

УДК 621.315.592

© 1990

ЭКСИТОНЫ В СПЕКТРАХ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СВЕРХТОНКИХ ПЛЕНОК PbI_2

*Р. Балтрамеюнас, Е. Герасимас, Э. Куокишис, Д. В. Корбутяк,
В. Г. Литовченко, Е. В. Михайловская*

В области экситонного резонанса экспериментально исследованы низкотемпературные (4.2 К) спектры люминесценции сверхтонких ($d=50\div 300$ Å) монокристаллических пленок PbI_2 . На основе полученных данных проведен анализ разных механизмов, влияющих на энергию переходов «двумерных» экситонов, и определен диапазон толщин наибольшего проявления этих факторов.

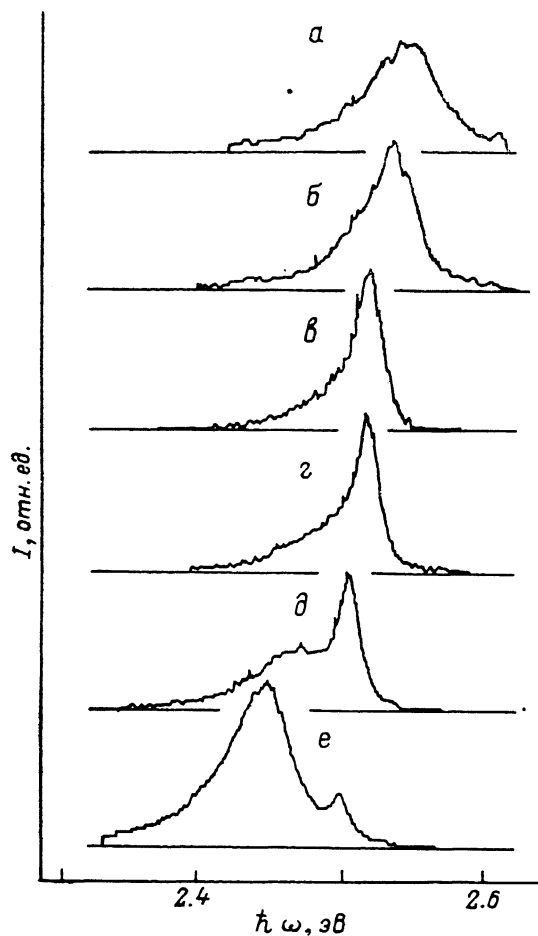
Бурный рост числа экспериментальных и теоретических работ, посвященных исследованию свойств «двумерных» квазичастиц в полупроводниковых соединениях, связан с развитием технологии молекулярно-лучевой эпитаксии, позволяющей получить высококачественные одно- и многослойные размерно-квантованные структуры. Интерес к этим объектам связан с уникальными особенностями пространственно-ограниченных электронных возбуждений [^{1, 2}], поэтому актуальными являются в первую очередь фундаментальные исследования наиболее информативных, в частности оптических и люминесцентных, свойств данных соединений. В этом плане перспективным представляется анализ своеобразия экситонных состояний в сверхтонких пленочных структурах, где имеется возможность изучить «чистый» вклад пространственного ограничения в формировании спектра связанных электронно-дырочных пар без учета влияния ширины и высоты барьера, что неизбежно в случае сверхрешеток [³].

Результаты оптических исследований экситонных спектров сверхтонких пленок PbI_2 были представлены в работах [⁴⁻⁶]. Авторам данных работ удалось получить экспериментальное подтверждение существования пространственно-ограниченных состояний экситонов, локализованных в пределах одного или нескольких монослоев, либо отдельных кристаллитов PbI_2 . Однако более целенаправленные исследования конкуренции механизмов, проявляющихся при двумеризации свободных квазичастиц в этих кристаллах, специально не проводились. В настоящей работе с учетом результатов низкотемпературных (4.2 К) исследований спектров люминесценции в области экситонного резонанса сверхтонких ($d=50\div 300$ Å) монокристаллических пленок PbI_2 проведен анализ различных механизмов, влияющих на энергию переходов размерно-квантованных экситонов, а также определен диапазон толщин наибольшего проявления этих факторов.

