

ИНДИКАЦИЯ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПЕРВОГО РОДА В СЛОИСТОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ PbJ_2 МЕТОДОМ ЭКСИТОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

И.В.Блонский, В.А.Губанов, Л.В.Мизрухин,
В.В.Тищенко

На основании изучения спектров свободных и локализованных экситонов в PbJ_2 удалось проследить за всей стадийностью превращения $2H$ политипа в $4H$: от образования зародышей $4H$ политипа ангстремных размеров до полного превращения политипа $2H$ в $4H$.

1. Кинетика протекания фазового перехода первого рода (превращения одного политипа в другой) предполагает образование на первоначальном этапе зародышей новой фазы. Их размеры и количество могут быть настолько незначительными, что традиционные методы обнаружения не всегда оказываются приемлемыми. В настоящем сообщении указывается на перспективность для этих целей спектральных измерений в области свободных и локализованных экситонов.

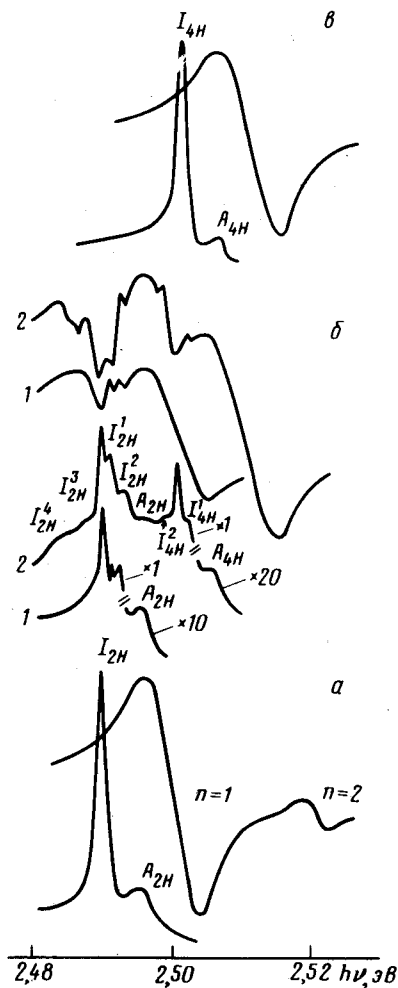
Выбор материала исследований основывался на хорошо известном свойстве слоистых полупроводников — обильном политипизме. Различие между политипами в таких структурах зачастую состоит в различном количестве трансляционно-неэквивалентных слоев, входящих в элементарную ячейку и связанных между собой слабыми ван-дер-ваальсовскими силами. Поэтому прогревая такие образцы даже при невысоких температурах можно легко переводить один политип в другой, а значит и следить, с помощью предлагаемого способа, за кинетикой протекания фазового перехода.

2. Для этих целей измерялись низкотемпературные ($T = 4,2K$) спектры отражения (СО) и фотолюминесценции (ФЛ) монокристаллических образцов PbJ_2 , которые изотермически отжигались на протяжении 5 — 6 часов при разных температурах в интервале от 100 до 200 °С. Измерения проводились на установке, описанной в работе [1]. Исходя из влияния изотермического отжига образцов на их экситонные спектры все образцы можно разделить на три группы: *a*, *b*, *в*. На рис. 1 представлены СО и ФЛ этих образцов: *a* — исходных, принадлежащих (судя по спектральному положению линий свободного экситона A [1, 2]) к $2H$ политипу, *b* — изотермически отожженных при $T_{отж} = 140^\circ C$ (спектры 1) и $T_{отж} = 160^\circ C$ (спектры 2), *в* — изотермически отожженных при $T_{отж} = 180^\circ C$.

Из рисунка следует, что исходные образцы весьма совершенны. В экситонной части спектра ФЛ этой группы образцов присутствуют две линии, соответствующие излучению: A — свободного экситона, I — локализованного экситона.

Характерным свойством образцов группы *b*, изотермически отожженных начиная с $T_{отж} = 140^\circ C$, является возникновение в области $\max CO$) целого ряда узких провалов $I_{2H}^1, I_{2H}^2, I_{2H}^3, I_{2H}^4$, которые по спектральному положению и интенсивности коррелируют с появившимися в спектре ФЛ линиями излучения. Из хорошо воспроизводимых результатов измерений также следует, что количество линий дополни-

тельной структуры, их спектральное положение и интенсивность зависят от времени и температуры отжига. Так, в образцах, отожженных при $T_{отж} = 160^\circ\text{C}$ в СО и ФЛ, наблюдалось уже восемь линий типа I^{1-4} , интенсивность которых более высокая, чем в спектрах образцов, отожженных при $T_{отж} = 140^\circ\text{C}$. Кроме этого, спектры свободных экситонов в образцах, отожженных при $T_{отж} = 160^\circ\text{C}$ представляют суперпозицию спектров $2H$ и $4H$ политипов [1, 2]. Следует также отметить, что всегда присутствующая в спектрах ФЛ чистых образцов линия локализованного экситона I под влиянием отжига также возросла по интенсивности и стала доминирующей в спектре ФЛ.



