

УДК 621.315

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТИПА ПОРЯДОК—БЕСПОРЯДОК—ПОРЯДОК В СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛАХ Pb_2 ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

М. С. Бродин, В. А. Бибик, Н. А. Давыдова

Показано, что экспериментально наблюдаемое фазовое превращение слоистого кристалла Pb_2 4Н-политипа в 2Н-политип под действием излучения рубинового лазера наносекундной длительности происходит в два этапа. На первом этапе понижается структурная упорядоченность кристалла за счет генерации краевых дислокаций, приводящих к созданию дефектов упаковки. На втором этапе фазового превращения происходит упорядочивание дефектов упаковки в энергетически более выгодное 2Н-политипное состояние, требующее для своей организации меньшее время упорядочивания (один слоевой пакет в элементарной ячейке), по сравнению с 4Н-политипом (два слоевых пакета в элементарной ячейке).

В работах [1-3] при исследовании слоистых кристаллов Pb_2 нами экспериментально наблюдались эффекты структурной неустойчивости в поле лазерной волны, проявляющиеся в появлении локальных изменений политипной структуры кристалла. Анализ проводился по спектрам отражения. Естественно возник интерес к исследованию спектров излучательной рекомбинации облученных кристаллов Pb_2 , с помощью которых можно было бы не только получить дополнительные сведения о структурных изменениях в кристалле, но и проследить за изменениями в зонной структуре при фазовом превращении.

1. Экспериментальные результаты

Используемые нами образцы представляли собой сколы объемных кристаллов Pb_2 , относящихся к 2Н- и 4Н-политипам. Облучение их осуществлялось, как и в работе [3], импульсами рубинового лазера ($\lambda = 0.69$ мкм), работающего в режиме модулированной добротности ($\tau = 20$ нс, $P = 40$ МВт/см²). Люминесценция образцов исследовалась в экситонной области спектра с базисных плоскостей кристалла в геометрии $E \perp C, K \parallel C$ при возбуждении 365 нм линией ртутной лампы. Поддержание заданной температуры осуществлялось с точностью до 0.1 К в диапазоне температур 4.5—80 К.

Спектры излучения исходных образцов 2Н- и 4Н-политипов в экситонной области спектра состоят из бесфононных линий свободных A и связанных I на донорных центрах экситонов и их фононных повторений. В настоящей работе область фононных повторений анализироваться не будет. При 4.5 К линии излучения связанных экситонов являются доминирующими в спектре (рис. 1, 1, 2). Облучение кристаллов однократным импульсом лазера приводит к усилению интенсивности линий I_{2H} ($\lambda = 4973.5$ Å) и I_{4H} ($\lambda = 4954$ Å) в несколько раз. Для случая кристалла 2Н-политипа этот результат приведен на рис. 2, 2. Исходя из результатов наших предыдущих исследований по лазерному облучению кристаллов CdS [4], свидетельствующих о преимущественном вылете (испарении) с поверхности

кристаллов под действием лазерного излучения более летучей компоненты, можно предположить, что и в случае кристаллов PbI_2 происходит вылет более летучей компоненты, которой являются атомы иода. Этим, вероятно, и обусловлен рост интенсивности излучения линий связанных экситонов I_{2H} и I_{4H} . Следовательно, можно считать, что донором, на котором связывается экситон, является вакансия иода. Увеличение интенсивности,