Исследованные слои PbI_2 наносились с помощью испарения в вакууме в виде клина на ситалловую подложку. Для получения линейного распределения толщины по клину была использована методика модуляции потока испаряемого вещества [⁷]. Контроль линейности полученных клиньев, а также измерения толщины в отдельных точках слоя производился микроинтерферометром МИИ-4. В качестве источника возбуждения применялась третья гармоника излучения лазера модулированной добротности на АИГ: Nd^{3+} ($\lambda=354$ нм, $\tau=10$ нс). Регистрация люминесценции

фотоэлектрическая с использованием стробированного детектора и многократного численного накопления с помощью микро-ЭВМ, которая применялась также для управления экспериментом и обработки результатов. В качестве спектрального прибора использовался монохроматор МДР-23.

Результаты исследования толщинной зависимости формы и интенсивности спектров люминесценции пленок PbI_2 представлены на рис. 1. В спектрах при толщине пленки



$d \geq 100 \text{ \AA}$ наблюдаются две линии: широкая длинноволновая полоса, обусловленная наличием собственных структурных дефектов, и коротковолновая линия, которая наблюдается в области спектра излучательных переходов свободного экситона. В области толщин $d \leq 100 \text{ \AA}$ полоса свободного экситона является доминирующей. Обратим внимание, что во всех спектрах тонких пленок вплоть до $d=300 \text{ \AA}$ отсутствуют узкие и интенсивные линии связанных экситонов, которые характерны для спектров люминесценции объемных кристаллов [8]. Данная отличительная закономерность экситонных состояний в тонких пленочных структурах, по-видимому, является результатом ограничения размеров

Рис. 1. Спектры люминесценции пленок PbI_2 при $d=50$ (а), 60 (б), 70 (в), 80 (г), 100 (д) и 300 \AA (е). Увеличение: $\times 1$ (а), $\times 1.7$ (б), $\times 2.5$ (в), $\times 3$ (г), $\times 5$ (д), $\times 77$ (е).

области локализации связанных экситонов. Сила осциллятора связанной квазичастицы f_{BE} , как известно [9], пропорциональна области локализации, т. е. $f_{BE} \sim V_k$, где V_k — объем локализации связанного экситона. Следовательно, все более жесткое пространственное ограничение экситонов должно вести к уменьшению интенсивности излучения таких экситон-примесных комплексов, что и находит экспериментальное подтверждение в нашем случае. Характерно также и то, что для сверхтонких пленок PbI_2 ($d < 100 \text{ \AA}$) интенсивность «дефектной» полосы резко падает — признак их достаточно хорошего структурного совершенства. Данная закономерность подтверждалась электронно-микроскопическими исследованиями с помощью микроскопа BS-613. Электроннограммы показали, что пленки PbI_2 толщиной $d < 100 \text{ \AA}$ однородно ориентированы осью с перпендикулярно подложке, в то время как пленки толщиной $d \geq 300 \text{ \AA}$ состоят из различно ориентированных кристаллитов. Обращает на себя внимание расщепление экситонной линии излучения в спектрах люминесценции при $d \leq 60 \text{ \AA}$, которое, по-видимому, обусловлено дисперсией толщины пленки в пределах одного или нескольких монослоев. Указанная неоднородность толщины приводит также к уширению полосы излучения, что особенно заметно для наиболее тонких пленок ($d \leq 50 \text{ \AA}$).

