

Донорные экситоны в монокристаллах LiH и LiD

© Г.И. Пилипенко

Уральский государственный технический университет (УПИ),
620002 Екатеринбург, Россия

E-mail: gip@dpt.ustu.ru

Обнаружено образование связанных экситонов донорного типа в монокристаллах LiH и LiD, активированных ионами переходных элементов $4d$ - и $5d$ -групп (Rh, Ru и Ir). Образование связанных экситонов происходит при непосредственном оптическом возбуждении примесных ионов.

Наличие примесей переходных d -элементов в полупроводниковых и диэлектрических кристаллах может вызывать в этих материалах разнообразные оптические явления, обусловленные богатым энергетическим спектром частично заполненных d -оболочек. Связывание экситонов $3d$ -примесями в полупроводниках A_2B_6 наблюдалось рядом авторов [1,2]. Изучение спектров связанных экситонов позволяет определять энергетическое положение уровней примесей и идентифицировать структуру энергетического состояния примеси.

В настоящей работе приводятся экспериментальные данные об образовании донорных экситонов в монокристаллах LiH и LiD, активированных $4d$ - (Rh, Ru) и $5d$ -элементами (Ir).

На рис. 1 представлен спектр оптического поглощения монокристаллов LiH–Rh. Содержание родия в исследуемых кристаллах составляло 0.05 mass.%. Интенсивная полоса имеет максимум поглощения в области $24\,000\text{ cm}^{-1}$ и полуширину 3000 cm^{-1} . Интенсивность полосы практически одинакова при 80 и 300 К. Данная полоса вызвана переходами с переносом заряда типа примесь–зона. При 80 К на низкоэнергетическом участке полосы с переносом заряда проявляется колебательная структура. Структура состоит из четырех линий, разделенных равными интервалами $76\text{--}80\text{ cm}^{-1}$. Причем величина интервала не зависит от изотопного состава кристалла-матрицы. Относительная интенсивность линий постоянна во всех образцах, что позволяет отнести всю группу к одному центру. Полуширина линий, определенная без учета взаимного наложения, возрастает от 20 cm^{-1} у первой (самой низкоэнергетической) до 40 cm^{-1} у третьей линии. Полуширину четвертой линии не позволяет определить ее малая интенсивность.

Первая линия является бесфононной, а три остальные представляют собой фононные повтора с участием локального колебания (ЛК) с энергией кванта 78 cm^{-1} . В табл. 1 приведены волновые числа и интерпретация пиков в спектрах поглощения кристаллов LiH–Rh и LiD–Rh. В кристаллах LiH(D)–Ir с концентрацией иридия 0.08 mass.% полоса поглощения с переносом заряда наблюдается в области $24\,500\text{ cm}^{-1}$. При температуре 80 К на низкоэнергетическом крае полосы поглощения также появляется структура, состоящая из бесфононной линии (БФЛ) и колебательного крыла. Однако в отличие от кристаллов LiH(D)–Rh структура колебательного крыла в LiH(D)–Ir объясняется однофононным

вкладом в электрон-фононное взаимодействие в примесном центре иридия, что следует из сравнения функции плотности однофононных состояний кристаллов LiH и LiD и особенностей колебательного крыла (рис. 2). Это согласуется с более слабой электрон-фононной связью для более делокализованного электрона $5d$ -оболочки иона иридия.

Положение пиков в колебательной структуре оптического поглощения кристаллов LiH(D)–Ir представлено в табл. 2.

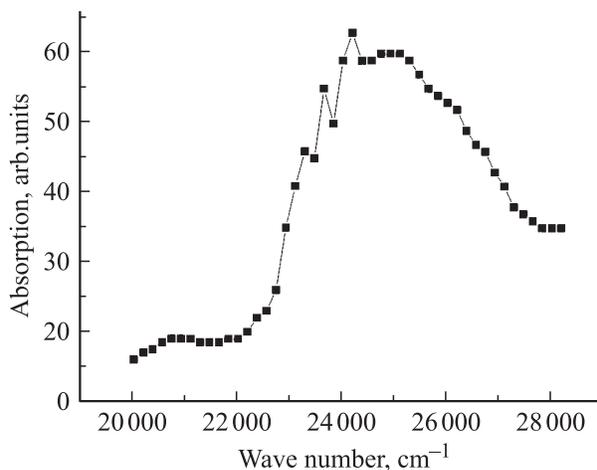


Рис. 1. Спектр поглощения кристаллов LiH–Rh при 80 К.

