

ОБНАРУЖЕНИЕ КВАЗИПОВЕРХНОСТНЫХ ЭКСИТОНОВ ПО СПЕКТРАМ ОТРАЖЕНИЯ СЛОИСТЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ BiI_3

М.П.Лисица, Ф.В.Моцный

Впервые обнаружено проявление квазиповерхностных экситонов при исследовании спектров отражения слоистых полупроводников BiI_3 .

Поверхностные экситоны предсказаны Селиваненко ¹ и Пекаром ². Динамика их проявления развита Сугаковым ³. На возможность существования квазиповерхностных экситонов в молекулярных решетках указано Товстенко ⁴. Энергетические уровни поверхностных экситонов расположены вне экситонной зоны, квазиповерхностных – внутри нее. Первые надежно зарегистрированы в спектрах молекулярных кристаллов ⁵⁻⁷, тогда как вторые – до сих пор не были обнаружены.

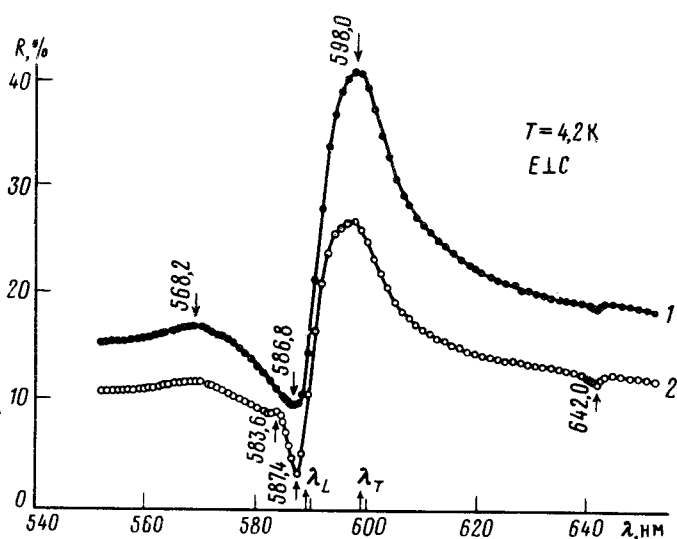
Цель настоящей работы – обнаружение квазиповерхностных экситонов в полупроводниках. Для этого при $T = 4,2$ К в поляризации $E \perp C$ исследованы спектры отражения слоистых

монокристаллов BiI_3 в области экситонных переходов с учетом контролируемых состояний поверхности.

Образцы получены методом Бриджмена. Состояние поверхности изменялось механической шлифовкой и полировкой, обработкой этиловым спиртом, сколом лезвием вдоль плоскости спайности в атмосфере воздуха и ножом в жидком гелии. В последнем случае обращалось особое внимание на возможность предотвращения деформаций. Хотя поверхности образцов, полученных сколом обоими методами, были зеркальными, тем не менее при сколе в жидком гелии в отдельных местах появлялись небольшие включения в виде островков — остатков вышележащих слоев.

Спектры отражения регистрировались на установке, описанной в ⁸, при спектральном разрешении лучше 1 \AA .

Как известно, поверхность реальных кристаллов в изобилии содержит структурные дефекты различного типа: трещины, дислокации, вакансии или группы вакансий, вышедшие на поверхность чужеродные атомы, адсорбированные атомы и молекулы и пр. Вследствие этого спектры поверхностных экситонных состояний весьма чувствительны к состоянию поверхности.



Экситонные спектры отражения слоистых монокристаллов BiI_3 , сколотых: 1 — в атмосфере воздуха, 2 — в жидком гелии. $T = 4,2 \text{ K}$; $E \perp C$. (λ_L и λ_T — длины волн оптических переходов для продольного и поперечного экситонов соответственно ¹¹)

Как и следовало ожидать, отражательная способность монокристаллов BiI_3 , обработанных этиловым спиртом, механической шлифовкой и полировкой оказалась более низкой, чем сколотой. Экситонные спектры отражения первых повторяли описанные ранее ⁹. Поэтому главное внимание было уделено изучению спектров сколотых образцов. Типичные кривые приведены на рис. 1. Кривая 1 соответствует спектрам отражения кристаллов, сколотых в атмосфере воздуха, кривая 2 — в жидком гелии. В первом случае проявляется обычная дисперсионная зависимость $R(\lambda)$ с особенностью в виде небольшого провала при $\lambda = 642 \text{ nm}$ на длинноволновом крыле основной осцилляции. Этот провал совпадает по частоте с максимумом полос поглощения и фотолюминесценции и связан с приповерхностными дефектами кристаллической решетки ¹⁰. Сильная и более слабая осцилляции, максимумы отражения которых расположены при $\lambda = 598,0 \text{ nm}$ и $\lambda = 568,2 \text{ nm}$, отвечают основному $n = 1$ и возбужденному $n = 2$ состояниям "прямого" разрешенного экситона соответственно ⁹. Точка перегиба первой осцилляции находится при $\lambda = 591,2 \text{ nm}$, а ее полуширина составляет $39,6 \text{ мЭВ}$.