Обратимся к более подробному анализу люминесценции свободных экситонов. По мере уменьшения толщины d от 300 до ~ 50 Å наблюдается коротковолновое смещение энергетического положения максимума линии как следствие проявления квантовых размерных эффектов (рис. 1). Зависимость энергетического положения максимума линии свободного экситона $\Delta E_{\text{экс}}$ в спектрах люминесценции от толщины пленок, нанесенных на ситалловые подложки, приведена на рис. 2. Наблюдаемое смещение энергетического положения пика пространственно-ограниченного экситонного состояния в спектре люминесценции с уменьшением толщины является результатом влияния двух факторов: «фиолетового» сдвига краев запрещенных зон ΔE_g и увеличения энергии связи экситона [2], приводящего к обратному эффекту. С целью получения ясной картины конкуренции упомянутых механизмов целесообразно рассмотреть их действие отдельно.

Влияние размерных эффектов на изменение ширины запрещенной зоны ΔE_g можно описать известным выражением [10]

$$\Delta E_g = \pi^2 \hbar^2 / 2 \mu_{\perp} d^2, \quad (1)$$

где $\mu_{\perp} = m_{e\perp}^* m_{h\perp}^* / (m_{e\perp}^* + m_{h\perp}^*)$ — приведенная масса экситона в направле-

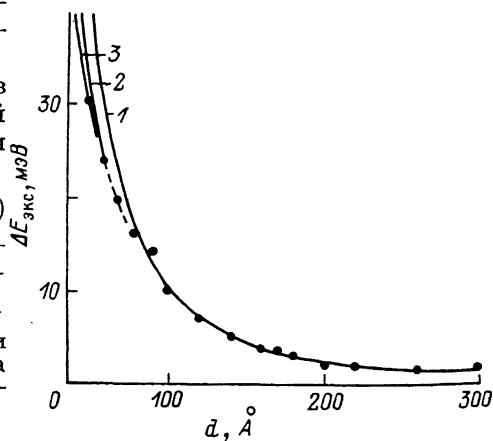


Рис. 2. Зависимость от толщины пленки энергетического положения максимума экситонной линии в спектрах люминесценции пленок PbI_2 .

Точки — эксперимент, кривые — теория.

нии, перпендикулярном подложке пленки. Это уравнение также может быть получено строго путем усреднения кинетической энергии экситона [11]. Результат расчета положения экситонного пика в спектрах люминесценции с учетом только размерных зонных эффектов иллюстрируется кривой 1 на рис. 2. Обратим внимание, что коротковолновое смещение положения максимума исследуемой линии в диапазоне толщин $d \geq 100$ Å хорошо согласуется с преобразованием энергетических зон пленки PbI_2 . Отклонение экспериментальных данных от квадратичного закона изменения $\Delta E_{\text{экс}}(d)$ обусловлено особенностями экситонных состояний размерно-квантованного характера, которые здесь начинают проявляться, как видно, в области толщин ~ 90 Å и становятся все более заметными с дальнейшим уменьшением d . Таким образом, в случае пленочных структур PbI_2 учет зависимости от толщины энергии связи экситона $\mathcal{E}(d)$ имеет важное значение в интервале $d \leq 90$ Å.

Исследование зависимости $\mathcal{E}(d)$ связано с подробным анализом гамильтониана взаимодействия электрона и дырки, который в системе координат центра масс в общем случае может быть представлен в виде

$$H = T_{\text{экс}} + U_{\text{экс}} + H'. \quad (2)$$

Здесь $T_{\text{экс}}$ — кинетическая энергия экситона, связанная, как уже отмечалось, с размерными зонными эффектами, $U_{\text{экс}}$ — потенциал кулоновского взаимодействия электрона и дырки в пространственно-ограниченной пленочной структуре; H' — общий гамильтониан взаимодействия экситона с другими квазичастицами данной системы, например фононами. Потенциал $U_{\text{экс}}$ обусловлен прямым кулоновским взаимодействием электрона и дырки экситона, а также взаимодействием этих частиц с самоиндуцированной поляризацией контактирующих фаз, поэтому он принимает форму

$$U_{\text{экс}} = U(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) + \sum_{i=e, h} U'(\mathbf{z}_i). \quad (3)$$