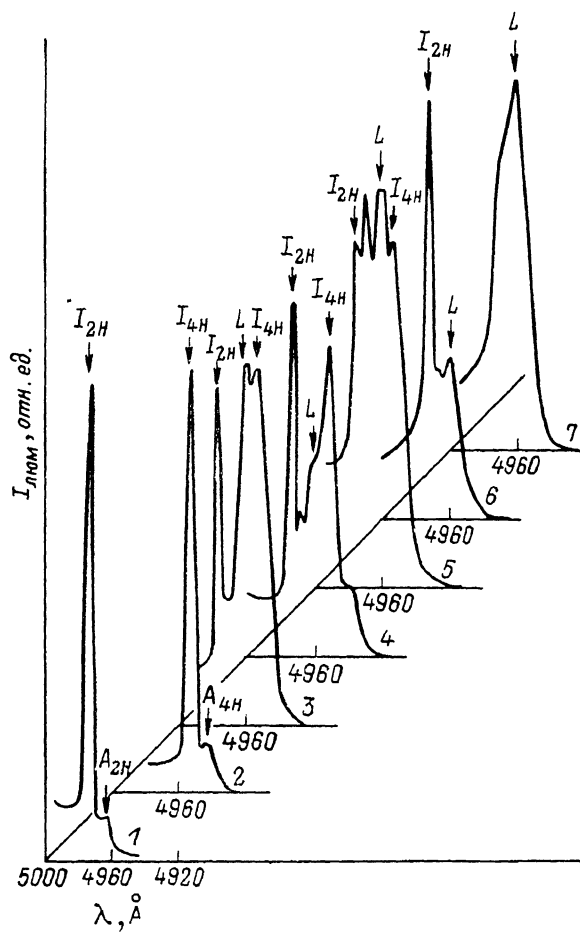


Рис. 1. Спектры люминесценции кристаллов PbI_2 при 4.5 К.

1, 2 — образцы 2H- и 4H-политипов до облучения; 3—5 — после облучения четырьмя импульсами; 6 — после облучения семью импульсами; 7 — после облучения тремя импульсами.

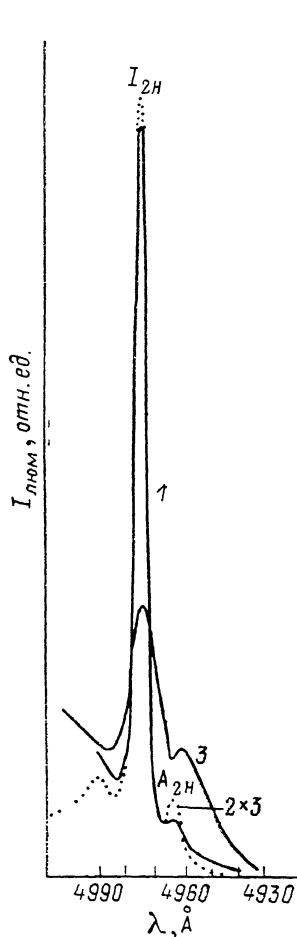


Рис. 2. Спектры люминесценции 2H- PbI_2 при 4.5 К.

1 — до облучения, 2 — после облучения одним импульсом, 3 — после облучения семью импульсами. Кривая 2 уменьшена в 3 раза.

а также некоторое сужение линии излучения связанного экситона свидетельствуют и об улучшении качества поверхности. Вероятно, в процессе слабого лазерного облучения с поверхности удаляется не только иод, но и инородные атомы (летучие примеси) и т. д., приводя к очистке поверхности.

Более сильное облучение (серия 4—7 импульсов) приводит к существенным различиям в спектрах рекомбинационного излучения двух политипов, в то время как облучение кристалла 2H-политипа приводит лишь к уширению и гашению интенсивности экситонных полос (рис. 2, 3), причем ни при каких интенсивностях воздействия вплоть до разрушения кристалла в спектре люминесценции не удается зарегистрировать появления новых полос излучения; при облучении кристаллов 4H-политипа возникают различные трансформации спектров рекомбинационного излучения

(рис. 1, 3—7). Наибольшей дозе облучения на рис. 1 соответствует спектр 6, наименьшей — спектр 7. Кривые 3—5 соответствуют спектрам люминесценции кристаллов 4H-политипа, облученным примерно одинаковой дозой, тем не менее, как видно из рис. 1, спектры отличаются различным соотношением интенсивностей наблюдающихся линий излучения. Это, по-видимому, связано с различием в исходной неконтролируемой дефектности кристаллов. Из рис. 1, 3—6 видно, что в спектре люминесценции облученных кристаллов 4H-политипа наряду с присущим ему излучением связанных экситонов I_{4H} появляется полоса излучения, совпадающая