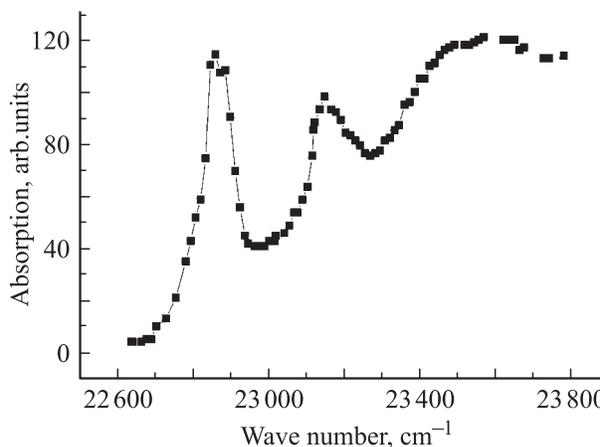


Рис. 2. Спектр поглощения донорных экситонов в кристаллах LiH–Ir.

Таблица 1. Положение пиков в спектре поглощения донорных экситонов в кристаллах LiH–Rh и LiD–Rh и их интерпретация

LiH		LiD		$\Delta\nu_H/\Delta\nu_D$	$\nu_D - \nu_H$, cm ⁻¹	Интерпретация
ν_H , cm ⁻¹	Положение пиков относительно БФЛ $\Delta\nu_H$, cm ⁻¹	ν_D , cm ⁻¹	Положение пиков относительно БФЛ $\Delta\nu_D$, cm ⁻¹			
22 700 ± 4	78 ± 4	22 972 ± 4	78 ± 4	1.00	272	БФЛ ЛК ЛК
	1240 ± 4		905 ± 4	1.37		

Таблица 2. Положение пиков в спектре поглощения донорных экситонов в кристаллах LiH(D)–Ir и их интерпретация

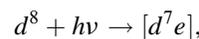
LiH		LiD		$\Delta\nu_H/\Delta\nu_D$	$\nu_D - \nu_H$, cm ⁻¹	Интерпретация
ν_H , cm ⁻¹	Положение пиков относительно БФЛ $\Delta\nu_H$, cm ⁻¹	ν_D , cm ⁻¹	Положение пиков относительно БФЛ $\Delta\nu_D$, cm ⁻¹			
22 800 ± 4	310 ± 10	23 064 ± 4	310 ± 10	1.00	264	БФЛ TA(X) LA(X) TO(L) TO(X) LO(X) ЛК ЛК
	410 ± 10		410 ± 10	1.00		
	710 ± 10					
	800 ± 10		580 ± 10	1.38		
	950 ± 10		710 ± 10	1.34		
	1380 ± 10		1000 ± 10	1.38		
	1520 ± 10		1110 ± 4	1.37		

Анализ экспериментальных данных по изучению оптических спектров поглощения показывает, что примесные переходные ионы 4*d*- и 5*d*-элементов создают в запрещенной зоне кристаллов LiH и LiD один или несколько глубоких энергетических уровней, что проявляется в существовании переходов с переносом заряда, т. е. переходов типа примесь–зона или зона–примесь [3]. В процессе таких переходов возможно образование связанных состояний электронов и дырок, или связанных „акцепторных“ или „донорных“ экситонов.

Ионы Rh⁺ можно рассматривать как изоэлектронные примеси в гидриде и дейтериде лития. В зависимости от соотношения ширины зоны и величины притягивающего потенциала примеси изоэлектронная примесь может создавать связанные состояния [4]. Переход электрона из основного состояния примесного иона в какое-либо из возбужденных состояний обычно приводит к появлению линейчатого спектра поглощения. Следует заметить, что для примесей, обладающих рядом возбужденных состояний, спектр поглощения напоминает экситонный спектр. Поэтому представляется трудным разделить спектры, приписываемые связанным экситонам и обусловленные примесями, обладающими водородоподобной серией уровней. В рассматриваемом случае термины „связанный экситон“ и „возбужденное состояние примеси“ имеют один и тот же смысл, поскольку возбужденное состояние примеси в наших экспериментах создается светом непосредственно [5].

