

УДК 535.37

©1995

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭКСИТОНОВ, ЛОКАЛИЗОВАННЫХ НА ДЕФЕКТАХ УПАКОВКИ В СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛАХ BiI_3

Т.Коматсу,¹ Т.Иида,¹ И.Акаи,¹ Т.Аиками,¹ В.Ф.Агекян

Санкт-Петербургский государственный университет,
198904, Петродворец, Россия

¹Осака-Сити Университет, отделение физики, Осака 558. Япония

(Поступила в Редакцию 8 декабря 1994 г.)

В окончательной редакции 15 февраля 1994 г.)

Поляризационные зависимости для узких линий Q , R , S и T в спектре поглощения слоистых кристаллов йодата висмута определены при нормальном и наклонном падении света относительно плоскости слоев кристалла. Впервые наблюдалась сильная поляризационная зависимость интенсивностей трех линий R , S и T при нормальном падении света. Интенсивность линии Q возрастает в p -поляризации при увеличении угла падения. Определены правила отбора для оптических переходов, соответствующих этим узким линиям. Результаты интерпретированы на основе катионной модели экситонов, локализованных на дефектах упаковки кристаллических слоев BiI_3 .

В спектре поглощения слоистых кристаллов BiI_3 ниже не прямых экситонных переходов при низких температурах наблюдается несколько очень узких линий (линии T , S , R , Q и P на рис. 1). Линии T , S , R и P хорошо укладываются в обратную водородоподобную серию, если самой высокоэнергетической линии P присвоить квантовое число $n = 3$. На этом основании линейчатый спектр поглощения BiI_3 был интерпретирован в работах [1–3] как оптическое возбуждение биэлектронных (бидырочных) состояний. Однако установленное позже сильное изменение линейчатого спектра от образца к образцу и ряд других экспериментов позволяют связать узкие линии T , S , R и Q с дефектами кристаллической решетки BiI_3 , тем более, что в биэлектронной модели возникают значительные затруднения [4–7]. При исследовании магнитооптических свойств спектра BiI_3 в работе [8] был обнаружен отрицательный диамагнитный сдвиг линии T , интерпретированный в рамках биэлектронной модели, но зеемановское расщепление линий не наблюдалось вообще. Напротив, в нашем исследовании [9,10], проведенном в полях до 40 Т, обнаружены зеемановское расщепление узких линий R , S и T и возгорание двух новых экситонных компонент. Общую картину спектра во внешнем магнитном поле удалось детально объяснить в рамках катионной модели экситонов, локализованных на дефектах упаковки (экситоны на дефектах упаковки — ЭДУ). Дефектами упаковки мы называем ошибки в наложении атомных слоев кристалла BiI_3 .

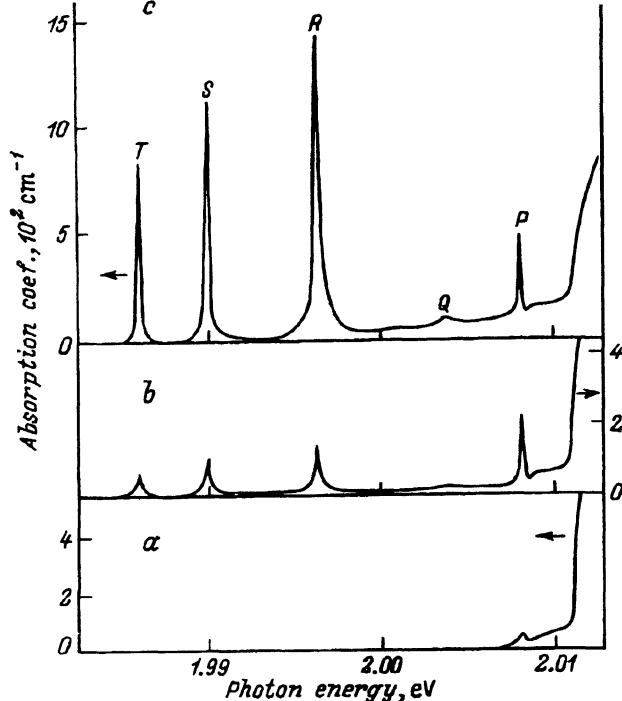


Рис. 1. Спектры трех образцов BiI_3 с разной интенсивностью узких линий у края поглощения. $T = 4 \text{ K}$.