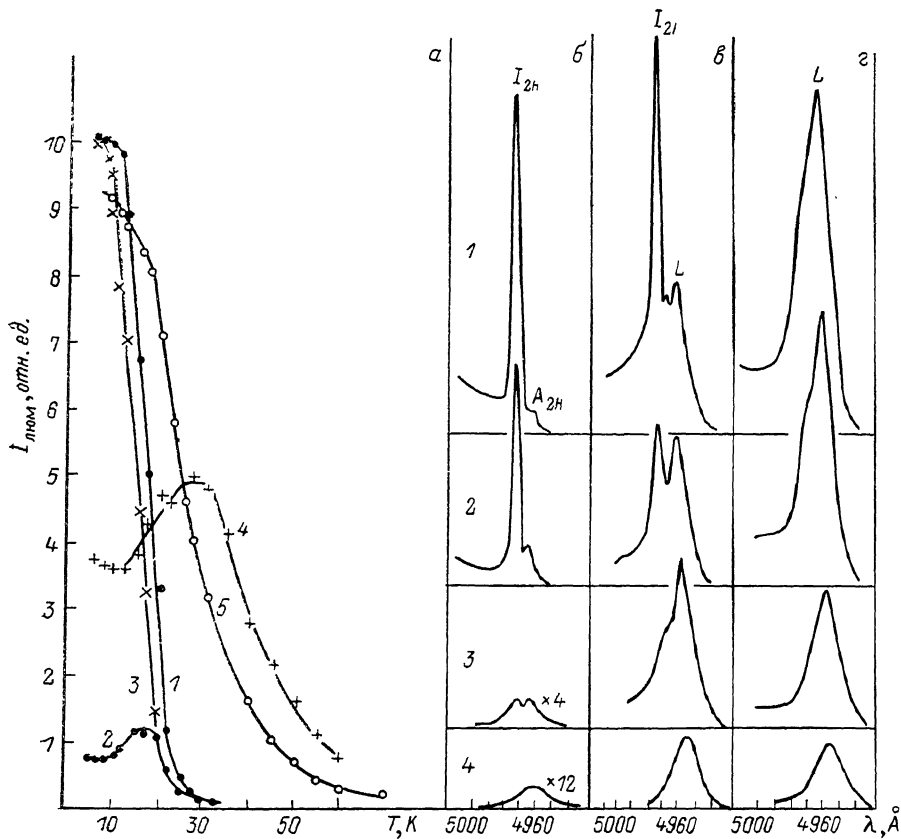


Рис. 3.

а — температурные зависимости излучения связанных (1) и свободных (2) экситонов в необлученном кристалле, появившегося после облучения связанного экситона (3) и локализованных экситонов (4, 5), б — г — спектры люминесценции необлученного и двух облученных кристаллов соответственно при $T=4.5$ (1), 17 (2), 27 (3) и 40 К (4).

по своему спектральному положению с линией связанного экситона, относящегося к 2H-политипу. Это свидетельствует о протекании фазового перехода $4H \rightarrow 2H$ в локальных областях кристалла под действием лазерного излучения и согласуется с нашими предыдущими исследованиями спектров отражения [1, 2]. Кроме линии связанного экситона I_{2H} в спектре излучения облученного кристалла появляются еще две линии излучения. Одна из этих линий занимает энергетическое положение в области 4970—4969 Å (рис. 1, 4—6) и по предварительным данным имеет поверхностное происхождение. Однако выяснение ее природы требует дополнительных исследований и не является целью настоящей работы. Другая линия излучения появляется в области 4962—4758 Å (рис. 1, 3—7). Для определенности будем в дальнейшем называть ее L-полосой. Из рис. 1 видно, что L-полоса может наблюдаться в спектре излучения как в единственном числе (кривая 7), так и вместе с линиями излучения связанных экситонов,

