

ВУФ СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

Ш. М. Эфендиев, А. М. Мамедов, В. Э. Багиев

В последние годы объектом интенсивного изучения являются кристаллы со структурой силленита $\text{Bi}_{12}\text{XO}_{20}$ ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$). Это обусловлено уникальным сочетанием физических свойств этих кристаллов и их использованием в конкретных устройствах оптоэлектроники [1]. Однако практическое применение данных кристаллов ограничивается недостаточной изученностью их электронных свойств в фундаментальной области поглощения. В литературе имеется всего несколько работ, посвященных изучению энергетического спектра электронов этих соединений [2-7].

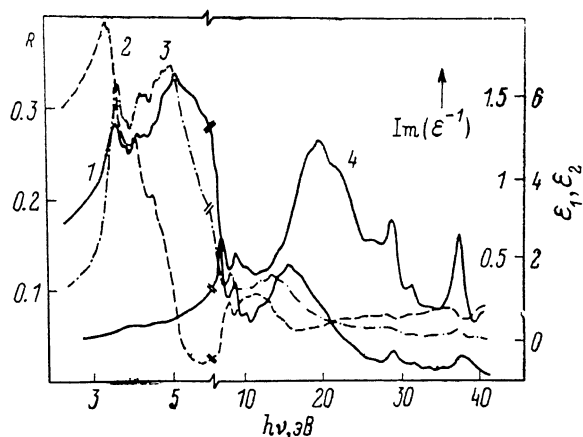


Рис. 1. Спектры коэффициента отражения R (1), действительной ϵ_1 (2) и мнимой ϵ_2 (3) частей диэлектрической проницаемости и функции характеристических потерь $-\text{Im}(\epsilon^{-1})$ (4) в $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ при 300 К.

В данной работе впервые исследовались спектры отражения кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (ВТО) в области энергий 2—41 эВ при комнатной температуре. В области 2—6 эВ измерения проводились на спектрометре VSU-2P, а в области 5—41 эВ использовалось синхротронное излучение накопительного кольца ВЭПП-2м ИЯФ СО АН СССР [8]. Используемые образцы, вырезанные из монокристалла по плоскости (001), подвергались механической обработке по 14 классу точности.

По спектрам отражения ВТО, обработанным с помощью соотношений Крамерса—Кронига с коррекцией верхнего предела интегрирования, согласно методике [9], были рассчитаны спектральные зависимости следующих величин: реальной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 частей диэлектрической проницаемости, показателей преломления n и поглощения k , функции характеристических потерь $-\text{Im}(\epsilon^{-1})$, межзонной приведенной плотности состояний $g \sim \epsilon_2(h\nu)^2$, эффективного числа валентных электронов в элементарной ячейке $n_{\text{эфф}}$ и эффективного значения диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{эфф}}$.

Результаты измерений спектров отражения, а также расчетов ϵ_1 и ϵ_2 представлены на рис. 1. Как видно из этого рисунка, спектр $R(h\nu)$ характеризуется структурой, сосредоточенной в трех широких полосах: первая (А) — от 1.0 до 10.0 эВ с максимумом при 5.2 эВ и отражательной способностью $\sim 30\%$, вторая (В) — от 10.0 до 22.0 эВ и с максимумом при 16.0 эВ и третья (С) — от 22.0 до 40.0 эВ. Сопоставление спектров отражения $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ [3, 5-7], $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ [2, 8] и $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ [4] указывает на их сходство. Этот факт указывает на существенную роль и фундаментальное

значение общих структурных элементов в кристаллической решетке исследуемых объектов. Такими основными структурными элементами в кристаллической решетке силленитов являются [10, 11]: 1) комплекс BiO_7 -полиэдр: тригональная призма + полуоктаэдр; 2) XO_4 -тетраэдр, занимающий вершины и центр кубической ячейки; 3) BiO_4 -тетраэдр, когда ионы висмута (Bi^{3+} и Bi^{5+}) замещают ионы X.