В настоящей работе представлены результаты изучения поляризационных свойств ЭДУ в BiI_3 при нормальном и наклонном падениях светового луча относительно плоскости слоев.

1. Экспериментальные детали

Кристаллы BiI_3 с плоской поверхностью были выращены из газовой фазы с избытком иода, аналогичные кристаллы были использованы в [11]. Из большого числа кристаллов были отобраны образцы с наименьшей шириной линий в спектре поглощения. Образцы помещались в жидкий гелий, спектры поглощения регистрировались двойным монохроматором с фокальной длиной 1 м. Для поляризационных измерений использовались пленочные поляризаторы, а также деполаризующий элемент, компенсирующий поляризацию, вносимую монохроматором и детектором света.

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены неполяризованные спектры поглощения трех типичных образцов BiI_3 *a*, *b* и *c* в области непрямого экситонного края. В спектре образца *a* наблюдается лишь линия *P*, соответствующая фоновому повторению непрямого экситонного перехода с участием оптического фонона с симметрией *A* (в модели обратной водородоподобной серии [1] этой линии приписано квантовое число $n = 3$).

Другие узкие линии в спектре этого образца не наблюдаются. В спектре образцов *b* и *c* присутствуют сильные линии *R*, *S*, *T*, а также слабая линия *Q*. Относительные интенсивности линий *R*, *S*, *T* и *P* в образце *b* близки к измеренным в [1] для линий с $n = 3, 4, 5$ и 6 , однако от образца к образцу соотношение их интенсивностей меняется, как это следует из сравнения спектров *b* и *c* (рис. 1).

На рис. 2 показано изменение интенсивностей линий *R*, *S*, *T* и *P* в одном и том же кристалле BiI_3 при его последовательном утоньшении скалыванием в плоскости слоев (уменьшению толщины образца соответствует шкала на горизонтальной оси). Видно, что линии *R*, *S*, *T* ведут себя подобно, и до определенного момента их интенсивности почти не меняются. После очередного скалывания происходит резкий скачок интенсивности линий, который мы интерпретируем как удаление части кристалла, содержащей дефекты упаковки. Спектр мало зависит от перемещения сфокусированного светового луча по поверхности образца, из чего можно заключить, что дефекты являются планарными и определяются нарушениями порядка чередования слоев. Видно, что интенсивность линии *P* меняется при скалывании по-другому, что подтверждает ее иное происхождение. Исследование фоновых ступеней поглощения непрямого экситона в BiI_3 позволило определить точную энергию бесфононного непрямого экситона и положение относительно его линии *P*. Мы интерпретируем линию *P* как экситон, связанный на мелком собственном дефекте с энергией связи около 1 meV , что подтверждается температурными измерениями. Есть основания считать, что экситон типа *P* соответствует нарушению в наложении кристаллических слоев, вносящему гораздо более слабое возмущение, чем дефекты упаковки, ответственные за линии *T*, *S*, *R* и *Q*. Это предположение согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа ряда образцов, в спектре поглощения которых линия *P* имеет различную интенсивность. Что касается образцов с сильными линиями *R*, *S* и *T*, то в них обнаружены дополнительные дифракционные максимумы, соответствующие инвертированному по сравнению с регулярным чередованию трех соседних атомных слоев кристалла BiI_3 . Рентгеноструктурный анализ не позволяет установить точный тип дефектов упаковки, но они, по-видимому, возникают на границе, разделяющей области с регулярным и инвертированным чередованием атомных слоев. Дефекты упаковки, характерные для BiI_3 , обсуждались в работе [12] на основе симметрических свойств решетки.

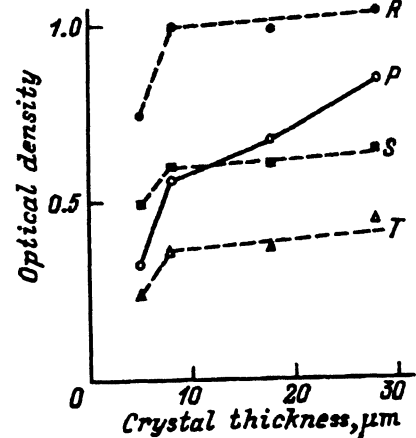


Рис. 2. Изменение оптической плотности образца BiI_3 на линиях *T*, *R*, *S* и *P*.