относящихся к 2H- и 4H-политипам (кривые 3—6). Характерными признаками излучения L -полосы при 4.5 К являются асимметричная форма с затянутым длинноволновым краем и довольно высокая интенсивность излучения по сравнению с излучением полосы свободного экситона A_{2H} ($\lambda = 4963.5 \text{ \AA}$). Исследование температурного поведения интенсивности излучения L -полосы (рис. 3, а) показало, что оно резко отличается от поведения полос свободных и связанных экситонов. Действительно, в то время как в температурном интервале 4.5—40 К наблюдается почти полное гашение интенсивностей полос свободных (кривая 2) и связанных (кривая 1) экситонов, гашение интенсивностей L -полос довольно медленное и даже при температуре 70 К L -полосы сохраняют достаточно большую интенсивность (кривые 4, 5). Спектры люминесценции этих кристаллов при различных температурах приведены на рис. 3, б—г. Различие в поведении интенсивностей L -полос от температуры (кривые 4, 5 на рис. 3, а) связано с тем, что в первом случае L -полоса присутствует в спектре излучения одновременно с полосой связанного экситона I_{2H} (рис. 3, в), что обуславливает рост ее интенсивности в температурном интервале 4.5—30 К за счет активации экситонов, связанных на донорных центрах, а во втором случае она единственная в спектре излучения (рис. 3, г). По этой же причине наблюдается и некоторый рост интенсивности свободных экситонов в температурном интервале 4.5—17 К (рис. 3, а, кривая 2). Асимметричная форма L -полосы, хорошо заметная при 4.5 К (рис. 3, в), с ростом температуры трансформируется: одновременно с общим падением интенсивности

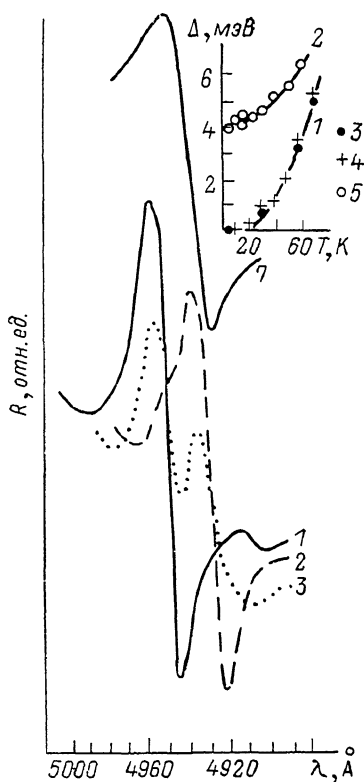


Рис. 4. Спектры отражения кристаллов PbI_2 при 4.5 К.

1 — образец 2H-политипа, 2 — образец 4H-политипа до облучения, 3 — после облучения 4H-политипа семью импульсами, 7 — после облучения 4H-политипа тремя импульсами.

L -полосы происходит возрастание ее коротковолнового крыла и связанное с ним уширение полосы и некоторое смещение ее в коротковолновую сторону. Примерно при температуре 40 К полоса становится симметричной (рис. 3, в, г). Интересно отметить, что температурное поведение полосы связанного экситона I_{2H} (рис. 3, а, кривая 3), наблюдающегося в спектре люминесценции вместе с L -полосой (рис. 3, в), такое же, как и поведение связанного экситона в необлученном кристалле 2H-политипа (рис. 3, а, кривая 1).