Во втором случае поверхность получается атомарно чистой и защищенной от загрязнения внешней средой, в результате вид спектров несколько изменяется. Вся кривая $R(\lambda)$ заметно понижается из-за возникающих при сколе дефектов, вызывающих рассеяние света. Отчетливо проявляется резкое падение интенсивности и длинноволновый сдвиг на

2,2 мэВ минимума, хотя энергетическое положение максимума первой осцилляции остается неизменным, уменьшение на 3,6 мэВ ее полуширины, а также незначительное увеличение глубины провала при $\lambda = 642$ нм. Кроме таких изменений, с коротковолновой стороны от минимума основной экситонной полосы появляется новый максимум при $\lambda = 583,6$ нм, зарегистрированный также в ¹¹. Наблюдение этой полосы в спектрах отражения только сколотых в жидком гелии образцов указывает на ее связь с атомарно чистой поверхностью. Дополнительными аргументами в пользу такого утверждения могут служить следующие экспериментальные факты: а) высокая чувствительность интенсивности полосы $\lambda = 583,6$ нм к состоянию поверхности, б) ее сдвиг в сторону меньших энергий при осаждении на поверхности охлажденного образца кислорода и в) возвращение в исходное энергетическое положение при удалении последнего прогревом до 60 К ¹¹. Так как глубины провалов при $\lambda = 642$ нм в спектрах, представленных кривыми 1 и 2, близки, то обуславливающие их дефекты не могут явиться причиной возникновения обсуждаемой полосы.

Как вытекает из рис. 1 (кривая 2), энергетическое положение максимума отражения $\lambda = 583,6$ нм попадает в зону объемных экситонных состояний между состояниями $n = 1$ и $n = 2$, коротковолновое положение продольного экситона ($E_L = 2, 105$ эВ ¹¹). Поэтому рассматриваемую полосу нельзя связывать с чисто поверхностными экситонами ¹¹, поскольку энергетические уровни последних лежат вне области непрерывного экситонного спектра ¹². Ее появление не может быть обусловлено и макроскопической ступенькой поверхностного слоя, рассмотренной в ¹³, так как предсказываемые в этой работе особенности не совпадают с экспериментально наблюдаемыми для многочисленных образцов, сколотых в жидком гелии. Кажется маловероятным и объяснение природы этой полосы с привлечением теории ¹⁴, рассматривающей рождение продольных экситонов благодаря наличию несовершенств кристаллической решетки, в виду обусловленности ее атомарно чистой поверхностью. Она не связана и с поверхностными поляритонами ¹⁵, так как появляется в спектрах отражения при нормальном падении света. Все вместе взятое позволяет утверждать, что новая полоса $\lambda = 583,6$ нм обусловлена квазиповерхностными экситонами, предсказанными в ⁴.

Отсутствие полосы $\lambda = 583,6$ нм в спектрах отражения образцов с естественной поверхностью и свежесколотой в атмосфере воздуха можно объяснить ее уширением за счет неоднородности окисленной поверхности, экранированием потенциала взаимодействия экситона с поверхностью ¹⁶ (предположив, что концентрация носителей у такой поверхности повышена), а также затуханием ⁴, вызванным рассеянием экситонов.

Таким образом, можно считать установленным, что обнаруженная при $T = 4,2$ К и поляризации $E \perp C$ в спектрах отражения монокристаллов BiI_3 , сколотых в жидком гелии, новая полоса при $\lambda = 583,6$ нм обусловлена образованием квазиповерхностных экситонов.

Авторы благодарят В.И.Сугакова и В.И.Товстенко за обсуждение результатов работы.

Литература

1. Селиваненко А.С. ЖЭТФ, 1957, 32, 75.
2. Пекар С.И. ЖЭТФ, 1957, 33, 1022.
3. Сугаков В.И. ФТТ, 1963, 5, 2682.
4. Товстенко В.И. УФЖ, 1976, 21, 1156.
5. Бродин М.С., Дудинский М.А., Марисова С.В. Оптика и спектроскопия, 1971, 31, 749.
6. Philpott M.R., Turlet J.M. J. Chem. Phys., 1976, 64, 3852.
7. Jaile V., Jkibowski M., Jteinmann W., Gürtler P., Koch E.E., Kozevnikov A. Phys. Rev. Lett., 1976, 37, 305.
8. Моцный Ф.В. УФЖ, 1984, 29, 1303.
9. Лисица М.П., Моцный Ф.В., Терехова С.Ф. УФЖ, 1977, 22, 1484.
10. Лисица М.П., Моцный Ф.В., Блецкан Д.И. ФТТ, 1976, 18, 888.
11. Komatsu T., Kaifu Y., Karasawa I., Iida T. Physica, 1980, 99B, 318.
12. Сугаков В.И. УФЖ, 1969, 14, 1425.

13. *Киселев В.А.* ФТТ, 1978, 20, 2173.
14. *Сугаков В.И.* Оптика и спектроскопия, 1968, 24, 477.
15. *Агранович В.М., Гинзбург В.Л.* Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов. М.: Наука, 1979.
16. *Скайтис Э., Сугаков В.И.* Литовский физ. сборник, 1974, 14, 297.

Поступила в редакцию

26 мая 1984 г.

После переработки

12 октября 1984 г.

Институт полупроводников

Академии наук Украинской ССР