На горизонтальной оси показано изменение толщины образца в результате многократного скалывания вдоль плоскости слоев. $T = 4 \text{ K}$.

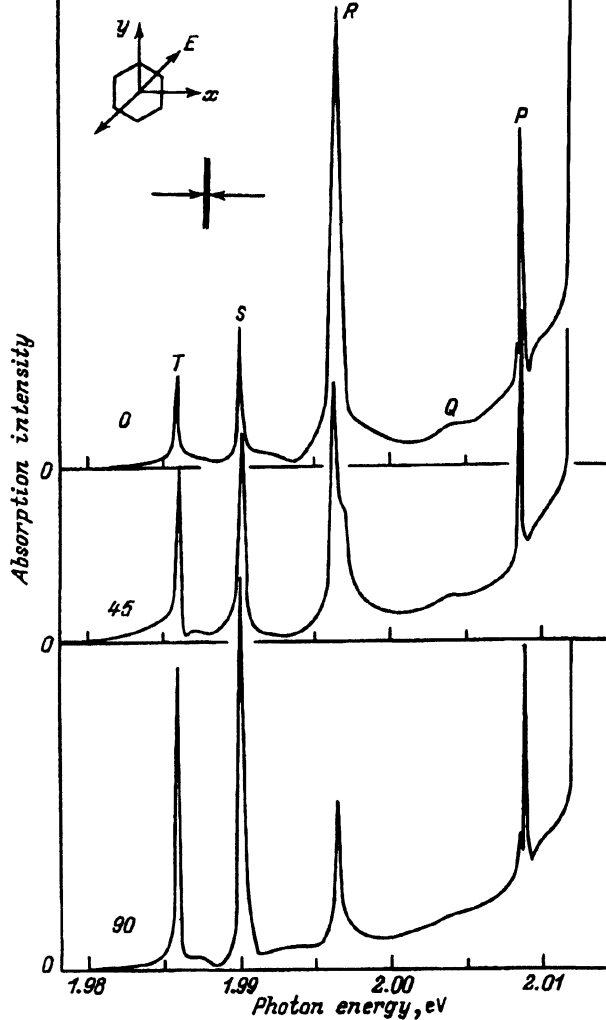


Рис. 3. Поляризационная зависимость интенсивности линий поглощения в BiI_3 при нормальном падении света на плоскость слоев xy . $T = 4 \text{ K}$. Три спектра соответствуют различным значениям угла φ между осью x и электрическим вектором света E . Показаны геометрия опыта и спектральное разрешение прибора.

Система уровней ЭДУ была получена на основе двух моделей: модели катионного возбуждения [13], позволяющей правильно описать собственные свойства, в частности межзонные экситонные переходы, и модели дефекта типа антисайт (обмен позиций Bi и I) вблизи плоскости с дефектом упаковки. Полученная система уровней ЭДУ подтвердилась при анализе магнитооптических данных для сильного магнитного поля (кратности расщепления и сдвиги линий, возгорание новых линий ЭДУ) [10]. Далее установленные нами поляризационные свойства низкотемпературных спектров поглощения BiI_3 обсуждаются на основе модели ЭДУ.

