

Экситонные спектры объемных кристаллов BiI_3

© В.Ф. Агемян, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: v.agekyan@spbu.ru

Поступила в Редакцию 24 сентября 2021 г.

В окончательной редакции 24 сентября 2021 г.

Принята к публикации 25 сентября 2021 г.

Исследованы температурные зависимости спектров люминесценции, отражения и поглощения слоистых кристаллов BiI_3 на образцах разного качества. На основе полученных данных сделаны оценки параметров прямого экситона.

Ключевые слова: трийодид висмута, экситон, люминесценция, дефекты упаковки.

DOI: 10.21883/FTT.2022.01.51838.212

1. Введение

Оптические и электрические свойства слоистого ромбоэдрического кристалла трийодида висмута давно привлекают к себе внимание. Этот кристалл рассматривается как перспективный топологический изолятор, под давлением в BiI_3 происходит переход типа металл–изолятор [1]. В ряде работ изучается возможность использования BiI_3 как материала для фотовольтаических элементов и ряда других приложений [2,3]. Согласно [4] объемный BiI_3 является непрямозонным кристаллом с шириной запрещенной зоны 1.67 eV. Ширина запрещенной зоны для прямого оптического перехода значительно больше, в спектрах отражения и поглощения в области 2.05 eV наблюдается полоса свободного экситона (FE). Спектры трийодида висмута изучались как на объемных кристаллах, так и на микрокристаллах, внедренных в кристаллические и стеклянные матрицы [5–7]. В последнее время развивается технология получения монослоев BiI_3 [8]. Согласно работам [8,9] дисперсия и взаимное расположение электронных зон в монослое и в более толстых кристаллах BiI_3 существенно различаются.

На ранней стадии изучения оптических свойств BiI_3 была высказана гипотеза о том, что устойчивая группа линий, которая, как правило, наблюдается в спектрах поглощения и люминесценции, относится к связанному состоянию двух носителей заряда одного знака, [10,11]. В дальнейшем эта гипотеза не нашла подтверждения. В настоящее время эта группа линий интерпретируется как спектр экситонов, связанных на дефектах упаковки (stacking faults excitons — SFE) [5,6]. Дефекты упаковки (SF) возникают вследствие нарушений в регулярном чередовании слоев BiI_3 , каждый из которых состоит из четырех атомных слоев. Элементарная ячейка распространяется на четыре слоя BiI_3 , вследствие чего дефекты упаковки приводят к искажению элементарной ячейки. В решетке BiI_3 , имеющей симметрию C_{3i}^2 , могут возникать домены различной толщины с симметрией

D_{3d} . Эти домены также связывают экситоны, поскольку ширина запрещенной зоны BiI_3 уменьшается при переходе от C_{3i}^2 к D_{3d} .

В настоящей работе исследуются спектры, характерные для объемных образцов BiI_3 различного качества, и их температурное поведение с целью уточнения происхождения отдельных элементов спектров и параметров экситонных состояний.

2. Экспериментальные детали

Кристаллы BiI_3 выращивались из порошка трийодида висмута, полученного нагреванием в вакууме до 300°C смеси порошков йода и висмута. Далее порошок BiI_3 с малым добавлением кристаллического йода медленно нагревался в вакууме до 350°C в печи с температурным градиентом. В холодной зоне печи происходил рост монокристаллов BiI_3 , имеющих форму плоских шестиугольников или их фрагментов. При регистрации спектров отражения и люминесценции направление светового луча было близко к нормали к слоям кристалла.

3. Результаты и обсуждение

В спектре поглощения BiI_3 наблюдаются пять узких линий связанных экситонов, которые принято обозначать как P, Q, R, S и T. В люминесценции, как правило, наблюдаются линии R, S и T, которые относят к SFE. Линии P и Q, по-видимому, следует интерпретировать как излучение экситонов, связанных на мелких примесях. Рассмотрим спектры низкотемпературной люминесценции BiI_3 , приведенные на рис. 1. В спектре образца 1 преобладает излучение линий R, S и T. В спектре образца 2 кроме этих линий наблюдаются более широкие интенсивные полосы II и III, которые относят к экситонам, локализованным в мезоскопических доменах с симметрией D_{3d} [12]. В спектре образца 3 присутствует еще одна полоса I аналогичного происхождения. Обращает