Результаты оптических измерений показали, что дивалентные примесные ионы Rh⁺ (4*d*⁸-оболочка), Ir⁺

(5*d*⁸-оболочка) обладают характерными линейчатыми спектрами поглощения, которые объясняются образованием донорных экситонов. Переход электрона под действием света в связанное водородоподобное состояние описывается реакцией



где скобки символизируют кулоновское взаимодействие электрона с дыркой на доноре.

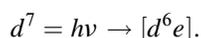
Энергетические уровни одновалентных ионов Rh⁺, Ir⁺ размещаются далеко от края зоны проводимости гидрида (дейтерида) лития, поэтому поглощение, обусловленное этими процессами, лежит в видимой области спектра. В спектре поглощения кристаллов LiH(D)–Rh(Ir) наблюдается ряд линий, обусловленных возбуждением электрона с основного уровня, а затем появляется сплошная полоса, связанная с фотоионизацией примесного центра.

Первая линия поглощения соответствует переходу донора из основного состояния в первое возбужденное. Другие пики поглощения связаны с фоновыми повторениями, вызванными взаимодействием с ЛК примеси (LiH(D)–Rh) или с кристаллическими колебаниями (LiH(D)–Ir). Линии поглощения с большими энергиями сливаются с полосой полной ионизации донора. Уменьшение коэффициента поглощения с увеличением энергии связано с уменьшением вероятности перехода в точки, удаленные от дна зоны проводимости.

Облучение в область полосы полной ионизации примеси Rh⁺ или Ir⁺ приводит к образованию ионов

Rh^{2+} или Ir^{2+} , наличие которых регистрируется методом ЭПР [6,7]. Спектр возбуждения парамагнитного состояния иона Rh^{2+} (Ir^{2+}) совпадает с полосой полной ионизации иона Rh^+ (Ir^+).

Эти же особенности в спектрах поглощения, вызванные связыванием экситонов на ионах Ru^+ ($4d^7$ -конфигурация), образующихся после восстановления ионов Ru^{2+} при облучении УФ-светом, наблюдаются в кристаллах $LiH(D)-Ru$. В этом случае дырочная компонента донорного экситона локализована на ионе Ru^+ , в результате чего ион Ru^+ заряжается положительно относительно решетки, а электрон захватывается кулоновским полем этого заряда. Теперь электронный переход, ответственный за индуцированную УФ-светом полосу, описывается реакцией



Энергия этого перехода равна $20\,110\text{ см}^{-1}$ в кристаллах $LiH-Ru$ и $20\,440\text{ см}^{-1}$ в кристаллах $LiD-Ru$.

Таким образом, примеси переходных металлов $4d$ - и $5d$ -групп (Ru , Rh , Ir) создают глубокие уровни в запрещенной зоне гидрида и дейтерида лития; связанные экситоны образуются непосредственно светом при возбуждении этих ионов.

Список литературы

- [1] P. Dean, D. Herbert. *Topics in Current Physics* **14**, 55 (1979).
- [2] К.А. Кикоин, В.И. Соколов, Т.П. Суркова. Спектроскопия кристаллов. Наука, Л. (1989). С. 148–161.
- [3] G.I. Pilipenko, A.A. Sabirzyanov, D.V. Oparin, V.G. Stepanov, F.F. Gavrilov. *J. Phys.: Cond. Matter* **4**, 4055 (1992).
- [4] Ф. Бассани, Дж. Пастори Парравижيني. Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах. Наука, М. (1982). 391 с.
- [5] Р. Нокс. Теория экситонов. Мир, М. (1966). 219 с.
- [6] G.I. Pilipenko, A.A. Sabirzyanov, D.V. Oparin, V.G. Stepanov. *Extended Abstracts XXVII Congress Ampere on Magnetic Resonance and Related Phenomena. Kazan (1994)*. V. 1. P. 488–489.
- [7] G.I. Pilipenko, A.A. Sabirzyanov, V.G. Stepanov, D.V. Oparin, V.V. Izotov, F.F. Gavrilov. *J. Phys.: Cond. Matter* **4**, 4047 (1992).