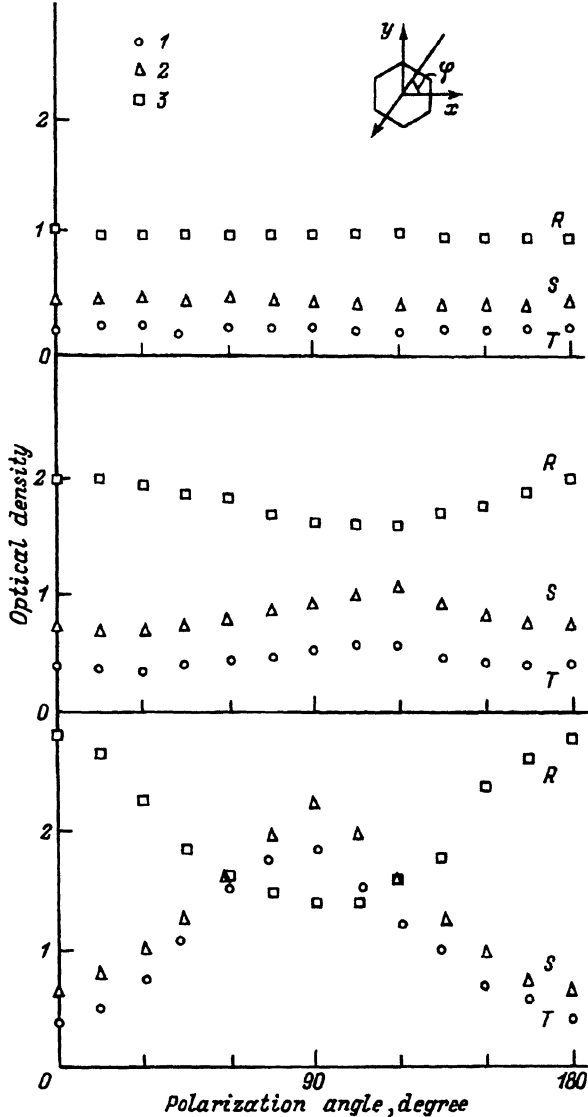


Рис. 4. Три типа поляризационных зависимостей линий T (1), S (2) и R (3), экспериментально наблюдавшихся в различных образцах BiI_3 . $T = 4 \text{ K}$. Геометрия опыта та же, что и на рис. 3.

В некоторых образцах линии Q , R , S и T оказались сильно поляризованными при нормальном падении света на образец (угол $\Theta = 0$), причем при увеличении угла φ между направлением поляризации света E и осью x , расположенной в плоскости слоя (рис. 3), интенсивность линий T и S усиливается, а интенсивность R и Q ослабляется. Сильная поляризация наблюдалась нами лишь в немногих образцах, обычно же линии поляризованы слабо или не поляризованы вообще. Три типичные ситуации представлены на рис. 4. Что же касается линии P , не принадлежащей к ЭДУ, то она всегда не поляризована при нормальном падении света.

Вернемся к модели ЭДУ, базирующейся на катионной модели экситона в объемном кристалле Vil_3 , содержащем дефекты упаковки [13]. Эта модель дает 12 экситонных состояний, образующихся из катионных дырок (s -тип) и электронов (p -тип) одной молекулы Vil_3 , имеющей симметрию C_{3i} . Схемы уровней энергии, учитывающие анизотропное кристаллическое поле (Δ -расщепление), кулоновское и обменное взаимодействия, а также спин-орбитальное взаимодействие, приведены на рис. 5. В одной элементарной ячейке Vil_3 находятся два катиона (рис. 6, a), и в целом образуются 24 экситонных состояния: 12 четных связанных и 12 нечетных несвязанных. Актуальными для спектров поглощения являются четные дипольно-разрешенные состояния ЭДУ.

Экситоны на краю поглощения Vil_3 могут относиться к четырем типам. Это дипольные состояния с волновыми функциями ψ_3^+ типа z , ψ_6^+ типа $(x + iy)$, ψ_{10}^+ типа $(x - iy)$ и дипольно-неактивное триплетное состояние ψ_4^+ (здесь z — направление кристаллической оси), x и y — направления осей a и b в плоскости слоев в гексагональной элементарной ячейке). Состояния ЭДУ могут быть представлены как линейные комбинации волновых функций краевых экситонов с коэффициентами, зависящими от того, как эти состояния смешиваются дефектами упаковки. Около плоскости, содержащей дефекты упаковки, образуются два типа деформированных ячеек (как это показано на рис. 6, b), каждая из которых дает свою систему уровней ЭДУ (два набора из четырех экситонных состояний, являющихся линейными комбинациями четырех исходных свободных экситонных состояний). Некоторые уровни энергии ЭДУ оказываются вырожденными, так что ожидаются шесть состояний ЭДУ с различными энергиями. Четырем из них соответствуют линии S , T , R и Q , оставшиеся два являются дипольно-неактивными, но, как показывает теоретико-групповой анализ, разрешаются в магнитном поле, смешивающем синглетные и триплетные состояния одной четности. Они экспериментально проявляются как новые линии N_1 и N_2 , разгорающиеся вблизи линий S и R в магнитооптических спектрах, приведенных в работе [10].

