергии конвергенции  $E_0$ , соединена вертикальной штриховой линией с положением соответствующей узловой точки  $\epsilon_0$ :  $E_0 = \epsilon_0$ .

коэффициент поглощения,  $E$  — энергия фотона. Из этого рисунка видно, что  $\ln \alpha$  на некотором интервале  $E$  линейно зависит от энергии фотона. Прямолинейные участки спектра для разных температур при их продолжении пересекаются в коротковолновой области в одной и той же точке<sup>3</sup> с энергией  $E_0$  (экстраполяция экспериментальных прямых  $\ln \alpha - E$  показана на рис. 4 пунктиром). Эти результаты хорошо согласуются с правилом Урбаха [13,20] и описываются соотношением

$$\alpha(E) = \alpha_0 \exp\left(-\sigma \frac{(E_0 - E)}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $\alpha_0$ ,  $\sigma$  и  $E_0$  — константы конкретного кристалла. Наклон прямых с ростом температуры уменьшается, и его величина в соответствии с (1) равна  $\sigma/kT$ . Значения  $E_0$  в точках пересечения экстраполированных прямых  $\ln \alpha - E$  для нанокристаллов с размером  $\bar{a} = 5.2$  и 2.0 нм соответственно равны 3.250 и 3.313 эВ.

На рис. 4 для сопоставления приведены спектры поглощения для нанокристаллов с  $\bar{a} = 5.2$  нм, измеренные на образцах меньшей толщины 0.13 мм (кривые 2-7). Спектры измерены только в области узловой точки  $\epsilon_0$  и для тех же температур, что и на толстом образце (1.0 мм). Оказалось, что величина  $E_0 = 3.250$  эВ, найденная по правилу Урбаха

<sup>3</sup> Экстраполяция экспериментальных данных проводилась методом наименьших квадратов.

Температурная зависимость константы  $\sigma$   
для кристаллов размером  $\bar{a} = 5.2$  и  $2.0$  nm

$\bar{a}$ , nm	T, K						
	295	323	353	383	413	443	473
5.2	-	1.16	1.09	1.03	0.97	0.90	0.86
2.0	1.21	1.15	-	1.04	-	-	-

на толстом образце (1.0 nm), совпадает с положением узловой точки  $\epsilon_0$  в спектрах поглощения тонкого образца (0.13 nm) с точностью 0.002 eV. В случае нанокристаллов меньшего размера с  $\bar{a} = 2.0$  nm коэффициент поглощения меньше и узловая точка проявляется в спектрах поглощения толстого образца стекла. Положение узловой точки  $\epsilon_0$  также совпадает с энергией  $E_0 = 3.313$  eV для этих нанокристаллов.

Наклон экспериментальных кривых на рис. 4 (константа  $\sigma$ ) для кристаллов размером  $\bar{a} = 5.2$  и  $2.0$  nm представлен в табл. 1. Величина  $\sigma$  практически одинакова для нанокристаллов обоих размеров и несколько уменьшается с ростом температуры. Выше 383 K кристаллы с размером  $\bar{a} = 2.0$  nm плавятся и поэтому  $\sigma$  не может быть определена.

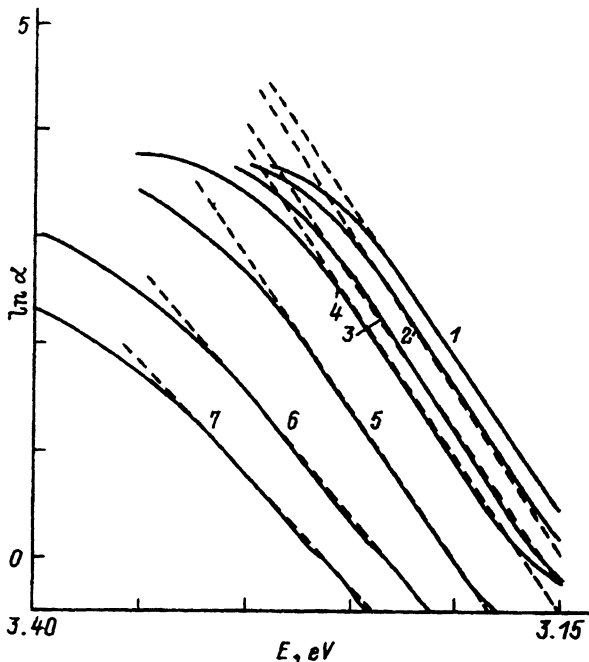
На рис. 5 представлена зависимость спектров поглощения нанокристаллов CuCl в области длинноволнового края от размера нанокристалла. Из наклона прямолинейных участков экспериментальных кривых  $\ln \alpha - E$  была вычислена константа  $\sigma$  ( $T = 383$  K) для размеров кристаллов от 1.6 до 10.0 nm.

