

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СДВИГА $\Delta(n=1)$ -ЭКСИТОНА ВСЛЕДСТВИЕ КВАНТОВОГО ЭФФЕКТА РАЗМЕРОВ В СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛАХ WSe_2

А. И. Савчук, Б. Е. Деркач, В. В. Ницович, М. С. Шутак

Вполне оправдан повышенный интерес к слоистым кристаллам WSe_2 как к естественным сверхрешеткам и модельному объекту в решении фундаментальных и прикладных задач физики твердого тела [1, 2]. Особое место занимают оптические исследования очень тонких $10 \div 10^3$ Å слоев, которые находят применение в различных оптоэлектронных устройствах.

Переход от объемных кристаллов к тонким образцам сопровождается существенным влиянием квантовых размерных эффектов на энергетический спектр свободных носителей заряда и связанных состояний, что особенно ярко проявляется в кинетических и оптических явлениях [3, 4]. В случае экситона Ванье—Мотта такое влияние размеров становится заметным, когда толщина кристалла сравнима с длиной свободного пробега экситона.

Настоящее сообщение посвящено экспериментальному и теоретическому исследованию экситонных спектров поглощения тонких кристаллических слоев WSe_2 в широком интервале температур 4.2—300 К. Монокристаллы WSe_2 выращивались методом статической сублимации [5]. Образцы для оптических исследований изготавливались путем отслаивания от объемных кристаллов тонких слоев с помощью липкой ленты [6]. Отделенный от ленты слой размещался горизонтально в свободном состоянии (без приклейки и прижима) на подложке-диафрагме из толстой пластинки WSe_2 . Такой способ крепления тонких образцов в гелиевом криостате позволил свести к минимуму возникающие при их охлаждении термомеханические напряжения. Во избежание влияния внутренних напряжений в исходных кристаллах проводилась предварительная их отбраковка по лауэграммам (наблюдались резкие точечные изображения рефлексов). Благодаря указанным мерам предосторожности при работе с тонкими образцами удалось достичь стабильности положения экситонного максимума ~ 3 мэВ, что находится в пределах погрешности экспериментов. При измерениях экситонного поглощения применялась стандартная методика и не возникало необходимости в высокочувствительной системе регистрации малых оптических плотностей [4] ввиду очень высоких значений коэффициента поглощения в экситонной полосе $\sim 10^6$ см⁻¹ для кристаллов WSe_2 . Толщина образцов с $L \geq 500$ Å определялась по интерференционной картине в спектре пропускания, а с $L < 500$ Å оценивалась (с погрешностью 15 %) по данным измерения оптической плотности в области фундаментального поглощения [7].

Во всем исследованном температурном интервале в спектре оптического поглощения тонких образцов WSe_2 наблюдалась отчетливая экситонная полоса, соответствующая состоянию $n=1$. Для кристаллов с $L \geq 1000$ Å энергетическое положение максимума полосы соответствует $E_1 = 1.719$ эВ ($T = 4.2$ К). Экспериментальные зависимости положения экситонного пика от толщины кристалла при $T = 4.2, 78, 300$ К представлены на рис. 1. Заметный сдвиг E_1 экситонного уровня в высокоэнергетическую область спектра начинает проявляться уже при толщинах порядка 800 Å, причем аналитически его можно описать зависимостью $E_1 \sim 1/L^2$ (вставка к рис. 1). По-видимому, наблюдаемый сдвиг основного состояния экситона можно объяснить изменением ширины запрещенной зоны за счет размерного

квантования энергетических зон электронов и дырок [4, 7]. Из полученных результатов можно оценить трансляционную массу электронно-дырочной пары $m_s^* = \pi^2 \hbar^2 / 2 \Delta E L^2 \approx 0.14 m_0$.

Обращает на себя внимание тот факт, что величина сдвига ΔE_1 зависит не только от толщины кристалла, но и от температуры. Причем (как видно из рис. 1) с повышением температуры величина, связанная с увеличением энергии частицы в потенциальной яме, уменьшается, что может быть связано с изменением величины экситон-фононного взаимодействия в тонком кристаллическом слое (пленке).

Рассмотрим пленку, толщина которой меньше длины свободного пробега экситона, но больше его радиуса. Граничные условия на краях пленки

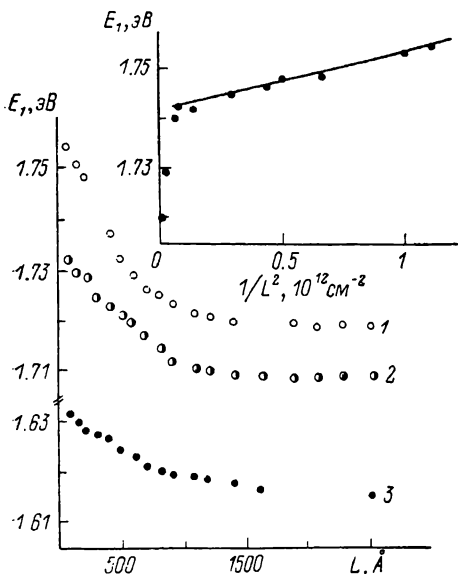


Рис. 1. Зависимость энергетического положения экситонного пика поглощения от толщины кристалла WSe_2 при различных температурах.

$T, K: 1 - 4.2, 2 - 78, 3 - 300$. На вставке — зависимость энергии экситонного поглощения E_1 от $1/L^2$ (где L — толщина образца) для кристаллов WSe_2 при $T=4.2 K$.