На основе этой модели можно рассчитать энергии всех состояний ЭДУ так, чтобы удовлетворить экспериментально наблюдающимся энергиям соответствующих линий, используя коэффициенты в линейных комбинациях волновых функций как подгоночные параметры. Полученное соответствие между системой уровней экситонов, локализованных на одном (единственном) дефекте упаковки, и экспериментальным спектром ЭДУ показано на рис. 7. Угловая зависимость интенсивностей оптических переходов такова, что линии R , S и T должны быть полностью поляризованы, причем когда интенсивность R равна нулю, интенсивности S и T максимальны, и наоборот. Экспериментально полная поляризация никогда не наблюдается. Естественно объяснить отсутствие полной поляризации, как и изменение степени поляризации от образца к образцу, тем, что в реальном образце содержится не один, а значительное количество дефектов упаковки. Можно показать, что появление дефекта типа антисайт около дефекта упаковки соответствует трансляции плоскости слоя на вектор $t = \frac{1}{3}(a + b)$, где a и b — ребра элементарной ячейки. В плоскости слоя существуют три эквивалентных направления трансляции t_1 , t_2 , t_3 (рис. 8), и если

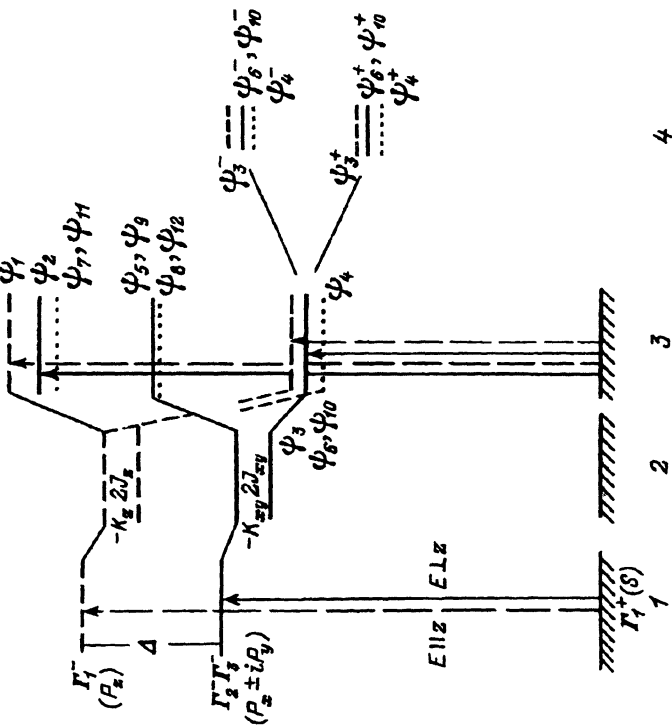


Рис. 5. Уровни энергии Bi^{3+} для катионной модели модели экситонов $[\pi^3]$ с последовательным учетом кристаллического расщепления Δ (1), обменной J_z , J_{xy} и кулоновской K_z , K_{xy} энергий (2), спин-орбитального расщепления (3). P_x , P_y , P_z — компоненты дипольного момента. На схеме 4 показаны нижние уровни энергии элементарной ячейки BiI_3 , содержащей два иона Bi^{3+} .

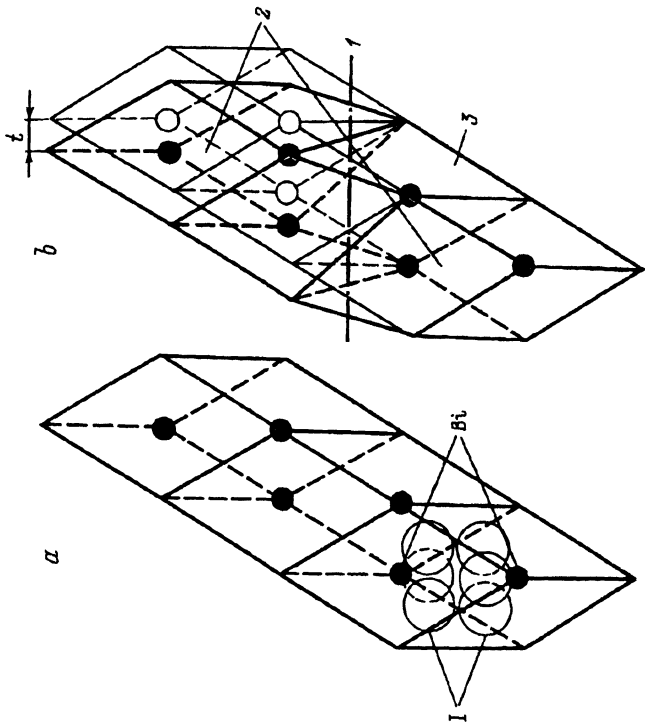


Рис. 6. Фрагмент кристаллической структуры, состоящей из трех элементарных ячеек BiI_3 . a — недеформированная решетка; b — решетка, деформированная дефектом упаковки, которой условно обозначен линией 1; 2 — слабо деформированные ячейки; 3 — сильно деформированная ячейка.