Низкотемпературные ($T = 4,2\text{K}$) СО и ФЛ трех типов образцов RbJ_2 : а — исходных, принадлежащих к $2H$ политипу; б — изотермически отожженных при температуре $T_{отж} = 140^\circ\text{C}$ (спектры 1) и $T_{отж} = 160^\circ\text{C}$ (спектры 2); в — отожженных при $T = 180^\circ\text{C}$

В образцах группы в, которые отжигались при $T_{отж} = 180^\circ\text{C}$, экситонные СО и ФЛ оказались сдвинутыми, по отношению к спектрам исходных образцов, на 10 мэВ в коротковолновую область спектра.

3. Приступая к интерпретации результатов эксперимента, остановимся сначала на выяснении природы линий $I^1 - I^4$. Большая интенсивность соответствующих линий, которые в СО оказываются одного порядка с экситонными, указывает, что за их возникновение ответственны локализованные экситоны. Действительно, учитывая, что интенсивность полос поглощения (отражения) определяется произведением концентрации поглощающих центров в единице объема N_l на силу осциллятора

перехода f_I — одинаковый порядок интенсивностей линий I и экситонной A указывает на близость по величине соответствующих произведений $N_I f_I \approx N_A f_A$. Видно, что выполнение этого условия в случае примеси или дефектов приводит к концентрации последних $N \approx 10^{21} \text{ см}^{-3}$, что сделало бы нереальным наблюдение в СО и ФЛ экситонных состояний. В случае локализованных экситонов, учитывая их гигантские силы осцилляторов ($f_I \approx 10^4 f_A$) [3, 4] необходимая концентрация центров локализующих экситоны, для проявления соответствующих комплексов в СО, может быть весьма незначительной ($N_D \approx 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$). В спектрах ФЛ такие комплексы проявляются при еще более низких концентрациях центров локализации.

Исходя из известных данных идентификации политипного состава PbJ_2 по его СО [2] и ФЛ [1], а также приведенных на рисунке результатов измерений очевидно, что условия отжига ($T_{\text{отж}} = 180^\circ\text{C}$ время отжига 5 — 6 часов) являются условиями, при которых осуществляется полный переход кристаллической фазы $2H$ в $4H$. В этой связи наиболее низкое значение температуры отжига ($T_{\text{отж}} = 140^\circ\text{C}$ при которой образцы еще сохраняют принадлежность к исходному политипу $2H$, но в их низкотемпературных спектрах уже возникает ряд линий локализованных экситонов соответствует температуре образования зародышей новой фазы, размеры которых очень незначительны (меньше экситонного радиуса $a_{\text{экс}} = 18\text{A}$) и возникновение которых приводит к локализации экситонов. Если отжиг образцов производить на протяжении того же времени, но при более высокой температуре ($T_{\text{отж}} = 160^\circ\text{C}$) зародыши $4H$ политипа, возникнув, развиваются до макроскопических размеров $> a_{\text{экс}}$. В результате СО и ФЛ представляют суперпозицию спектров $2H$ и $4H$ политипов. Появившиеся при этом другие линии локализованных экситонов (линии $I_{4H}^1 - I_{4H}^4$) обусловлены, вероятнее всего, захватом экситонов дефектами, которые происходят из-за наличия границы раздела двух кристаллических фаз¹⁾.

Таким образом из работы следует, что благодаря гигантским силам осцилляторов локализованных экситонов, метод экситонной спектроскопии оказывается весьма чувствительным к малейшим структурным перестройкам, которые сопутствуют фазовому переходу. В результате этого, в настоящей работе впервые методом экситонной спектроскопии удалось проследить за фазовым переходом $2H - 4H$ политип в PbJ_2 от момента возникновения зародышей новой фазы, размеры которых составляют несколько A до полного превращения $2H$ политипа в $4H$.

Авторы благодарны М.С.Бродину и С.М.Рябенко за полезные замечания.

Институт физики
Академии наук Украинской ССР

Поступила в редакцию
26 марта 1979 г.
После переработки
28 апреля 1979 г.

¹⁾ В работе [5] отмечалось, что линию I образует экситон, захваченный нейтральным примесным центром. Приведенные результаты указывают, что такие центры возникают из-за разупорядочения кристаллической структуры слоистого полупроводника PbJ_2 , имеющее место даже в исходных образцах.

Литература

- [1] И.В.Блонский, И.С.Горбань, В.А.Губанов, Я.А.Лютер, Л.В.Поперенко, М.И.Страшникова. ФТТ, 15, 3664, 1973.
 - [2] Ch. Gähwiler, G. Harbeke. Phys. Rev., 185, 1141, 1969.
 - [3] Э.И.Рашба. ФТП, 8, 1241, 1974.
 - [4] В.И.Сугаков, В.Н.Хотяинцев. ФТТ, 21, 939, 1979.
 - [5] R. Kleim, F. Raga. J. Phys. Chem. Sol., 30, 2213, 1969.
-