$\bar{a}$ , nm	10	8.5	3.4	2.2	2.0	1.7	1.6
$\sigma$	1.04	1.04	1.05	1.07	1.03	0.84	0.76

Уменьшение размера нанокристалла CuCl в стекле приводит к общему сдвигу длинноволнового края экситонного поглощения в сторону больших энергий в результате квантового размерного эффекта, однако параметр  $\sigma$  уменьшается незначительно. Заметное уменьшение  $\sigma$  наблюдается только для нанокристаллов размерами менее 2.2 nm.

## 2. Обсуждение результатов эксперимента

1) Параметры соотношения Урбаха для нанокристаллов CuCl в стекле и размерный эффект. Один из параметров в соотношении Урбаха (1)  $E_0$  назван в теоретических работах «точкой конвергенции» [11,12,14], т.е. точкой с координатами  $E = E_0$  и  $\alpha = \alpha_0$ , в которой изменяется знак в показателе экспоненты в (1). При энергии фотона  $E < E_0$  коэффициент поглощения  $\alpha$  растет с ростом температуры  $T$ , а при  $E > E_0$  падает. В более поздней работе [13] эта особая точка в соотношении Урбаха  $E_0$  интерпретируется как дно экситонной зоны. Обычно  $E_0$  в ряде кристаллов близка к энергии резонансного поглощения  $E_m$  экситона при  $T = 0$  [11,15] и ее величина может быть несколько больше или меньше  $E_m$ . Для локализуемого экситона  $E_0 < E_m$ , а для свободного экситона  $E_0 > E_m$  [21].



**Рис. 5.** Зависимость  $\ln k$ – $E$  длинноволнового края экситонного поглощения нанокристалла  $\text{CuCl}$  для разных  $\bar{a}$ .  $T = 383$  К. Размер кристалла  $\bar{a}$  (nm): 10 (1), 8.5 (2), 3.4 (3), 2.2 (4), 2.0 (5), 1.7 (6), 1.6 (7). Толщина стекла 1 мм. Штриховые линии показывают наклон прямолинейного участка экспериментальных кривых, построенного методом наименьших квадратов.

По нашим данным (рис. 4), узловая точка  $\varepsilon_0$  в температурной зависимости спектров поглощения нанокристаллов  $\text{CuCl}$  практически совпадает с энергией  $E_0$ , найденной в соответствии с (1) из экспериментов по поглощению в области длинноволнового «хвоста». Совпадение величин  $\varepsilon_0$  и  $E_0$ , на наш взгляд, не случайно. В точке с энергией фотона  $E = \varepsilon_0 = E_0$  кривая поглощения (рис. 1, 2, 4) обладает свойством конвергенции [11–15]. В связи с этим можно предположить, что узловая точка  $\varepsilon_0$ , как и  $E_0$  в правиле Урбаха, представляет собой фундаментальный параметр кристалла  $\text{CuCl}$ , соответствующий положению дна экситонной зоны в области высоких температур ( $T > 300$  К). Ослабление  $Z_3$ -полосы при этих температурах в результате ЭФВ [25] позволяет предположить, что  $E_0$  (или  $\varepsilon_0$ ) определяет положение дна зоны  $Z_{1,2}$ -экситона в нанокристаллах  $\text{CuCl}$  при высоких температурах.