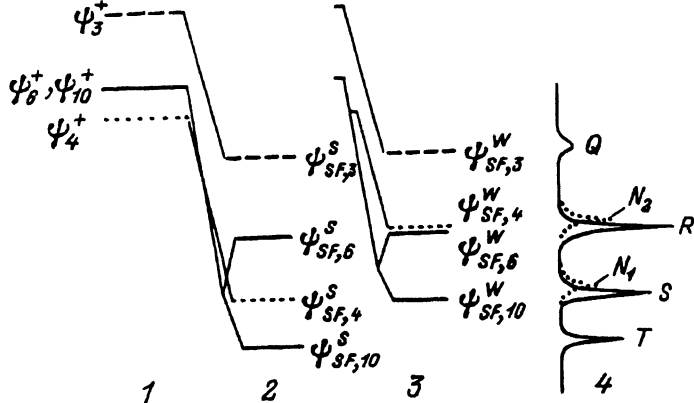


Рис. 7. Трансформация нижних уровней энергии экситонов в BiI_3 вследствие их локализации на дефектах упаковки.

1 — исходная система, 2 — уровни сильно деформированной ячейки (рис. 6), 3 — уровни слабо деформированной ячейки, 4 — спектр поглощения BiI_3 , где пунктиром обозначены линии N_1 и N_2 , появляющиеся в магнитном поле. $\psi_{SF,n}^s$ и $\psi_{SF,n}^w$ — волновые функции ЭДУ для сильно и слабо деформированных ячеек.

обозначить число дефектов, участвующих в образовании ЭДУ, в этих трех направлениях как n_1, n_2, n_3 , то зависимость интенсивности линий ЭДУ от угла φ может быть представлена как

$$I_j(\Theta) = \langle \psi_j | er | 0 \rangle \left\{ n_1 \cos \varphi + n_2 \cos \left(\varphi + \frac{1}{3} \Pi \right) + n_3 \cos \left(\varphi + \frac{2}{3} \Pi \right) \right\},$$

где $\langle \psi_j | er | 0 \rangle$ — дипольный момент оптического перехода из основного состояния в состояние ЭДУ ψ_j с $j = 3, 4, 6, 10$. На рис. 8 представлены результаты расчетов поляризационных зависимостей линий R, S и T для трех вариантов соотношений чисел n_1, n_2 и n_3 . Очевидно, что при изотропном распределении дефектов линии не поляризованы. При их анизотропном распределении появляется поляризация, причем поведение линий S и T соответственно синбатно и антибатно по отношению к линии R . Возникает вопрос: чем определяется степень анизотропии распределения дефектов вдоль трех эквивалентных направлений в плоскости xy . Ответ зависит от того, каково общее количество дефектов упаковки, вовлеченное в образование ЭДУ, которые формируют экспериментальный спектр поглощения. Если их число невелико, то анизотропия связана со случайным распределением дефектов вдоль направлений t_1, t_2 и t_3 . При большом числе дефектов их распределение статистически усредняется, и должны существовать причины, приводящие к анизотропии в процессе выращивания кристаллов (деформации и др.). Мы не можем сейчас точно оценить число дефектов в наших образцах BiI_3 , однако два обстоятельства свидетельствуют о том, что первое предположение вполне реально. Во-первых, даже в самых тонких образцах с толщиной около 900 \AA , которые удавалось получить механическим расщеплением кристалла, наблюдался сильный спектр ЭДУ. Во-вторых, именно в этих образцах линии ЭДУ сильно поляризованы.