Анализ зависимости $\mathcal{E}(d)$ с учетом вклада изменения прямого кулоновского взаимодействия электронных частиц $U(r_e, r_h)$ при уменьшении толщины ведет в пределе $d=0$ к увеличению энергии связи по сравнению с объемным значением ($d \rightarrow \infty$) в 4 раза [12]. В промежуточном интервале толщин выражение для $U(r_e, r_h)$ подлежит существенной корректировке ввиду влияния эффекта, подробно проанализированного Келдышем [13, 14]. Суть его состоит в том, что в тонких пленках при взаимодействии между зарядами заметную роль играет поле, создаваемое этими зарядами в окружающих пленку средах с диэлектрическими проницаемостями ϵ_1 и ϵ_3 , что может привести как к увеличению энергии связи экситона (при $\epsilon_1, \epsilon_3 < \epsilon_\infty$), так и к уменьшению (при $\epsilon_1, \epsilon_3 > \epsilon_\infty$). Данное обстоятельство осложняет решение задачи в общем виде, однако в случае пленок PbI_2 в диапазоне $d \leq 90 \text{ \AA}$ зависимость от толщины энергии связи экситона с учетом изменения характера кулоновского взаимодействия в области границы раздела фаз может быть записана как [13]

$$\mathcal{E}(d) \sim (\epsilon d)^{-1} \left\{ \ln \left[\left(\frac{2\epsilon}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right)^2 \frac{d}{a_0} \right] - 0.8 \right\}, \quad (4)$$

здесь $a_0 = \epsilon \hbar^2 / \mu_1 e^2$ — эффективный радиус экситона, ϵ — диэлектрическая проницаемость пленки.

Расчитанная зависимость энергетического положения экситонного пика в спектрах люминесценции пленок PbI_2 от толщины d с учетом вклада зависимости (4) представлена кривой 2 на рис. 2. Следует подчеркнуть, что при расчете учитывался (путем варьирования ϵ от ϵ_∞ до ϵ_0) динамический поляризационный эффект, который обеспечивает дополнительный рост энергии связи экситона ввиду уменьшения вклада в экранировку полярных колебаний решетки (когда экситонная частота $\omega_{\text{экс}} = \mathcal{E}/\hbar > \omega_\phi$, ω_ϕ — фононная частота полярных колебаний решетки). Напомним также, что зависимость (4) аппроксимируется логарифмическим потенциалом только в интервале $d \leq a_0$ [13], поэтому при $d > a_0$ данная зависимость не отражает реальной ситуации (эта область обозначена штриховой линией на рис. 2). Расчет проводился на ЭВМ для следующих параметров: $\epsilon_0 = 26.4$, $\epsilon_\infty = 6.1$ для $\text{E} \perp \text{c}$ [15], $\mu_1 = 0.36$, $\hbar \omega_\phi = 13.5$, $\epsilon = 25$, $\epsilon_1 = 1$ (жидкий гелий), $\epsilon_3 = 8.5$ (ситалл).