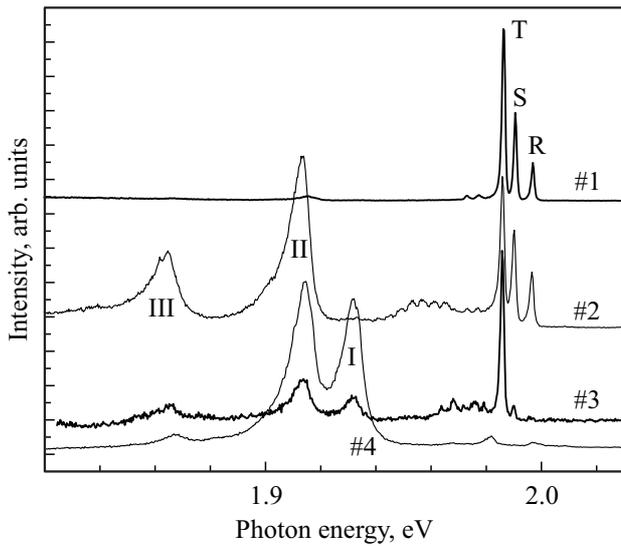


Рис. 1. Спектры люминесценции BiI_3 (образцы 1–4) при $T = 5$ К. Линии R, S, T относятся к экситонам, связанным на дефектах упаковки (SFE), полосы I, II, III относятся к экситонам доменов с симметрией D_{3d} .

на себя внимание то, что в излучении образца 3 линия T намного интенсивнее других линий SFE. Это, видимо, определяется высокой концентрации SF в образце 3. В таком случае SFE, которые перемещаются в плоскости слоев, за время жизни успевают релаксировать на более глубокие уровни SF. В спектре образца 4 наблюдаются полосы I, II и III, при этом излучение SFE проявляется слабо. Температура, при которой перестают наблюдаться линии SFE, изменяется от образца к образцу. В спектрах люминесценции некоторых образцов присутствуют широкие полосы с максимумами 1.76 и 1.45 eV, которые следует отнести к собственным дефектам, в частности, к типичным для BiI_3 вакансиями йода.

На рис. 2 приведены спектры BiI_3 , полученные в геометрии отражения. В интервале температур 5–45 К контур отражения FE изменяется мало, линии SFE при $T = 45$ К уже не наблюдаются. Кроме FE и SFE в этом спектре наблюдается полоса I. Отметим, что линии SFE и полоса I наблюдаются вследствие поглощения кристаллической пластинкой света, отраженного от подложки. На рис. 3 видно, что при росте температуры линии SFE смещаются в сторону высоких энергий, выше $T > 40$ К резко усиливается сплошное поглощение, которое можно объяснить существованием еще одного непрямого перехода с энергией близкой к энергии прямого FE.

Судя по зависимости энергии FE от температуры, ширина запрещенной зоны BiI_3 увеличивается в интервале 5–60 К, причиной этого может быть увеличение расстояния между кристаллическими слоями. При дальнейшем нагревании кристалла запрещенная зона сужается.

Анализ формы полосы отражения FE показывает, что TO–LO расщепление нижнего уровня FE в BiI_3

составляет около 50 meV. Для сравнения укажем, что в классических „экситонных“ кристаллах CdS и ZnO TO–LO расщепление экситона равно 2 и 10 meV, соответственно. Это указывает на большую силу осциллятора экситонного оптического перехода в BiI_3 . Контур экситонного отражения BiI_3 четко проявляется в спектре отражения даже при комнатной температуре (рис. 4). Изменение контура отражения FE в зависимости от температуры и сопоставление этой зависимости с аналогичными измерениями на кристаллах с известной энергией связи экситона позволяют сделать некоторые выводы относительно параметров экситона в BiI_3 . Если

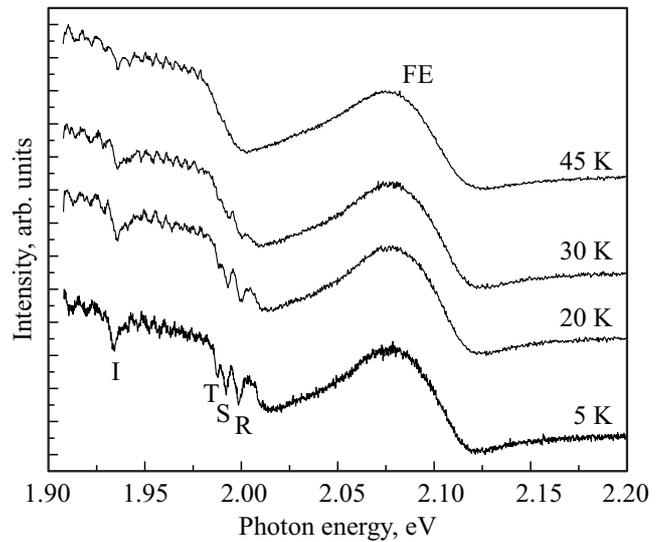


Рис. 2. Спектры BiI_3 , полученные в геометрии отражения в интервале температур 5–45 К. FE — контур полосы свободного экситона.