Интенсивность линии Q возрастает во внешнем магнитном поле B в поляризации $E \parallel B$, что можно объяснить смешиванием состояний

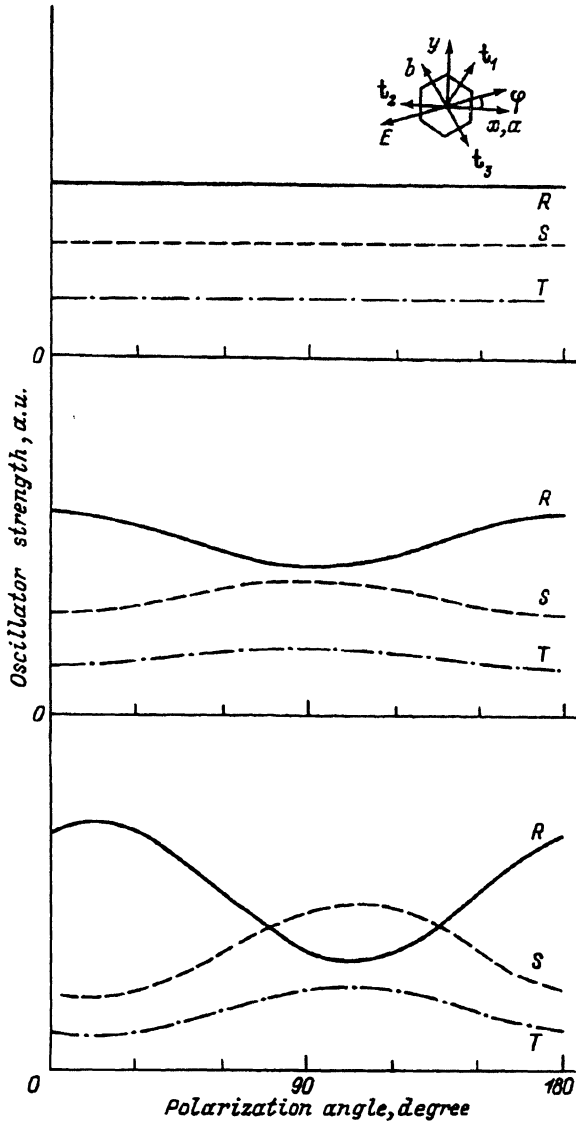


Рис. 8. Расчет зависимостей интенсивностей линий T , S и R от угла φ (см. схему в правом верхнем углу).

t_1, t_2, t_3 — направления трансляционных сдвигов при образовании дефектов упаковки, n_1, n_2, n_3 — концентрации дефектов упаковки вдоль t_1, t_2, t_3 . a — $n_1 = n_2 = n_3$, b — $n_1 = n_2 \neq n_3$, c — $n_1 \neq n_2 \neq n_3$.

$\psi_3^+(z)$ с состояниями $\psi_6^+(x + iy)$ и $\psi_{10}^+(x - iy)$. Это согласуется с малой интенсивностью Q при волновом векторе света k , параллельном оси кристалла c , т.е. соответствующие ей ЭДУ, действительно, относятся к состоянию $\psi_3^+(z)$ со слабой примесью состояний $\psi_6^+(x + iy)$ и $\psi_{10}^+(x - iy)$, инициированной дефектами упаковки. z -тип линии Q подтверждается измерениями поглощения Vil_3 в p -поляризации при наклонном падении света на образец. На рис. 9 показана зависимость