Учет зависимости (4) удовлетворительно описывает ход $\Delta E_{\text{экс}}(d)$ только в области $d \geq 60 \text{ \AA}$; при дальнейшем уменьшении толщины, как видно, она является неполной и неточной. Следовательно, в более жестких пространственно-ограниченных для движения частиц условиях необходимо учитывать влияние новых факторов, связанных с преобразованием $\mathcal{E}(d)$. Это означает решение задачи экситонных состояний уравнения Шредингера с включением в общий гамильтониан взаимодействия электрона и дырки потенциалов $\sum_{i=e, h} U'(z_i)$ и H' , входящих в состав соответственно (3) и (2). Подробный анализ особенностей квантоворазмерных экситонных состояний тонкопленочных структур PbI_2 в данном диапазоне толщин свидетельствует о необходимости учета экситон-фононного взаимодействия [16]. Общий вид гамильтониана взаимодействия квазичастиц с объемными и поверхностными фононами в многослойной структуре приведен в [17]; здесь лишь отметим, что вклад в энергию связи экситона от поверхностных и объемных мод в интервале $d \leq 60 \text{ \AA}$ остается примерно постоянным, так как с уменьшением толщины существенно убывает взаимодействие с объемными модами, но в то же время увеличивается вклад от поверхностных мод. Решение же задачи с участием потенциала $\sum_{i=e, h} U'(z_i)$, обусловленного взаимодействием электрона и дырки с самоиндуцированной поляризацией валентных электронов пленки в окружающих средах (эффект самовоздействия), ведет либо к росту энергии связи экситона (при $\delta = (\epsilon - \epsilon_{1,3}) / (\epsilon + \epsilon_{1,3}) > 0$), либо к противоположному результату ($\delta < 0$).

В исследуемом интервале толщин $d \leq 60 \text{ \AA}$ зависимость $\mathcal{E}_{\text{св}}(d)$, связанная с эффектом самовоздействия, может быть представлена как [16]

$$\delta_{\text{св}}(d) \sim d^{-1}. \quad (5)$$

Ход $\Delta E_{\text{экс}}(d)$ с учетом всех перечисленных эффектов иллюстрируется кривой 3 на рис. 2. Как видно, результаты теоретического расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными во всем исследуемом интервале толщин.

Таким образом, зависимость от толщины пленки энергетического состояния квантоворазмерного экситона является результатом влияния нескольких факторов и в общем случае довольно сложная. Однако в определенном анализе $\mathcal{E}(d)$ значительно упрощается. Так, в области $d \geq 100 \text{ \AA}$ пленок эволюция $\Delta E_{\text{экс}}(d)$ обусловлена главным образом размерными зонными эффектами. По мере уменьшения d замедление хода зависимости $\Delta E_{\text{экс}}(d)$ можно объяснить увеличением энергии связи экситона за счет изменения характера прямого кулоновского взаимодействия, эффекта самовоздействия и взаимодействия экситона с фоно-

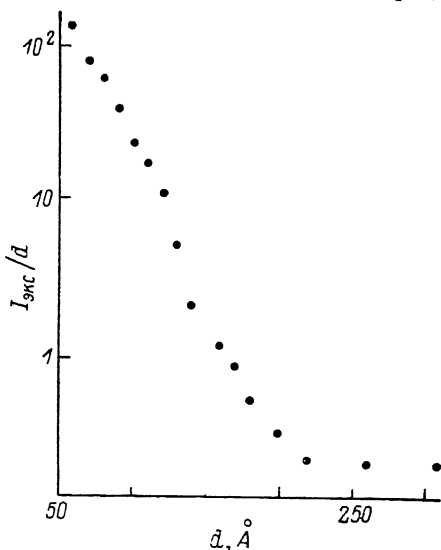


Рис. 3. Зависимость интенсивности экситонной линии в спектрах люминесценции пленок PbI_2 от толщины.

нными модами данной системы. Обратим внимание, что часть энергии связи экситона, обусловленная эффектом самовоздействия, как и фононная составляющая, становится существенной лишь в области $d \leq 60 \text{ \AA}$.

В настоящей работе, помимо спектральных исследований экситонной люминесценции тонких пленок PbI_2 , изучена зависимость силы осциллятора экситонов от толщины пленок. При уменьшении d экспериментально нами наблюдалось увеличение относительной интенсивности линии свободного экситона $I_{\text{экс}}/d$ (рис. 3). Данная закономерность также может найти объяснение в рамках модели квантово размерных экситонных состояний. Действительно, интенсивность излучательной рекомбинации свободного экситона $I_{\text{экс}}$ пропорциональна квадрату модуля части волновой функции, описывающей внутреннее движение квазичастицы $\varphi(0)$, которая в свою очередь обусловлена «объемом» пространственно-ограниченного экситона, т. е. в двумерном случае [14]