Если рассматривать величину  $E_0 = \varepsilon_0$  как энергетический уровень дна экситонной зоны, то его положение в нанокристаллах  $\text{CuCl}$  должно определяться квантовым размерным эффектом [1–3]. Тогда зависимость  $E_0$  от размера нанокристалла будет определяться следующей формулой:

$$E_0 = E_g - E_{\text{ex}} + \frac{0.67\hbar^2\pi^2}{2m_{\text{ex}}\bar{a}^2}, \quad (2)$$



где  $E_g$  и  $E_{ex}$  — соответственно ширина запрещенной зоны и энергия связи экситона для макрокристалла ( $\bar{a} = \infty$ ) CuCl. Тогда, по данным эксперимента (рис. 1, 2), можно определить эффективную массу  $m_{ex}$  и положение дна экситонной зоны  $E_0 = E_g - E_{ex}$ , относящиеся к  $Z_{1,2}$ -экситону. Значения этих величин были определены в предположении независимости массы экситона  $m_{ex}$  от размера кристалла (в пределах указанных размеров). Нами было найдено, что  $m_{ex} = 0.9m_0$  ( $m_0$  — масса свободного электрона) и  $E_g - E_{ex} = 3.239$  eV. Этот результат для положения дна ( $E_0$ ) зоны  $Z_{1,2}$ -экситона для  $\bar{a} = \infty$  меньше энергии резонансного поглощения ( $E_m$ ) для  $Z_{1,2}$ -экситона, полученной при гелиевых температурах [1,22], на величину 0.037 eV. Соотношение  $E_0 < E_m$  свидетельствует об автолокализации  $Z_{1,2}$ -экситона [21].

Второй параметр  $\sigma$  в правиле Урбаха связан с величиной ЭФВ [11,15]. Если  $\sigma > 1$ , то в кристалле реализуются в основном свободные экситоны. При  $\sigma < 1$  есть большая вероятность автолокализации экситона с рождением френкелевских дефектов [10]. Из наших экспериментов следует, что величина ЭФВ изменяется с уменьшением размера нанокристаллов CuCl незначительно, поэтому слабо меняется от размера кристалла и параметр  $dE/dT$  (рис. 3). Величина  $\sigma$  для нанокристаллов CuCl в стекле имеет порядок единицы и слабее зависит от размера кристалла, чем величина  $\epsilon_0$ . Изменения  $\sigma$  в меньшую сторону проявились в наших объектах только для размеров нанокристалла менее 2.0 нм.

2) Экситон-фононное взаимодействие и форма полос экситонного поглощения. В литературе рассмотрены несколько возможных механизмов ЭФВ и его проявления в спектрах поглощения экситона в монокристаллах.

а) Случай линейного ЭФВ [11,16-19]. При слабом ЭФВ (низкие температуры) полоса поглощения экситона имеет форму асимметричной кривой Лоренца [11,19] с полушириной, зависящей от энергии  $E$  и температуры  $T$ . Центр тяжести полосы не зависит от температуры и соответствует дну экситонной зоны. Для экситонов с  $m_{ex} > 0$  кривая поглощения асимметрична и вытянута в сторону больших энергий.

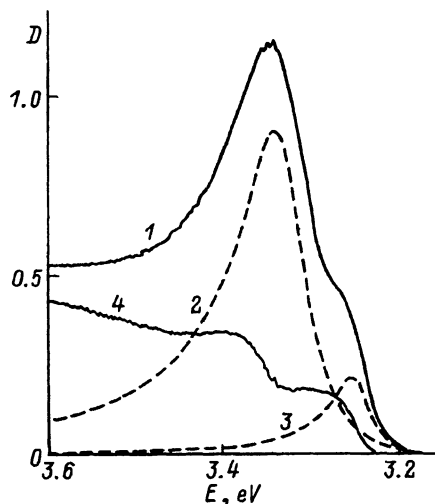


Рис. 6. Разложение экспериментальной кривой поглощения нанокристаллов CuCl на экситонное поглощение по формуле (1) и зона-зонное поглощение.  $\bar{a} = 10.6$  нм,  $T = 295$  К.

