

## Обнаружение гиперболических экситонов в слоистом полупроводнике $\text{BiI}_3$

© С.В. Вирко, М.П. Лисица, Ф.В. Моцный

Институт физики полупроводников Академии наук Украины,  
03028 Киев, Украина

E-mail: motsnyi@sun.semicond.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 13 января 2000 г.  
В окончательной редакции 2 марта 2000 г.)

Обнаружены гиперболические экситоны в слоистом полупроводнике  $\text{BiI}_3$  и оценены их основные параметры.

Работа была частично поддержана Международной Соросовской программой поддержки просвещения в отрасли точных наук (ISSEP) (грант N EPU052023).

Возможность существования экситонов вблизи критических седловых точек типа  $M_1$  Ван Хофа, названных гиперболическими, предсказана теоретически в [1,2]. Гиперболические экситоны обнаружены экспериментально по оптическим спектрам в монокристаллах GaSe [3-5], InSe [6], TlSe [7] и GaP [8]. Соответствующие им полосы поглощения и фотолуминесценции расположены в области энергий, заметно превышающих ширину запрещенной зоны  $E_G$ . Ввиду отсутствия детальных расчетов энергетических зон большинства веществ поиски гиперболических экситонов вызывают определенные трудности и, как следствие, они изучены слабо.

Настоящая работа посвящена температурным исследованиям спектров отражения (СО) слоистых монокристаллов  $\text{BiI}_3$  в области энергий фотонов  $h\nu > E_G$  с целью обнаружения гиперболических экситонов.

Монокристаллы  $\text{BiI}_3$  выращены по методу Бриджмена. Образцы имели форму прямоугольных пластинок с оптической осью С, перпендикулярной плоскости скола. Для исключения влияния состояния поверхности использована атомарно чистая поверхность. Она получена скалыванием образцов ножом в жидком гелии либо отслаиванием клейкой лентой в парах холодного гелия. Поверхность была зеркальной, при этом особое внимание обращалось на предотвращение деформации образцов.

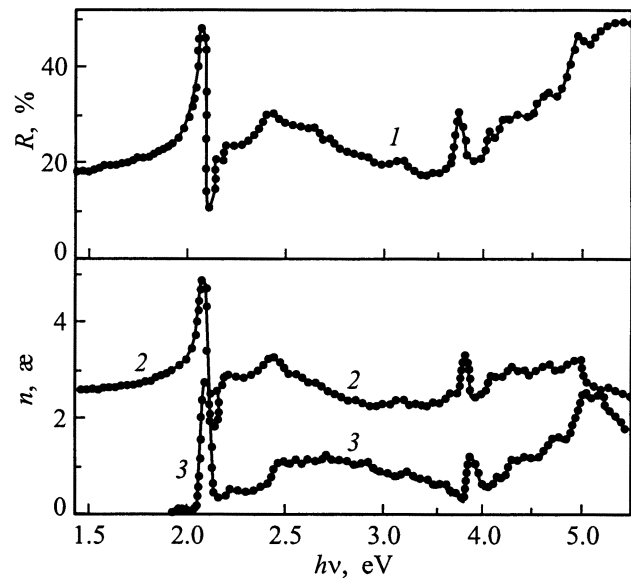
Свет стабилизированной лампы накаливания падал на образец под углом, меньшим  $5^\circ$  относительно оси С. Спектры отражения записывались в поляризации  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  при температурах 5–300 К на спектрометре PGS-2 с разрешением 0.15 meV. Точность измерения температуры составляла  $\pm 0.5$  К.

Данные о дисперсии показателей преломления  $n(h\nu)$  и поглощения  $\kappa(h\nu)$  в поляризации  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  при 4.2 К получены с помощью классических соотношений Крамерса–Кронига, так как эффекты пространственной дисперсии в  $\text{BiI}_3$  не существенны [9,10].