$$I_{\text{экс}} \sim |\varphi(0)|^2 \sim a_{\text{экс}}^{-2}(d), \quad (6)$$

где $a_{\text{экс}}(d) = \sqrt{a_0 d}/2$. Для сравнения экспериментальных результатов с теоретически рассчитанными следует аналогично описанию хода кривой $\Delta E_{\text{экс}}(d)$ учитывать все упомянутые выше факторы, влияющие на энергию связи экситона. Однако в данном случае решение задачи затруднительно ввиду влияния эффектов безызлучательной рекомбинации, поэтому здесь ограничимся лишь качественным анализом и констатацией полученной экспериментальной закономерности.

В заключение отметим, что в настоящей работе проведен анализ механизмов, обуславливающих энергетическое состояние квантоворазмерных экситонов пленок PbI_2 , определены области толщин наибольшего их проявления в диапазоне $d = 40 \div 300 \text{ \AA}$. В принципе возможно существ-

зование и других факторов, играющих важную роль в формировании спектра пространственно-ограниченных экситонных состояний, но в этом случае их проявление связано либо с более жесткими пространственными условиями ($d < 40 \text{ \AA}$) [6], либо с другими объектами исследования. В этом плане необходимы дальнейшие как теоретические, так и экспериментальные исследования особенностей экситонных состояний тонкопленочных структур в условиях, приближенных к полной двумеризации, с привлечением новых методик, материалов и технологий.

Список литературы

- [1] Esaki L. // IEEE J. Quant. Electr. 1986. V. 22. N 9. P. 1611—1624.
- [2] Силин А. П. // УФН. 1985. Т. 147. № 3. С. 485—521.
- [3] Greene R. L., Bajaj K. K. // Sol. St. Comm. 1983. V. 45. N 9. P. 831—835.
- [4] Goto T., Sasaki Y. // J. Phys. Soc. Jap. 1984. V. 53. N 12. P. 4432—4437
- [5] Sandroff C. J., Hwang D. M., Chung W. M. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 8. P. 5953—5955.
- [6] Goto T., Maeda J. // J. Phys. Soc. Jap. 1987. V. 56. N 10. P. 3710—3714.
- [7] Индугный И. З. // Автореф. канд. дис. Киев, 1979. 22 с.
- [8] Бродин М. С., Блонский И. В. // Экситонные процессы в слоистых кристаллах. Киев: Наукова думка, 1986. 255 с.
- [9] Рашба Э. И., Гургенишвили Г. Е. // ФТТ. 1962. Т. 4. № 4. С. 1029—1035.
- [10] Сандомирский В. Б. // ЖЭТФ. 1967. Т. 52. № 1. С. 158—166.
- [11] Consadori F., Frindt R. F. // Phys. Rev. B. 1970. V 2. N 12. P. 4893—4900.
- [12] Shinada M., Sugano S. // J. Phys. Soc. Jap. 1966. V. 21. N 10. P. 1936—1946.
- [13] Келдыш Л. В. // Письма в ЖЭТФ. 1979. Т. 29. № 11. С. 716—719.
- [14] Келдыш Л. В. // Письма в ЖЭТФ. 1979. Т. 30. № 4. С. 244—248.
- [15] Lucovsky G., White R. M., Liang W. Y. // Sol. St. Comm. 1976. V. 18. N 7. P. 811—814.
- [16] Pokatilov E. P., Beril S. I., Fomin V. M. e. a. // Phys. St. Sol. (b). 1988. V. 145. N 1. P. 535—544.
- [17] Fomin V. M., Pokatilov E. P. // Phys. St. Sol. (b). 1985. V. 132. N 1. P. 69—82.

Вильнюсский университет
Вильнюс

Поступило в Редакцию
16 октября 1989 г.