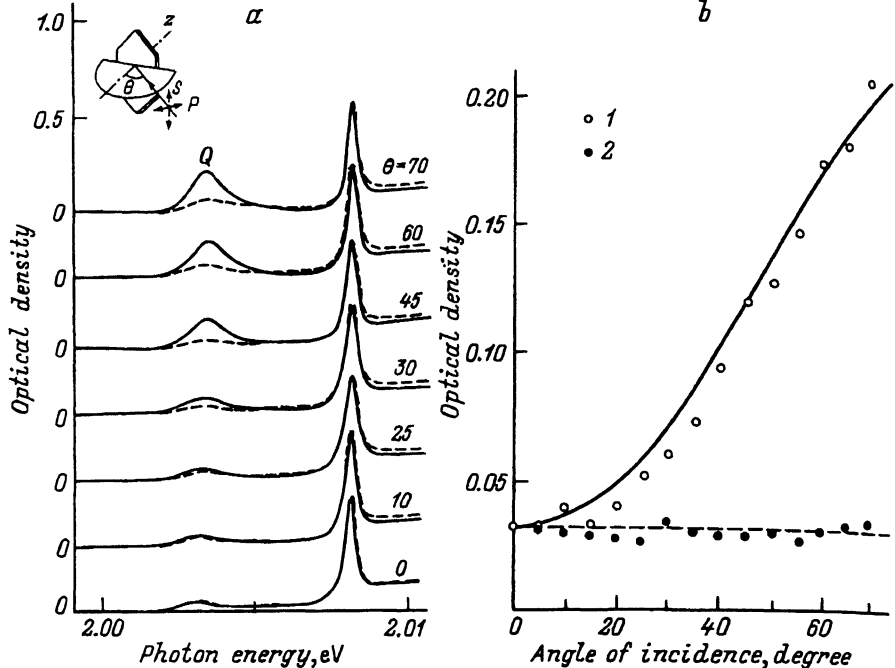


Рис. 9. Поляризованные спектры поглощения BiI_3 при наклонном падении света на образец.

a — линии Q и P в s -поляризации (штриховая линия) и в p -поляризации (сплошная линия) при различных углах падения θ , указанных в градусах; b — зависимость интенсивности линии Q от угла θ для состояний поляризации p (1) и s (2).

интенсивности линии Q для p -и s -поляризаций, соответствующих вектору \mathbf{E} , перпендикулярному или параллельному плоскости, содержащей вектор \mathbf{k} и нормаль к поверхности (ось c). При увеличении угла θ между \mathbf{k} и c линия Q в p -поляризации усиливается, но в s -поляризации не меняется. Такое поведение ожидается для ЭДУ типа $\psi_3^+(z)$, так как возрастание θ означает для p -поляризации увеличение компоненты E_z электрического вектора, в то время как для s -поляризации $E_z \approx 0$ для любого угла θ .

Линии R , S и T , напротив, относятся к состояниям типа x и y со слабой примесью z -состояний, вследствие чего их интенсивности мало зависят от величины компоненты E_z световой волны, т.е. от угла θ в p -поляризации.

Таким образом, мы исследовали поляризацию узких линий в низкотемпературном спектре поглощения слоистых кристаллов BiI_3 в геометриях нормального и наклонного падения света относительно слоев кристалла. Поляризационные зависимости удаётся объяснить в рамках модели экситонов катионного типа, состояния которых возмущены дефектами упаковки. Показано, что три линии R , S и T соответствуют состояниям типа x и y , тогда как коротковолновая линия Q соответствует z -типу.

Работа частично поддержана программой обмена в области образования и науки между Осака-Сити Университетом и Санкт-Петербургским государственным университетом.

Список литературы

- [1] Гросс Е.Ф., Перель В.И., Шехмаметьев Р.И. Письма в ЖЭТФ **13**, 6, 320 (1971).
- [2] Гросс Е.Ф., Уральцев И.Н., Шехмаметьев Р.И. Письма в ЖЭТФ **13**, 9, 503 (1971).
- [3] Гросс Е.Ф., Старостин Н.В., Шехмаметьев Р.И. ФТТ **13**, 11, 3393 (1972).
- [4] Вайнруб А.М., Ильинский А.В., Новиков Б.В. ФТТ **15**, 2, 490 (1973).
- [5] Czaja W., Harbeke G., Krasbauer L., Meier E., Curtis V.J., Brunner H., Tosatti E. Solid State Commun. **13**, 9, 1445 (1973).
- [6] Лисица М.И., Гудыменко Л.Ф., Мощный Ф.В., Блецкан Д.И. ФТТ **16**, 8, 2400 (1974).
- [7] Kaifu Y., Komatsu T., Aikami T. Nuovo Cimento **38**, 2, 449 (1977).
- [8] Старостин Н.В., Улицкий Н.И., Харламов Б.М., Шехмаметьев Р.И. ФТИ **25**, 5, 1354 (1984).
- [9] Komatsu T., Kaifu T., Takeyama S., Miura N. Phys. Rev. Lett. **58**, 21, 2259 (1987).
- [10] Komatsu T., Koilke K., Kaifu Y., Takeyama S., Watanabe K., Miura N. Phys. Rev. **B48**, 8, 5095 (1993).
- [11] Komatsu T., Kaifu Y. J. Phys. Soc. Jpn. **40**, 4, 1062 (1976).
- [12] Komatsu T., Kaifu Y., Karasawa T., Iida T. Physica **B99**, 1, 318 (1980).
- [13] Komatsu T. J. Lumin. **40/41**, 495 (1988).