Наряду со спектрами люминесценции облученных кристаллов были сняты и их спектры отражения. Полученные результаты при 4.5 К приведены на рис. 4, на котором номера кривых отражения, совпадающие с номерами кривых люминесценции на рис. 1, означают, что спектры люминесценции и отражения снимались с одной и той же поверхности одного и того же кристалла. Анализ спектров отражения показывает, что появление в спектре отражения облученного кристалла 4H-политипа экситонного резонанса, соответствующего структуре 2H-политипа (рис. 4, 3), всегда предшествуют сильное уширение экситонной полосы и ее сдвиг в длинноволновую сторону относительно положения в необлученном кри-

сталле (рис. 4, 7). Из сравнения со спектрами люминесценции видно, что в том случае, когда в спектре отражения наблюдается сильно уширенная полоса, в спектре люминесценции присутствует L -полоса (рис. 1, 7). При появлении в спектре отражения двугорбой кривой, характеризующей со стороны $2H$ -политипа узким экситонным резонансом, а со стороны $4H$ -политипа — размытой полосой (рис. 4, 3), в спектре люминесценции также наблюдается сосуществование двух политипов (рис. 1, 3). На вставке к рис. 4 приведены температурные зависимости уширения экситонных полос отражения. В качестве величины уширения Δ экситонных полос мы использовали расстояние между максимумом и минимумом в дисперсионной кривой отражения облученного кристалла за вычетом той же величины в исходном кристалле равной 6.5 мэВ. Видно, что для необлученного кристалла, спектр отражения которого представлен на рис. 4 кривой 1, уширение экситонной полосы примерно до 20 К не зависит от температуры, а затем с ростом температуры начинает резко расти (вставка: точки 3 на кривой 1). Известно, что рост уширения в этом случае связан с процессами рассеяния экситонов на колебаниях кристаллической решетки. Аналогичным образом ведет себя и температурное уширение полосы, возникающей в облученном кристалле на частоте экситонного резонанса $2H$ -политипа (вставка: точки 4 на кривой 1), спектр отражения которого приведен на рис. 4, 3. В случае облученного кристалла, спектр отражения которого характеризуется сильно уширенной полосой (рис. 4, 7), температурное поведение уширения имеет более пологую зависимость (вставка: точки 5 на кривой 2).

2. Обсуждение результатов

Полученные нами результаты по изменению кривых отражения под действием лазерного излучения, а именно сильное уширение полосы и сдвиг в длинноволновую сторону на стадии, предшествующей фазовому переходу $4H \rightarrow 2H$, находятся в согласии с нашими предыдущими результатами [3]. Однако в случае облучения лепестковых кристаллов, которые использовались в [3], удавалось наблюдать в некоторых случаях тонкую структуру экситонного спектра. Такое преобразование спектров отражения связывалось нами с созданием одномерного беспорядка вдоль гексагональной оси, являющегося результатом нарушения последовательности чередования слоев пакетов в результате генерации дефектов упаковки под действием лазерного излучения. Известно, что случайный потенциал, связанный с таким одномерным структурным беспорядком, также одномерен и поэтому в его поле, т. е. вдоль оси неперіодичности, движение экситона всегда локализовано [5-7]. В связи с тем что в нашем случае энергия связи экситона $E_{св}$ значительно больше, чем максимальное наблюдаемое нами уширение экситонной полосы Δ ($\Delta = 4$ мэВ, $E_{св} = 28$ мэВ), для установления модели локализации экситона мы можем воспользоваться выводами теории флуктуационного уширения экситонной линии [7], которая справедлива при $E_{св} \gg \Delta$. Так, критерием локализации экситона как целого является существенное превышение длины локализации экситона $R_{\Delta} = \hbar / \sqrt{2M\Delta}$ (где M — трансляционная масса экситона) над величиной боровского радиуса экситона a_B . В противоположном случае ($R_{\Delta} \ll a_B$) возможны две ситуации, когда флуктуация воздействует главным образом на дырку либо на электрон (модель донорного атома). Для нашего случая оценки дают $R_{\Delta} = 127 \text{ \AA}$, $a_B = 19 \text{ \AA}$, т. е. выполняется критерий локализации экситона как целого.