1 — эксперимент (кривая 8 на рис. 1, а), 2 — полоса  $Z_{1,2}$ -экситона, 3 — полоса  $Z_3$ -экситона, 4 — зона-зонное поглощение (кривая 1 за вычетом кривых 2 и 3).

Вследствие этого максимум полосы поглощения должен смещаться с ростом температуры в сторону меньших энергий [11,16]. При высоких температурах и сильном ЭФВ полоса поглощения экситона становится симметричной и имеет форму кривой Гаусса [12,19].

б) Случай квадратичного ЭФВ [16,17,19]. Полоса экситонного поглощения при низких температурах имеет форму кривой Лоренца. Однако центр тяжести полосы (дно экситонной зоны), как и ее максимум, с ростом температуры сдвигается в сторону больших энергий.

Так как полосы экситонного поглощения в случае нанокристаллов CuCl в стекле с ростом температуры сдвигаются в сторону больших энергий (рис. 1-3), а форма полосы близка к форме кривой Лоренца с асимметрией в сторону больших энергий, можно предположить реализацию в этих кристаллах квадратичного взаимодействия экситонов с фононами и слабое ЭФВ. На рис. 6 представлены результаты расчета спектров экситонного поглощения  $D(E)$  для нанокристаллов CuCl на основе предположения о близости формы полос экситонного поглощения к кривой Лоренца [12]

$$D(E) = \frac{D_0}{\pi} \frac{\Gamma}{(E - E_m)^2 + \Gamma^2}, \quad (3)$$

где  $D_0$  — величина поглощения экситона в максимуме экситонной полосы, а  $E_m$  характеризует положение экситонного уровня, определяемое ЭФВ [19]. Полуширина полосы  $\Gamma$  в этом случае зависит от энергии  $E$ , так как она пропорциональна плотности состояний в экситонной зоне [12];  $\Gamma$  также зависит и от  $T$  вследствие ЭФВ [18,19].

Расчетные спектры (кривые 2, 3 на рис. 6), полученные для  $Z_{1,2}$ - и  $Z_3$ -экситона по формуле (3), наиболее близко согласуются с экспериментальными результатами (кривая 1), если зависимость  $\Gamma$  от  $E$  представить в виде

$$\Gamma(E) = 2\Gamma_0 \frac{1}{\exp\left(A \frac{(E - E_m)}{kT}\right) + 1}, \quad (4)$$

где  $\Gamma_0$  и  $A$  — параметры расчета.

Параметры полос поглощения  $Z_{1,2}$ - и  $Z_3$ -экситонов были получены из расчетных кривых, соответствующих разложению экспериментальной кривой 8 (295 К) из рис. 1, представлены в табл. 2. Разложение спектров считалось удовлетворительным, если на разностной кривой 4 на рис. 6 (исходные данные (кривая 1) за вычетом расчетных полос поглощения  $Z_{1,2}$ - и  $Z_3$ -экситонов (кривая 2 и 3)), представляющей собой поглощение зона-зона, нет максимумов или минимумов.

Как видно из рис. 6 (кривая 4), на краю поглощения зона-зона наблюдаются две ступеньки, связанные с переходами из различных подзон расщепленной валентной зоны кристалла CuCl [1,22]. Из результата

Таблица 2

Параметры расчета по формуле (3) полос поглощения  $Z_{1,2}$ - и  $Z_3$ -экситонов для  $T = 295$  К

$Z_{1,2}$				$Z_3$			
$D_0$	$E_m, \text{eV}$	$\Gamma_0, \text{eV}$	$A$	$D_0$	$E_m, \text{eV}$	$\Gamma_0, \text{eV}$	$A$
0.155	3.351	0.052	0.55	0.018	3.260	0.033	0.8

разложения экспериментальной кривой  $I$  видно, что вклад  $Z_3$ -экситона в поглощение  $\text{CuCl}$  при комнатной температуре значителен. Отсюда следует, что узловая точка с энергией  $\epsilon_0$  может иметь место при этих температурах, только если изменение силы осциллятора переходов  $Z_3$ -экситона из-за ЭФВ [25] будет испытывать насыщение. Это вполне возможно, так как насыщение в температурном сдвиге положения  $E_m$  для  $Z_3$ -экситона, также определяемое ЭФВ, явно заметно при этих температурах (рис. 3).