Типичные СО, а также зависимости  $n(h\nu)$  и  $\kappa(h\nu)$  монокристаллов  $\text{BiI}_3$  с атомарно чистой поверхностью в области энергий 1.5–5.5 eV при 5 К и поляризации  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  показаны на рис. 1. Наряду с известными полосами 2.098,

2.206 и 2.124 eV, обусловленными свободными [10,11] и квазиповерхностными [10,12] экситонами соответственно, проявляется ярко выраженная полоса 3.804 eV, которая обнаруживается также в СО образцов с естественной поверхностью. Поэтому она не может быть связана с состоянием поверхности. Коэффициент поглощения в максимуме этой полосы равен  $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , т.е. является достаточно большим и не может быть обусловлен наличием примеси либо иных дефектов кристаллической решетки.

Влияние температуры на полосу 3.804 eV представлено на рис. 2,3. Видно, что с ростом температуры она претерпевает существенные изменения: максимум отражения смещается к более низким энергиям на  $4.6 \times 10^{-2}$  eV, коэффициент отражения уменьшается с 30 до 23%, а полуширина полосы увеличивается более



**Рис. 1.** Спектры отражения (1), дисперсия показателей преломления  $n(h\nu)$  (2) и поглощения  $\kappa(h\nu)$  (3) слоистых монокристаллов  $\text{BiI}_3$  с атомарно чистой поверхностью при  $T = 4.2$  К и  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ .

чем в 2 раза. Она хорошо описывается следующим эмпирическим соотношением:

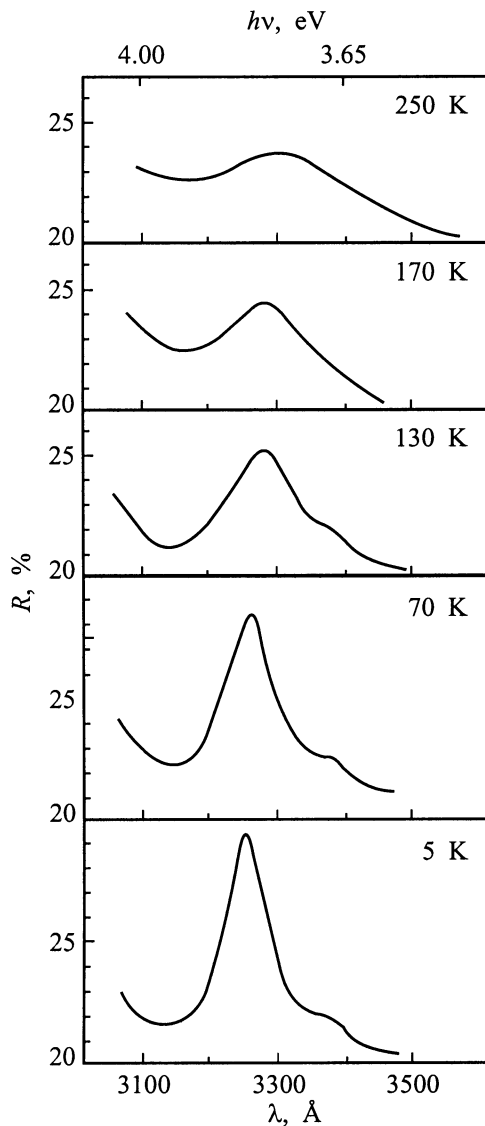
$$\Gamma(T) = (\Gamma_0^2 + A \times T^2)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $\Gamma_0 = 85 \text{ meV}$ ,  $A = 150 \text{ meV}^2/\text{T}^2$  (кривая 1 на рис. 3). Характерно, что максимум этой полосы остается на месте до  $T \approx 45 \text{ K}$ , а при  $T > 45 \text{ K}$  сдвигается в сторону меньших энергий со скоростью  $dE_{\text{max}}/dT = -3.6 \cdot 10^{-4} \text{ eV/T}$  (кривая 2 на рис. 3). Он следует эмпирически установленной закономерности вида

