

УДК 535.34

© 1992

БИЭЛЕКТРОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ BiI_3 ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

Б. Бекташов, Р. И. Шехмаметьев

Изучены спектры обратной водородоподобной серии (ОВС) в кристаллах BiI_3 первой и второй групп. Впервые обнаружены линии излучения свободного биэлектрона в кристаллах BiI_3 первой группы, в спектрах пропускания которых линии поглощения ОВС не наблюдаются. Биэлектроны образуются из свободных носителей в зонах проводимости C_1 и C_2 при заселении их оптической накачкой.

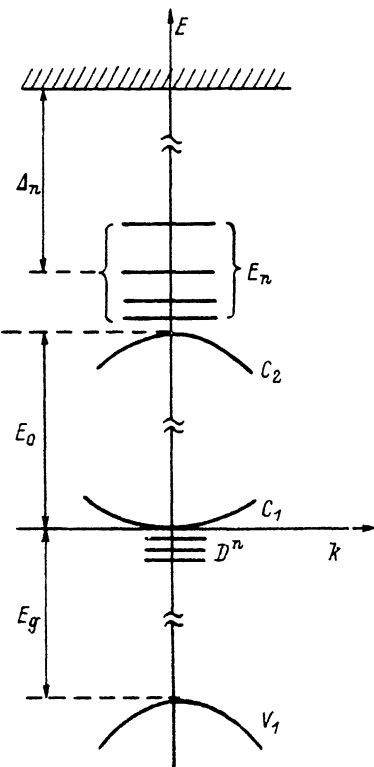
Оптический спектр биэлектрона (бихола) в кристаллах характеризуется обратной водородоподобной серией (ОВС) линий поглощения и излучения [1, 2]. В отличие от спектров свободного экситона биэлектронные спектры поглощения в исследованных к настоящему времени кристаллах BiI_3 [3-5] и ZnP_2 [6] проявляют большую изменчивость, а интенсивность и ширина линий поглощения ОВС зависит от образца. Например, в спектрах пропускания кристаллов BiI_3 первой группы линии поглощения ОВС не наблюдаются [4, 5]. С другой стороны, в спектрах кристаллов BiI_3 , отнесенных ко второй группе, линии ОВС наблюдаются и имеют коэффициент поглощения порядка 10^5 см^{-1} , сравнимый с экситонным поглощением. В кристаллах BiI_3 других групп линии ОВС имеют меньшие коэффициенты поглощения; при этом в недеформированных образцах сохраняются положение линий в спектре и соотношение интенсивностей между ними.

Такая изменчивость спектров поглощения ОВС в кристаллах BiI_3 и ZnP_2 вызвала у ряда авторов [7-10] сомнения в происхождении линий ОВС. Однако следует отметить, что в [7-10] не учитывались эксперименты, в которых проявляются сериальные свойства линий. К настоящему времени выполнено более десяти независимых экспериментов (магнитооптика, пьезоспектроскопия, экранирование ОВС свободными носителями и др.), которые подтверждают существование обратной серии линий поглощения и излучения в спектрах кристаллов BiI_3 . Находит объяснение и зависимость спектра ОВС от образца. В кристаллах BiI_3 [3] и ZnP_2 [6] интенсивность линий поглощения ОВС зависит от концентрации локальных центров типа D^0 . Особенности формирования спектра поглощения ОВС с участием примесных центров в этих кристаллах находят объяснение при рассмотрении моделей биэлектрона и различного типа биэлектронно-примесных комплексов, предложенных в [1, 2, 11-14].

В то же время анализ результатов, полученных при исследовании спектров поглощения и излучения ОВС в BiI_3 , показал, что существует неоднозначность в интерпретации биэлектронного спектра. С одной стороны, интенсивность линий поглощения ОВС зависит от концентрации примесных центров. Это свидетельствует о том, что образование биэлектронов в BiI_3 происходит с участием центров [15]. С другой стороны, в спектрах излучения ОВС наблюдаются явления (например, биэлектрон-фононная люминесценция), характерные для свободных квазичастиц, обладающих кинетической энергией [8, 16]. Кроме того, при ла-

Рис. 1. Зонная структура и уровни энергии биелектрона E_n в кристалле VI_3 .