Наличие двух основных А- и В-полос отражения, их сходство в фундаментальной полосе поглощения $\text{Bi}_{12}\text{XO}_{20}$ и большая разница в энергетическом положении максимумов А- и В-полос ($\Delta \sim 10$ эВ) позволяют сделать заключение о существенном вкладе комплексов BiO_7 в формирование энергетического спектра электронов исследуемых кристаллов. Это означает, что BiO_7 -полиэдр определяет наимизшую границу зоны проводимости и верхнюю валентную зону. Из рентгеновских эмиссионных спектров Bi_2O_3 [5, 12] следует, что верхняя валентная зона, образованная

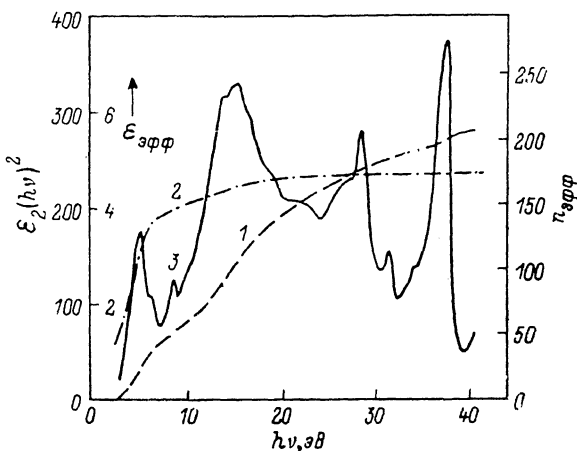


Рис. 2. Спектры эффективного числа валентных электронов в элементарной ячейке $n_{\text{эфф}}$ (1), эффективной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{эфф}}$ (2) и приведенной плотности состояний $g \sim \epsilon_2(\hbar\nu)^2$ (3) в $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ при 300 К.

главным образом p -орбиталями кислорода, будет трижды вырождена. Векторное представление, базисом которого являются p -функции, записывается в виде $\Gamma_2 + 2\Gamma_4$ [13]. Данное вырождение снимается внутренним кристаллическим полем низкой симметрии. Таким образом, валентную зону $\text{Bi}_{12}\text{XO}_{20}$ можно представить в виде двух подзон Γ_4 и одной подзоны Γ_2 [5, 13]. Это подтверждается характерными триплетами (3.62, 3.68, 3.74 эВ), (4.39, 4.67, 4.85 эВ) и (5.21, 5.38, 5.52 эВ), наблюдаемыми в спектрах отражения титаносилленита.

Что касается зоны проводимости, то предполагается, что она образована $6p$ -орбиталями висмута и расщеплена на две подзоны, отстоящие друг от друга на $\Delta \sim 10$ эВ. Вклад компонентов XO_4^{3-} в зонную структуру невелик и в основном проявляется в области до 15 эВ, так как именно в данной энергетической области наблюдаются наибольшие отличия спектров отражения кристаллов типа силленита [2-7].

Спектры $\epsilon_2(\hbar\nu)^2$, $\epsilon_{\text{эфф}}$, $n_{\text{эфф}}$ и $-\text{Im}(\epsilon^{-1})$ в ВТО представлены на рис. 2. Наблюдаемые особенности в спектре $-\text{Im}(\epsilon^{-1})$ могут быть охарактеризованы как одночастичные возбуждения ($\hbar\nu < 15$ эВ), связанные с межзонными переходами, и как возбуждения объемных плазменных колебаний валентных $2p$ -электронов кислорода ($\hbar\omega_p = 19.5$ эВ). Большая ширина максимума функции потерь, вероятно, связана с сильным затуханием плазмонов. Отсутствие резкого спада функции потерь вызвано межзонными электронными переходами из более глубоколежащих зон. Об этом же свидетельствует и наблюдаемая структура в спектрах R и ϵ_2 . Анализ электронных переходов в свободном висмуте и других висмутосодержащих кристаллах [2, 3, 5, 14] показывает, что пики 25.8, 26.9 и

29.7 эВ в спектрах отражения ВТО могут быть связаны с переходами $5d_{5/2} \rightarrow 6p_{3/2}$, $5d_{3/2} \rightarrow 6p_{1/2}$, $5d_{3/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ в ионе Bi^{3+} .