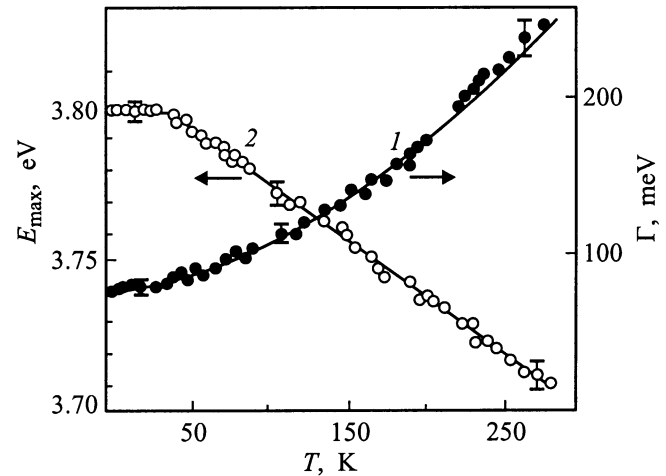
$$E_{\text{max}}(T) = 3.804 - 6.2 \times 10^{-4} \times T^2 / (T + 240 \text{ K}) (\text{eV}), \quad (2)$$

справедливой для гиперболических экситонов в GaSe [3].

Таким образом, большое значение коэффициента поглощения вместе с сильной температурной зависимостью являются достаточными признаками эситонной природы полосы  $3.804 \text{ eV}$ .



**Рис. 2.** Влияние температуры на поведение полосы отражения  $3.804 \text{ eV}$  слоистых монокристаллов  $\text{BiI}_3$  при  $E \perp C$ .



**Рис. 3.** Температурная зависимость полуширины (1) и энергетического положения максимума (2) полосы отражения  $3.804 \text{ eV}$  слоистых монокристаллов  $\text{BiI}_3$  при  $E \perp C$ .

Приняв для  $\text{BiI}_3$   $E_G = 2.242 \text{ eV}$  ( $T = 4.2 \text{ K}$ ) [10,11], замечаем, что отвечающий ей экситонный уровень расположен на  $1.6 \text{ eV}$  выше края фундаментального поглощения. Появление этого уровня может быть обусловлено как параболическими экситонами более глубоких подзон зоны проводимости и валентной зоны, так и гиперболическими экситонами. Как известно [1], при межзонных переходах в  $M_0$ -точке Ван Хова изменение плотности состояний  $dN/dE \sim (E - E_G)^{1/2}$ , тогда как при переходах вблизи критической седловой точки типа  $M_1$  оно имеет вид  $dN/dE \sim [C - b \times (E_C - E)]^{1/2}$  и  $dN/dE \sim C$  для  $E \leq E_C$  и  $E > E_C$  соответственно ( $E_C$  — энергия седловой точки  $M_1$  Ван Хова,  $C$  и  $b$  — постоянные). С другой стороны,  $K \sim \kappa \sim dN/dE$ , поэтому характерным признаком отличия гиперболических экситонов от параболических могло бы служить, например, наличие плато на кривой  $K(E)$  или  $\kappa(E)$  с коротковолновой стороны от экситонного резонанса. Такое плато действительно наблюдалось ранее в спектрах поглощения гиперболических экситонов в слоистом GaSe [3]. Оно легко прослеживается и на кривой  $\kappa(E)$  слоистого  $\text{BiI}_3$  при энергии  $h\nu = 4.4 \text{ eV}$  (кривая 3 на рис. 1). Правомочность сделанного вывода подтверждается также такими факторами.

1) Для всех известных полупроводников коэффициент температурного сдвига более глубоких подзон валентной зоны и более высоких подзон зоны проводимости меньше, чем для подзон, формирующих край фундаментального поглощения. В случае  $\text{BiI}_3$   $dE_G/dT = +8 \cdot 10^{-5} \text{ eV/T}$  при  $T \leq 45$  и  $-1.3 \cdot 10^{-4} \text{ eV/T}$  при  $T > 45 \text{ K}$  [10]. Поэтому разное температурное поведение  $E_{\text{max}}(T)$  и  $E_G(T)$  при  $T \leq 45 \text{ K}$  и превышение скорости длинноволнового смещения первого над вторым в 1.7 раза при  $T > 45 \text{ K}$  нельзя объяснить участием упомянутых выше подзон в образовании полосы  $3.804 \text{ eV}$ .