D^n — уровни примесных центров.



зерном возбуждении кристаллов мы обнаружили спектры аннигиляции биелектрона в образцах VI_3 первой группы, спектры пропускания которых не содержат линий ОВС.

Объяснение этих «противоречий» оказывается возможным при учете еще одного механизма возникновения биелектронов, проявляющегося в кристаллах VI_3 , — спонтанного образования биелектронов из свободных носителей [2].

1. Спонтанное образование биелектронов

Рассмотрим кристалл, зонный спектр которого содержит пару зон проводимости C_1 и C_2 с противоположными знаками кривизны (рис. 1). Оптической накачкой зоны C_1 и C_2 могут быть заселены носителями. В этом случае каждый электрон из актуальной области квадратичной дисперсии зоны C_2 образует пару с аналогичным электроном в зоне C_1 — создаются биелектроны [2, 17]. В кристалле возникает набор

дискретных уровней энергии, сходящихся к потолку зоны C_2 (рис. 1).

При наличии кулоновского отталкивания связанное состояние пары (биелектрон) энергетически более выгодно по сравнению с двумя свободными электронами в зонах C_1 и C_2 , находящихся на конечном расстоянии, например R_c . Выигрыш в энергии при образовании биелектрона определяет энергетическую щель Δ_n

$$\Delta_n = \left(E_0 + \frac{e^2}{\epsilon R_c} \right) - \left(E_0 + \frac{G}{n^2} \right) = \frac{e^2}{\epsilon R_c} - \frac{G}{n^2},$$

величина которой зависит от среднего расстояния между электронами R_c , определяемого их концентрацией [17]. В этой формуле первый член отвечает кулоновскому отталкиванию двух свободных электронов на расстоянии R_c в среде с диэлектрической постоянной ϵ (непрерывный спектр состояний на рис. 1). Второй член соответствует выигрышу в энергии этих электронов за счет их спаривания с учетом противоположных знаков кривизны зон C_1 и C_2 ($m_1 > 0$, $-m_2 < 0$, $m_1 > m_2$). Здесь $G = \mu' e^4 / 2\hbar^2 \epsilon^2$ — постоянная Ридберга для биелектрона; $\mu' = m_1 m_2 / M$ — приведенная масса системы; $M = m_1 - m_2$ — трансляционная масса биелектрона; m_1 и m_2 — эффективные массы электронов в зонах C_1 и C_2 соответственно; E_0 — энергетический зазор между зонами C_1 и C_2 ,

$$E_n = E_0 + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} + \frac{G}{n^2}$$

— энергия биелектрона в состоянии с главным квантовым числом n ; E_g — ширина запрещенной зоны.

Таким образом, ясно, что в кристалле, энергетический спектр которого содержит зоны проводимости C_1 и C_2 с противоположными знаками кривизны (рис. 1), образование биэлектронов возможно и в том случае, когда зона проводимости C_1 первоначально пуста и отсутствуют уровни локальных примесных центров. Образование биэлектрона в этом случае может быть связано только с одновременным заселением носителями зон C_1 и C_2 в результате оптической накачки. В таких кристаллах отсутствуют резонансные поглощательные фотопереходы — линии поглощения ОВС.

Покажем, что механизм спонтанного образования биэлектронов из свободных носителей может реализоваться в кристаллах BiI_3 .

2. Методика эксперимента

Для исследования спектров люминесценции были синтезированы достаточно совершенные по оптическим свойствам кристаллы BiI_3 первой группы. Размеры кристаллов были близки к $3 \times 3 \times 0.1$ мм. В спектрах пропускания этих кристаллов в области 617—630 нм отсутствуют как линии поглощения ОВС, так и линии другого происхождения. Исследовались и такие кристаллы, спектры пропускания которых содержат узкие слабые линии экситонно-примесных комплексов (ЭПК) $\lambda_1 = 623.15$ и $\lambda_2 = 625.55$ нм (рис. 2). Для исследования отбирались образцы с интенсивной люминесценцией.