Кроме влияния на спектры экситонного отражения, локализация экситонов в поле случайного одномерного потенциала должна создавать дополнительный канал рекомбинации экситонов, конкурирующий с каналами рекомбинации через донорные центры и центры безызлучательной рекомбинации. То, что появление неоднородно-уширенной полосы в спектре отражения и L -полосы в спектре люминесценции происходит одновре-

менно (рис. 1, 4, кривые 7), свидетельствует о связи этих полос, т. е. можно заключить, что природа L -полосы связана с рекомбинацией локализованных вдоль оси неперіодичности экситонов, а ее свойства определяются статистикой чередования слоевых пакетов и поэтому зависят от дозы облучения. Следует обратить внимание на то, что в нашем случае движение экситона ограничено (локализовано) только в направлении, перпендикулярном слоевым пакетам; вдоль же слоевого пакета сохраняется трансляционная инвариантность и движение экситона не локализовано в отличие от случая трехмерного беспорядка, связанного с флуктуациями концентраций компонент твердых растворов полупроводников, когда движение экситона локализовано во всех направлениях [8-10].

Отнесение природы L -полосы к излучательной рекомбинации локализованных экситонов позволяет объяснить все ее особенности. Действительно, в этом случае наблюдаемый при 4.5 К длинноволновый спад полосы излучения определяется просто экспоненциальным уменьшением плотности состояний в глубь запрещенной зоны. Подъем коротковолнового крыла и уширение с ростом температуры объясняются увеличением вероятности заброса локализованных экситонов из глубоких состояний в более мелкие с поглощением акустических фононов, в результате чего происходит заселение все более мелких состояний. С этим же фактом связано и температурное поведение уширения экситонной полосы отражения (вставка к рис. 4, кривая 2). Кроме того, локализация экситонов в поле одномерного потенциала затрудняет эффективность передачи энергии от экситонов к центрам безызлучательной рекомбинации. Этот факт, с одной стороны, обуславливает более высокую интенсивность излучения L -полосы по сравнению со свободными экситонами, а с другой — медленный спад интенсивности локализованных экситонов с ростом температуры.

Итак, наши экспериментальные данные свидетельствуют о том, что на стадии, предшествующей возникновению $2H$ -фазы в структуре $4H$ -политипа, возникает неупорядоченная структура, характеризующаяся одномерным беспорядком. Это позволяет прийти к заключению, что неравновесный фазовый переход в слоистом кристалле PbI_2 под действием лазерного излучения протекает путем образования дефектов упаковки и последующего их упорядочивания в высокосимметричное $2H$ -состояние, которое требует для своей организации меньшее время упорядочивания по сравнению с $4H$ -фазой, имеющей больший кратчайший период трансляции.

Л и т е р а т у р а

- [1] Бибик В. А., Блонский И. В., Бродин М. С., Давыдова Н. А. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 40. № 3. С. 106—108.
- [2] Bibik V. A., Blonskii I. V., Brodin N. S., Davydova N. A. // Phys. St. Sol. (a). 1985. V. 90. N 1. P. K11—K14.
- [3] Бибик В. А., Давыдова Н. А. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 3. С. 777—782.
- [4] Бродин М. С., Давыдова Н. А., Шаблій И. Ю. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1982. Т. 46. № 6. С. 1037—1043.
- [5] Маслов А. Ю., Суслина Л. Г. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 11. С. 3394—3400.
- [6] Маслов А. Ю., Федоров Д. Л., Суслина Л. Г. и др. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 5. С. 1408—1414.
- [7] Аблязов Н. И., Райх М. Э., Эфрос А. Л. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 2. С. 353—358.
- [8] Пермогоров С. А., Резницкий А. Н., Вербин С. Ю. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1985. Т. 49. № 10. С. 2019—2025.
- [9] Cohen E., Sturge M. S. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. N 6. P. 3828—3840.
- [10] Бродин М. С., Блонский И. В., Каратаев В. Н. и др. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 6. С. 1723—1729.

Институт физики АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
26 апреля 1988 г.
В окончательной редакции
22 августа 1988 г.