2) Температурное уширение полосы  $3.804 \text{ eV}$  при  $T = 270 \text{ K}$  является чрезвычайно сильным. Оно превышает на  $153 \text{ meV}$  ее исходную полуширину при  $T = 5 \text{ K}$ , что значительно больше соответствующего уширения экситонной полосы поглощения с  $n = 1$  [10,11].

3) Температурный сдвиг максимума рассматриваемой полосы соответствует таковому для гиперболических экситонов в  $\text{GaSe}$  [3].

Следовательно, все указанное выше позволяет заключить, что обсуждаемая полоса принадлежит сингулярности типа  $M_1$  Ван Хофа, а не  $M_0$ .

Энергию связи гиперболических экситонов мы оценили по аналогии с энергией связи экситонов  $M_0$ -точки, считая  $E_{\text{ex}}^{\text{hip}} = E_{M_1} - E_{\text{max}}$ . Взяв  $E_{M_1} = 4.4 \text{ eV}$  ( $T = 4.2 \text{ K}$ ), получаем, что  $E_{\text{ex}}^{\text{hip}} = 0.6 \text{ eV}$ .

4) Полуширина полосы поглощения  $3.804 \text{ eV}$  равна  $85 \text{ meV}$  при  $5 \text{ K}$  и в 2.4 раза превосходит полуширину основной экситонной полосы ( $n = 1$ ). Считая  $\tau \sim 1/\Gamma$ , находим, что у  $\text{BiI}_3$  время жизни  $\tau_{\text{ex}}^{\text{hip}}$  гиперболических экситонов в 2.4 раза меньше времени жизни  $\tau_{\text{ex}}^{\text{par}}$  параболических экситонов. Это вызвано, по-видимому, динамической нестабильностью гиперболических экситонов вблизи критической седловой точки типа  $M_1$ . К сожалению, имеющийся расчет энергетической зонной структуры  $\text{BiI}_3$  [13] не позволяет отождествить эту точку с определенными точками зоны Бриллюэна.

Таким образом, обнаружены гиперболические экситоны в слоистом полупроводнике  $\text{BiI}_3$  при исследовании спектров отражения образцов с атомарно чистой и естественной поверхностями в области энергий  $h\nu > E_G$ .

Авторы благодарны О.С. Сергееву за помощь при измерении СО.

- [11] М.П. Лисица, Ф.В. Мощный, С.Ф. Терехова. УФЖ **22**, 9, 1484 (1977).  
 [12] М.П. Лисица, Ф.В. Мощный. Письма в ЖЭТФ **40**, 10, 434 (1984).  
 [13] M. Schlüter, M.L. Cohen, S.E. Kohn, C.Y. Fong. Phys. Stat. Sol. (b) **78**, 2, 737 (1976).

## Список литературы

- [1] Дж. Филипс. Оптические спектры твердых тел в области собственного поглощения. Мир, М. (1968). 176 с.  
 [2] Дж. Филипс. В кн. "Оптические свойства полупроводников  $A^3B^5$ ". Мир, М. (1970).  
 [3] V.K. Subashiev. Sol. State Commun. **9**, 5, 369 (1971).  
 [4] V.I. Sokolov, V.K. Subashiev. Phys. Stat. Sol. (b) **65**, 1, K74 (1974).  
 [5] В.Т. Агекян, Ю.Ф. Соломонов, Ю.А. Степанов, В.К. Субашиев. ФТП **10**, 9, 1776 (1976).  
 [6] А.И. Савчук, Н.Л. Говалешко, Г.Д. Далевский, З.Д. Ковалюк. УФЖ **17**, 9, 1548 (1972).  
 [7] Г.И. Абуталыбов, М.Л. Белле. ФТП **9**, 7, 1330 (1975).  
 [8] Г.Ф. Глинский, А.А. Копылов, А.А. Пихтин. ФТП **12**, 7, 1237 (1978).  
 [9] С.В. Вирко, М.П. Лисица, Ф.В. Мощный, О.С. Сергеев. ФТТ **35**, 4, 974 (1993).  
 [10] Ф.В. Мощный. Экситонные и дефектные состояния в сложных неатомарных, ионно-легированных полупроводниках и эпитаксиальных структурах. Автореф. дис. на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук. ИФП НАН Украины, Киев (1993).