Эксперименты проводились при температурах жидкого гелия (1.6—4 К). Для проведения некоторых измерений температура изменялась в интервале 1.6—20 К. Дифракционный спектральный прибор имел обратную дисперсию 0.18 нм/мм. Применялся фотографический способ регистрации спектров.

Люминесценция возбуждалась светом аргонового лазера типа ЛГН-502. Длины волн возбуждающего излучения 514.5 или 488 нм короче длин волн, соответствующих рассматриваемым структурам, и приходится на область собственного поглощения кристалла. Интенсивность возбуждающего света ограничивалась светофильтрами и не превышала 10—20 Вт/см².

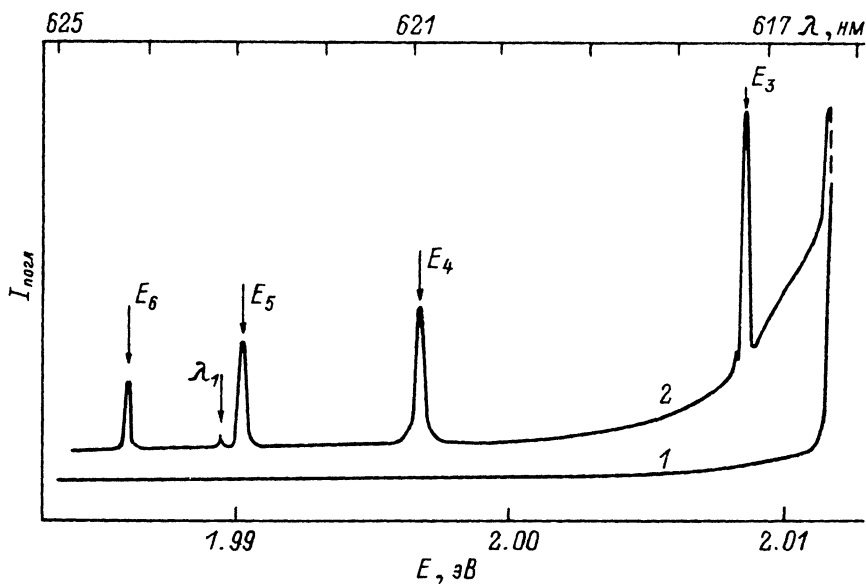


Рис. 2. Спектры поглощения кристаллов BiI_3 первой (1) и второй (2) групп. $T = 1.6$ К. Микрофотограмма.

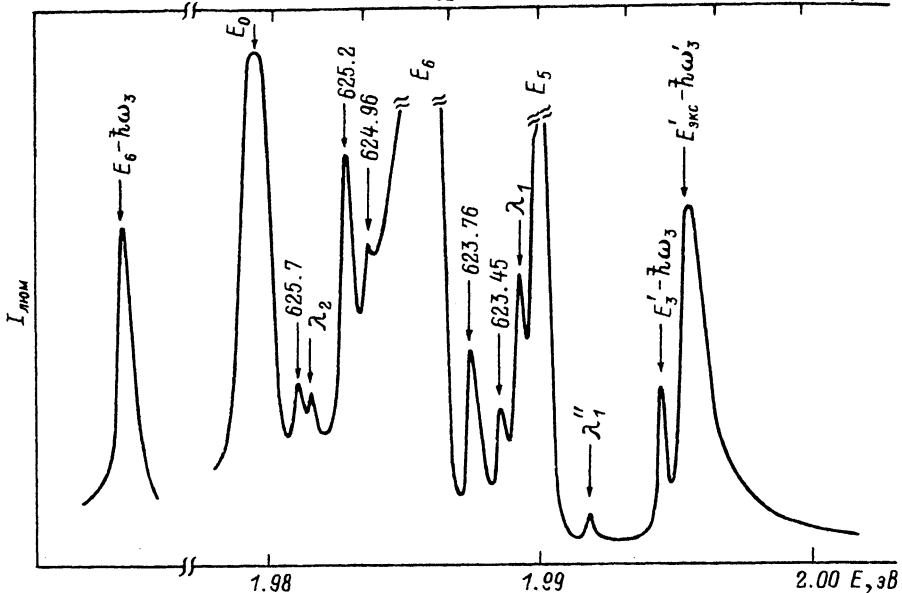


Рис. 3. Спектр люминесценции кристаллов BiI_3 первой группы. $T = 1.6$ К. Микрофотограмма.