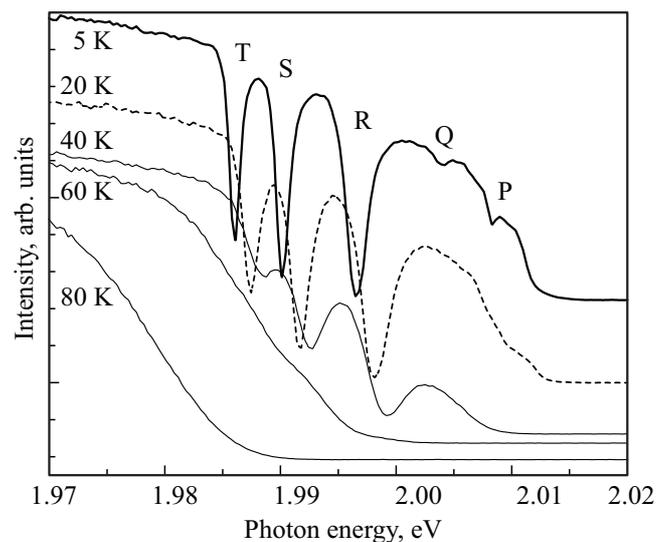


Рис. 3. Спектры поглощения BiI_3 в интервале температур 5–45 К. Линии R, S и T — экситоны, связанные на дефектах упаковки (SFE), линии P и Q — экситоны, связанные на мелких примесях.

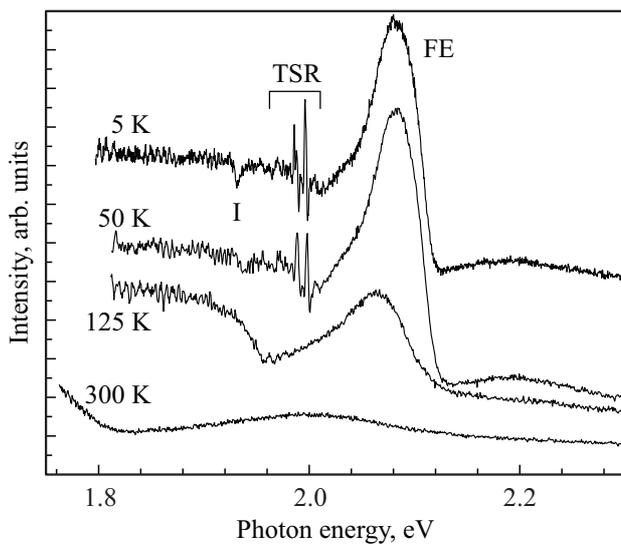


Рис. 4. Эволюция спектра кристалла BiI_3 , полученного в геометрии отражения в интервале температур 5–300 К.

использовать значение диэлектрической проницаемости среднее между ее низкочастотным и высокочастотным значениями, можно оценить энергию связи и радиус FE как 100 meV и 0.7 nm, соответственно, и приведенную эффективную массу как $1.1m_0$.

Отметим, что излучение прямого FE в люминесценции BiI_3 не наблюдается. Причиной этого, возможно, является релаксация возбуждения в область непрямых переходов.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке научной темы СПбГУ № 75746688.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T.R. Devidas, N.V. Chandra Shekar, C.S. Sundar, P. Chithaiah, S. Yesudhas, V. Srinu, B.C. Narayana, K. Pal, U.V. Waghmare, C.N.R. Rao. *J. Phys. Condens. Matter* **26**, 27, 275502 (2014).
- [2] R.E. Brandt, R.C. Kurchin, R.L.Z. Hoyer, J.R. Poindexter, S. Sulekar, F. Lenahan, P.X.T. Yen, V. Stevanović, J.C. Nino, M.G. Bawendi, T. Buonassisi. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 4297 (2015).
- [3] Y.N. Dmitriyev, P.R. Bennett, L.J. Cirignano, M.B. Klugerman, K.S. Shah. *Proc. SPIE Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics*. 3768 (1999).
- [4] N. Podraza, W. Qui, B. Hinojosa, H. Xu, M. Motyka, S. Phillpot, J. Bacia, S. Troler-McKinstry, J. Nino. *J. Appl. Phys.* **114**, 033110 (2013).
- [5] K. Watanabe, T. Karasawa, T. Komatsu, Y. Kaifu. *J. Phys. Soc. Jpn* **55**, 897 (1986).
- [6] T. Komatsu, T. Iida, I. Akai, T. Aikami, V.F. Agekyan. *Phys Solid State* **37**, 1332 (1995).
- [7] V.F. Agekyan. *Phys. Solid State* **49**, 1568 (1998).
- [8] D. Mu, W. Zhou, Y. Liu, J. Li, M. Yang, J. Zhuang, Y. Du, J. Zhong. *Mater Today Phys.* **20**, 100454 (2021).
- [9] T. Habe, K. Nakamura. *Phys. Rev. B* **103**, 115409 (2021).
- [10] E.F. Gross, V.I. Perel, R.I. Shekhmamet'ev. *JETP Lett.* **13**, 229 (1971).
- [11] E.F. Gross, I.N. Ural'tsev, R.I. Shekhmamet'ev. *JETP Lett.* **13**, 357 (1972).
- [12] T. Komatsu, T. Karasawa, I. Akai, T. Iida. *J. Lumin.* **70**, 448 (1996).

Редактор К.В. Емцев