Спектральная зависимость $\epsilon_{\text{эфф}}$ (рис. 2), характеризующая поляризацию электронных оболочек, показывает, что наибольший вклад в $\epsilon_{\text{эфф}}$ дают оптические переходы, соответствующие А- и В-полосам поглощения с максимумами при 5.2 и 15 эВ, хотя и разность $\delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_{\text{эфф}} = 0.5$, где ϵ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость, указывает на необходимость учета поляризуемости глубоколежащих уровней ($h\nu \geq 20$ эВ). Спектральная зависимость $n_{\text{эфф}}$ указывает на наличие трех участков на кривой $n_{\text{эфф}}(h\nu)$ (7.5, 15.0, 31 эВ), связанных соответственно с участием в оптических переходах $2p$ -электронов кислорода, d -электронов висмута и s -электронов кислорода.

Л и т е р а т у р а

- [1] Петров М. П., Пикалев А. С., Хоменко А. В. В сб.: Пространственные модуляторы света. Л.: Наука, 1977, с. 42—53.
- [2] Эфендиев Ш. М., Мамедов А. М., Багиев В. Э., Эйвазова Г. М. ЖТФ, 1981, т. 51, № 8, с. 1755—1757.
- [3] Эфендиев Ш. М., Мамедов А. М., Багиев В. Э., Эйвазова Г. М. ФТТ, 1980, т. 22, № 12, с. 3705—3707.
- [4] Efendiev Sh. M., Bagiev V. E., Zejnally A. Kh. et al. Phys. St. Sol. (a), 1981, vol. 63, N 1, p. K19—K22.
- [5] Довгий Я. О., Заморский М. К., Михайлин В. В., Колобанов В. Н. Изв. вузов. Физика, 1986, т. 29, № 4, с. 110—112.
- [6] Реза А. А., Сенулене Д. Б., Беляев В. А., Монов Е. И. Письма в ЖТФ, 1979, т. 5, № 8, с. 465—469.
- [7] Futro A. T. J. Phys. Chem. Sol., 1979, vol. 40, N 1, p. 201—207.
- [8] Глушкин Е. С., Кочубей В. А. Космич. исслед., 1980, т. 18, № 3, с. 476—480.
- [9] Kluecker R., Nielsen U. Comp. Phys. Commun., 1973, vol. 6, N 1, p. 187—193.
- [10] Efendiev Sh. M., Kulieva T. Z., Lomonov V. A. et al. Phys. St. Sol. (a), 1982, vol. 74, N 1, p. K17—K21.
- [11] Abrahams S. C., Bernstein J. L., Svensson C. J. Chem. Phys., 1979, vol. 71, N 2, p. 788—792.
- [12] Leonhardt G., Neumann H. Phys. scripta, 1977, vol. 16, N 5—6, p. 448—451.
- [13] Нокс Р., Голд А. В кн.: Симметрия в твердом теле. М.: Наука, 1970. 424 с.
- [14] Иванов В. Ю., Кружалов А. В., Каргин Ю. Ф. и др. ФТТ, 1986, т. 28, № 5, с. 1479—1483.

Азербайджанский государственный
университет им. С. М. Кирова
Баку

Поступило в Редакцию
26 февраля 1988 г.
В окончательной редакции
25 мая 1988 г.

УДК 537.311,322 : 538.61

Физика твердого тела, том 30, в. 10, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 10, 1988

СПИНОВОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ЭКСИТОННОГО СОСТОЯНИЯ В МАГНИТОСМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛАХ $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{I}_2$

А. И. Савчук, Б. Е. Деркач

Одним из характерных признаков существования обменного взаимодействия зонных носителей заряда с электронами незаполненной d -оболочки иона Mn^{2+} в магнитосмешанных твердых растворах является обнаружение во внешнем магнитном поле больших спиновых расщеплений экситонных состояний. Из полученных ранее для $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{I}_2$ результатов [1-5] следует выделить данные по выявлению усиления межзонного эффекта Фарадея [1, 3], свидетельствующие о существенности носитель-ионного обменного взаимодействия, однако попытка зарегистрировать гигантское спиновое расщепление при изучении экситонного магнитоотражения оказалась безуспешной.