3. Экспериментальные результаты

При исследовании спектров кристаллов BiI_3 возникает вопрос, сохраняются ли пространственная симметрия и параметры зонной структуры в кристаллах BiI_3 , принадлежащих к разным группам. Проведенные нами исследования низкотемпературных оптических спектров кристаллов BiI_3 первой, второй и других групп показали, что энергия непрямого экситона $E_{\text{экс}}^i = 16\,205 \text{ см}^{-1}$ (4 К) одинакова во всех группах кристаллов [4, 5]. В спектрах сохраняются: 1) положения экситон-фононных ступенек поглощения и их число, 2) длины волн линий экситон-фононной люминесценции, 3) температурный коэффициент смещения экситонных структур и т. д. Положения узких линий λ_1 и λ_2 ЭПК также не зависят от образца [18]. Эти линии ЭПК совпадают в спектрах образцов разных групп. Все это позволяет заключить, что пространственная симметрия (C_{3i}^2) и параметры зонной структуры изучаемых кристаллов BiI_3 не зависят от образца.

Ряд данных других авторов [9, 10] также указывает на то, что симметрия и параметры зонной структуры кристаллов BiI_3 не зависят от наличия или отсутствия в оптическом спектре линий поглощения ОВС. Так, в работе [10] исследованы спектры комбинационного рассеяния (КР) кристаллов BiI_3 при температуре 4 К. В образцах BiI_3 с линиями поглощения ОВС и без них частоты линий КР и их число не изменяются. По данным рентгеноструктурного анализа [9], симметрия третьего порядка сохраняется во всех группах кристаллов BiI_3 . Однако параллельно с ростом оптического поглощения и уширением линий поглощения ОВС увеличивается беспорядок в кристаллах.

Люминесценция. В спектрах люминесценции кристаллов BiI_3 первой группы ($T = 1.6$ К) наблюдается более 20 линий и полос, расположенных в области 617–630 нм (см. рис. 3 и таблицу). Самой интенсивной в спектре является линия излучения с длиной волны 624.19 нм; линия 622.96 нм и полосы 626–626.4 и 628.67 нм имеют меньшую относительную интенсивность. Линии 622.96 и 624.19 нм соответствуют линиям излучения ОВС с квантовыми числами

Интерпретация линий и полос в спектрах люминесценции кристаллов BiI_3
 $T = 1.6 \text{ K}$. Энергия экситона $E_{\text{экс}}^i = 16 205 \text{ см}^{-1}$, энергии фононов: $\hbar\omega_1 = 20$, $\hbar\omega_2 =$
 $= 56.6$, $\hbar\omega_3' = 110$, $\hbar\omega_3 = 112 \text{ см}^{-1}$

λ , нм	ν , см^{-1}	Происхождение	λ , нм	ν , см^{-1}	Происхождение
617.93	16183	$E_{\text{экс}}^i - \hbar\omega_1$	623.45	16039.8	—
619.32	16146.7	$E_{\text{экс}}^i - \hbar\omega_2$	623.76	16031.8	—
621.38	16093.2	$E_{\text{экс}}^i - \hbar\omega_3'$	624.03	16024.9	—
621.6	16087.5	$E_3 - \hbar\omega_3$	624.19	16020.8	E_6 , ОВС
622.45	16065.5	λ_1' , ЭПК	624.96	16001.0	—
622.94	16052.9	λ_1' , ЭПК	625.2	15994.9	—
622.96	16052.4	E_5 , ОВС	625.55	15985.9	λ_2 , ЭПК
623.04	16050.3	—	625.7	15982.1	—
623.17	16046.9	λ_1 , ЭПК	626.0÷626.4	15974.4÷15964.2	E_0 , ОВС
			628.67	159.06.6	$E_6 - \hbar\omega_3$, БФЛ