Предложенная нами аналитическая формула (4) для описания зависимости  $\Gamma(E)$  от энергии представляет собой «размытую» ступеньку, по-видимому, отражающую распределение плотности состояний. Такой же зависимостью описывается край поглощения некоторых полупроводников [21].

### Список литературы

- [1] Екимов А.И., Онущенко А.А. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 40. № 8. С. 337–340.
- [2] Екимов А.И., Онущенко А.А., Плюхин А.Г. и др. // ЖЭТФ. 1985. Т. 88. № 4. С. 1490–1501.
- [3] Ekinov A.I. // Phys. Scripta. 1991. V. T39. P. 217–272.
- [4] Голубков В.В., Цехомский В.А. // Физика и химия стекла. 1982. Т. 8. № 4. С. 416–421.
- [5] Валова П.М., Грачева Л.В., Лейман В.И. и др. // Физика и химия стекла. 1993. Т. 19. № 4. С. 586–592, 578–585.
- [6] Цехомский В.А. // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4. № 1. С. 3–17.
- [7] Ашкалунин А.Л., Валов П.М., Лейман В.И. и др. // Физика и химия стекла. 1984. Т. 10. № 3. С. 325–331.
- [8] Глебов Л.Б., Никоноров Н.В., Петровский Г.Т. // ДАН СССР. 1985. Т. 280. № 5. С. 1110–1114.
- [9] Бабукова М.В., Глебов Л.Б., Никоноров Н.В. и др. // Физика и химия стекла. 1986. Т. 12. № 4. С. 434–438.
- [10] Луцкич Ч.Б., Луцкич А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. 263 с.
- [11] Sumi H., Toyozawa Y. // J. Phys. Soc. Jpn. 1971. V. 31. N 2. P. 342–358.
- [12] Schreiber M., Toyozawa Y. // J. Phys. Soc. Jpn. 1982. V. 51. N 56. P. 1528–1550.
- [13] Sumi H., Sumi A. // J. Phys. Soc. Jpn. 1987. V. 56. N 6. P. 2211–2220.
- [14] Гельмонт В.Л., Перель В.И., Ясиевич И.Н. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 3. С. 727–733.
- [15] Хижняков В.В., Шерман А.В. // Труды ИФ Эстонии (Тарту). 1989. № 63. С. 61–69.
- [16] Низович Б.М., Пестряков Г.М., Блонский И.В. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 11. С. 3252–3255.
- [17] Низович Б.М., Фаленчук В.Д. // УФЖ. 1976. Т. 21. № 5. С. 904–910.
- [18] Давыдов А.С. Теория твердого тела. М.: Наука, 1976. 640 с.
- [19] Агранович В.М. Теория экситонов. М.: Наука, 1968. 384 с.
- [20] Urbach F. // Phys. Rev. 1953. V. 92. N 1. P. 1324.
- [21] Kurik M.V. // Phys. Stat. Sol. (a). 1971. V. 8. N 9. P. 9–45.
- [22] Cardona M. // Phys. Rev. 1963. V. 129. N 1. P. 69–78.
- [23] Ueta M., Goto T. // J. Phys. Soc. Jpn. 1965. V. 20. N 3. P. 401–411.
- [24] Страшников М.И., Рудчик А.Т. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 4. С. 984–988.
- [25] Бедикян Л.Д., Милославский В.К., Агеев Л.А. // Опт. и спектр. 1980. Т. 49. № 2. С. 310–316.
- [26] Милославский В.К., Юнакова О.Н. // Опт. и спектр. 1984. Т. 57. № 1. С. 85–90.
- [27] Голубков В.В., Екимов А.И., Онущенко А.А. // Физика и химия стекла. 1981. Т. 7. № 4. С. 397–401.

Санкт-Петербургский государственный  
технологический университет  
растительных полимеров

Поступило в Редакцию  
14 августа 1992 г.  
В окончательной редакции  
17 января 1994 г.