$n = 5$ и 6 (линии E_5 и E_6 соответственно). Полоса излучения $626—626.4$ нм по своему положению в спектре соответствует пределу обратной серии $[1-3]$. Полоса 628.67 нм, смещенная относительно линии E_6 в сторону меньших энергий на величину оптического фонона $\hbar\omega_3 = 112 \text{ см}^{-1}$, связана с биэлектрон-фононной люминесценцией $[16]$. В наших экспериментах не наблюдались линии излучения, отвечающие членам ОВС с $n = 3$ и 4 (линии E_3 и E_4). Ранее было установлено $[4, 8]$, что в спектрах резонансного излучения ОВС линии E_4 и E_3 имеют небольшую интенсивность, которая примерно на два-три порядка соответственно меньше интенсивности линии излучения E_6 .

Температурные свойства наблюдаемых линий излучения в спектрах кристаллов BiI_3 первой группы аналогичны свойствам линий излучения ОВС в кристаллах второй группы (с линиями поглощения ОВС), а именно: 1) совпадают температурные коэффициенты их смещения; 2) линии излучения E_5 и E_6 уширяются с ростом температуры, однако сохраняется симметричная форма их контуров; 3) линия излучения БФЛ 628.67 нм при температуре 1.6 K имеет симметричный контур; с повышением температуры эта линия становится асимметричной и превращается в полосу с резким длинноволновым краем и коротковолновым «хвостом», контур которой, так же как и в спектрах кристаллов второй группы $[8, 16]$, близок к максвелловскому и отражает распределение биэлектронов по кинетическим энергиям $[16]$.

При изменении длины волны возбуждающего света (лазерные линии 514.5 , 488.0 нм и др.) положение линий излучения в спектре не изменяется: длины волн линий излучения в кристаллах первой группы точно совпадают с аналогичными линиями в спектрах кристаллов BiI_3 второй группы. Однако необходимо отметить, что при изменении интенсивности возбуждающего света I_b могут происходить сильные искажения спектров, связанные с тепловыми эффектами. При интенсивностях возбуждающего света $I_b \approx 50 \div 100 \text{ Вт/см}^2$ кристалл, находящийся в жидком гелии, нагревается (чаще всего происходит неравномерное нагревание) до температур $15—20 \text{ K}$. Участкам кристалла с более высокой температурой в спектре соответствуют смещения линий ОВС (и других структур) на большую величину. Такой неравномерный нагрев кристалла приводит к искажению (искривлению) линий в спектре. Чтобы избежать теплового искажения спектров поглощения и люминесценции, мы ограничивали интенсивность возбуждения с помощью светофильтров.

Одновременно с линиями ОВС в спектре люминесценции кристаллов BiI_3 первой группы наблюдаются экситонные линии (см. рис. 3 и таблицу). Спектры излучения свободного экситона $E_{\text{экс}}^i$ с испусканием фононов впервые рассмотрены

и интерпретированы в [4, 5]. Линии экситон-фононной люминесценции имеют характерную асимметричную форму [4, 8], близкую к форме максвелловского распределения, что позволяет отличать их от симметричных линий резонансного излучения ОВС.

Узкие линии излучения 623.17 и 625.55 нм совпадают с линиями поглощения ЭПК $\lambda_1 = 623.16$ и $\lambda_2 = 625.54$ нм. Эффект Зеемана на этих линиях поглощения характерен для экситонов, образующих комплексы с нейтральными центрами [8]. Кроме них в спектрах люминесценции наблюдается несколько линий, природа которых еще не установлена. Некоторые из них отстоят на 0.05—0.2 мэВ от линий ОВС E_5 и E_6 , что затрудняет интерпретацию спектра. Исследования спектров люминесценции кристаллов первой группы в магнитных полях до 5 Тл и температуре 1.6 К позволили дифференцировать линии излучения по эффекту Зеемана.

Эффект Зеемана в продольной геометрии ($B \parallel q; q \parallel C$). В продольной геометрии мы не обнаружили ни расщепления, ни смещения линий излучения в магнитных полях с индукцией 5 Тл.

Эффект Зеемана в поперечной геометрии ($B \perp q; q \parallel C$). В магнитных полях до 5 Тл линии излучения ОВС 622.96 (E_5), 624.16 (E_6), 626—626.4 (предел серии) и 628.67 нм (линия БФЛ) не расщепляются и не смещаются. Этот результат согласуется с данными магнитооптических исследований кристаллов BiI_3 второй группы [19]. В магнитных полях до 50 Тл линии поглощения ОВС E_3 — E_6 не расщепляются, а при индукциях магнитного поля выше 15—18 Тл наблюдается диамагнитное смещение высших членов серии E_5 и E_6 .

В магнитном поле мы обнаружили расщепление линий излучения 622.45 (λ'_1), 622.94 (λ'_2), 623.17 (λ_1) и 625.55 нм (λ_2). Линии излучения 623.17 и 625.55 нм резонансно совпадают с линиями поглощения ЭПК λ_1 и λ_2 соответственно; эффект Зеемана на этих линиях рассмотрен в [18]. Природа других линий излучения еще окончательно не выяснена. Однако картина эффекта Зеемана на линиях (λ'_1) и (λ'_2), позволяет связать их происхождение также с ЭПК (см. таблицу).

4. Обсуждение результатов

Проведение исследования показали, что явление аннигиляции биэлектроннов в спектрах кристаллов BiI_3 носит универсальный характер. Оно наблюдается в спектрах кристаллов BiI_3 как первой, так и второй группы, т. е. не зависит от присутствия локальных примесных центров типа D^n (и соответственно резонансных поглощательных фотопереходов — линий поглощения ОВС).

При лазерной накачке носители возбуждаются из валентной зоны V_1 в зоны проводимости C_1 и C_2 , при этом образуются свободные биэлектронны (рис. 1). Присутствие в кристалле локальных примесных центров в качестве источников носителей в этом случае необязательно. Спектры биэлектрон-фононной люминесценции, которые наблюдаются в кристаллах BiI_3 и не зависят от номера группы, свидетельствуют о том, что действительно образуются свободные биэлектронны. Температурная зависимость полуширины полос БФЛ и максвелловская форма их контура отражают распределение свободных квазичастиц в биэлектронных зонах по кинетическим энергиям [16].

Для возбуждения носителей из валентной зоны V_1 в зону проводимости C_2 требуется энергия квантов света $\hbar\nu \approx (E_g + E_0)$, которая для кристаллов BiI_3 превышает 4 эВ. Однако, несмотря на то что энергия лазерных квантов меньше ($\hbar\nu_L = 2.4094$ эВ), они возбуждают люминесценцию ОВС. Это можно объяснить следующим образом. Для лазерных квантов с энергией $\hbar\nu_L > E_g$ коэффициент поглощения кристалла велик (больше 10^5 см^{-1}), поэтому возбуждающий свет полностью поглощается в

тонком поверхностном слое кристалла толщиной около 1 мкм. В этом тонком слое кристалла плотность возбуждения достаточно велика даже при относительно небольших интенсивностях возбуждения I_b . При таких условиях возбуждения заселение зоны C_2 может происходить при двухступенчатых переходах через промежуточные состояния, например C_1 , C_1^i , $E_{\text{экс}}^i$.

Реализация механизма двухступенчатых переходов подтверждается нелинейной (более быстрой, чем для линий излучения свободного экситона) зависимостью интенсивности линий излучения ОВС от интенсивности возбуждения I_b . В ряде специальных экспериментов мы использовали лазерные пучки, в сечении которых создавался градиент интенсивности света I_b (например, интенсивность I_b росла к центру пучка). При этом интенсивность I_b ограничивалась до величин, не приводящих к искажению линий ОВС в результате нагревания кристалла светом. При возбуждении таким лазерным пучком линии излучения ОВС в спектре BiI_3 приобретают характерный вид, отличающий их от экситонных линий излучения ($E_{\text{экс}}^i - \hbar\omega_k$). Так, на краю пятна возбуждающего света интенсивность линий излучения ОВС была меньше или равна интенсивности экситонных линий, а к центру пятна интенсивность линий ОВС быстро увеличивалась и значительно (в несколько раз) превосходила интенсивность экситонных линий излучения.

При фотовозбуждении кристаллов BiI_3 второй группы также образуются свободные биэлектронны. При этом носители могут возбуждаться как из валентной зоны V_1 , так и с уровня локальных примесных центров [12, 14].

В заключение отметим, что существует и другая возможность образования биэлектронов, которая не связана с оптической накачкой. Эта возможность может реализоваться в кристаллах, в которых заселение зон проводимости C_1 и C_2 осуществляется за счет внутренних источников носителей, а уровень Ферми E_F находится вблизи потолка зоны C_2 [17]. Биэлектроны в кристаллах с такой зонной структурой существуют изначально: их Бозе-конденсация может приводить к высокотемпературной сверхпроводимости [17].

Авторы благодарят Н. В. Старостина за полезное обсуждение.

Список литературы

- [1] Гросс Е. Ф., Перель В. И., Шехмаматьев Р. И. // Письма в ЖЭТФ. 1971. Т. 13, № 6. С. 320—325.
- [2] Гросс Е. Ф., Старостин Н. В., Шехмаматьев Р. И. // ФТТ. 1971. Т. 13. № 11. С. 3393—3397.
- [3] Шехмаматьев Р. И. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. № 8. С. 374—377.
- [4] Shekhtametyev R. I. // Phys. Stat. Sol. (b). 1974. V. 66. № 1. P. 371—375.
- [5] Крылова Н. О., Шехмаматьев Р. И., Гургенбеков М. Ю. // Опт. и спектр. 1975. Т. 38. № 5. С. 947—951.
- [6] Сырбу Н. Н., Хачатурова С. Б., Стамов И. Г. // ФТП. 1984. Т. 18. № 8. С. 1498—1500.
- [7] Лисица М. П., Мощный Ф. В. // Квантовая электроника. Киев: Наукова думка, 1979. В. 17. С. 26—45.
- [8] Kaifu Y. // J. of Luminescence. 1988. V. 42. P. 61—81.
- [9] Gzaja W., Harbecke G., Krausbauer et al. // Sol. St. Commun. 1973. V. 13. № 9. P. 1445—1450.
- [10] Petroff Y., Yu P. Y., Shen Y. R. // Phys. Stat. Sol. (b). 1974. V. 61. № 2. P. 419—427.
- [11] Селькин А. В., Стамов И. Г., Сырбу Н. Н. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 35. № 6. С. 51—53.
- [12] Жилич А. Г., Шепилов М. П., Старостин Н. В. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 5. С. 1344—1347.
- [13] Kovarskii V. A., Sinyavskii E. P., Chernysh L. V. // Phys. Stat. Sol. (b). 1984. V. 123. № 2. P. 671—677.
- [14] Синавский Э. П., Сырбу Н. Н., Чеботарь В. Н. // ФТП. 1986. Т. 20. № 8. С. 1481—1484.
- [15] Бекташов Б., Волкова О. Н., Шехмаматьев Р. И. // Тез. докл. XII Всесоюз. конф. по физике полупроводников. Киев, 1990. С. 243.
- [16] Шехмаматьев Р. И., Старостин Н. В. // Письма в ЖЭТФ. 1972. Т. 16. № 9. С. 528—531.

- [17] Shekhmamedev R. I., Starostin N. V. // Phys. Stat. Sol. (b). 1989. V. 155. № 1. P. k51—k53.
[18] Абдель Азиз Ю. М., Шехмаматьев Р. И. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 11. С. 3397—3401.
[19] Старостин Н. В., Улицкий Н. И., Харламов Б. М. и др. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 5. С. 1354—1357.

Санкт-Петербургский
государственный университет

Поступило в Редакцию
2 октября 1991 г.
В окончательной редакции
20 февраля 1992 г.