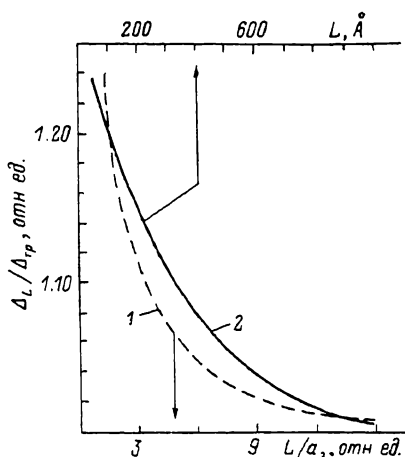


Рис. 2. Зависимость относительного температурного сдвига максимума экситонной полосы поглощения от толщины кристаллов WSe_2 .

1 — теория (расчет по формуле (3)), 2 — эксперимент.

будем задавать следующим образом: $\psi(L/2) = \psi(-L/2) = 0$. В этом случае волновая функция экситона запишется в виде [8]

$$\Psi_{k_{\parallel}, k_{\perp}, \nu}(r) = \varphi_{\nu}(r) e^{i k_{\parallel} R_{\parallel}} \left(\frac{1 + (-1)^n}{2} \sin k_{\perp} R_{\perp} + \frac{1 + (-1)^n}{2} \cos k_{\perp} R_{\perp} \right), \quad (1)$$

где $k_{\perp} = n\pi/a$, a — постоянная решетки. Гамильтониан экситон-фононного взаимодействия в представлении вторичного квантования в однозонном приближении будет иметь вид

$$H = \sum_{k_{\parallel} k_{\perp}} \varepsilon_{k_{\parallel} k_{\perp}} a_{k_{\parallel} k_{\perp}}^{\dagger} a_{k_{\parallel} k_{\perp}} + \sum_{\mathbf{q}} W_s(\mathbf{q}_{\parallel}, \mathbf{q}_{\perp}) \{ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^{\dagger}) \}. \quad (2)$$

Для определения спектральных характеристик экситонной полосы поглощения воспользуемся методом запаздывающих функций Грина, массовый оператор которой во втором порядке теории возмущений представится в виде [9]

$$M_{\mathbf{k}_{\perp}^2 k_{\parallel}}(\omega) = \sum_{\{\pm\} s, \mathbf{q}_{\perp}, \mathbf{q}_{\parallel}, \mathbf{q}'_{\perp}, \mathbf{q}'_{\parallel}} \frac{|\varphi_s(\mathbf{q}_{\perp}, \mathbf{q}'_{\perp})|^2 |B(\mathbf{q}_{\perp}, \mathbf{k}_{\perp}, \mathbf{q}'_{\perp})|^2}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{q}_{\perp}, \mathbf{q}_{\parallel} + \mathbf{k}_{\parallel}} \pm \Omega_s(\mathbf{q}) + i\eta} \left\{ \frac{\nu_{\mathbf{q}s}}{1 + \nu_{\mathbf{q}s}} \right\}, \quad (3)$$

$$B(q_{\perp}, k_{\perp}, q'_{\perp}) = \int_{-L/2}^{L/2} \left(\frac{1 + (-1)^n}{2} \sin k_{\perp} R_1 + \frac{1 - (-1)^n}{2} \cos k_{\perp} R_1 \right) \times \\ \times e^{i q_{\perp} R_1} \left(\frac{1 + (-1)^{n'}}{2} \sin k'_{\perp} R_1 + \frac{1 - (-1)^{n'}}{2} \cos k'_{\perp} R_1 \right) dR$$

— величина, стремящаяся к δ -функции при $L \rightarrow \infty$. В силу громоздкости выражения расчет действительной части массового оператора, описывающей сдвиг экситонной полосы поглощения, проводился численными методами. При этом учитывалось взаимодействие экситона как с оптическими, так и с акустическими фононами.

На рис. 2 (кривая 1) представлена зависимость относительного изменения величины температурного сдвига от толщины пленки. Как видно, рассмотренный механизм может приводить к увеличению температурного сдвига на 10—12%. Это связано с тем, что вклад в суммарный сдвиг в (3) определяется в основном взаимодействием с фононами нижайших экситонных состояний. С уменьшением толщины пленки в силу «перемешивания» экситонных состояний объемного кристалла функция связи с фононами для этих состояний увеличивается, что и приводит к суммарному увеличению сдвига.

Кривая 2 (рис. 2) иллюстрирует аналогичную экспериментальную зависимость. Как видно, теоретические и экспериментальные данные качественно совпадают. Количественно кривые совпадают при $a_s = 70 \text{ \AA}$. В то же время исходя из водородоподобной модели экситона $\Delta E_{c,v} = 51 \text{ мэВ}$, $\epsilon_0 = 7.3$, $a_s = 21 \text{ \AA}$, $\mu = 0.2 m_0$ [10]. Однако поскольку данный кристалл характеризуется сильной анизотропией, $\epsilon_{0\parallel} = 4.2$, $\epsilon_{0\perp} = 12.7$ и так как оцененная трансляционная масса экситона по зависимости положения пика от толщины ($m_s^* \approx 0.14 m_0$) меньше значения μ из водородоподобной модели, то, по-видимому, в WSe_2 экситон представляет собой эллипсоид вращения, вытянутый вдоль гексагональной оси c .

Следует отметить, что в проведенных расчетах не учитывался эффект двумеризации волновой функции экситона, который, по-видимому, также приведет к усилению взаимодействия с фононами. Однако, как показывают оценки, данный механизм существен при $L \sim a_s$. Область предельно малых $L \approx 10 \div 40 \text{ \AA}$ нуждается в дальнейшем экспериментальном исследовании.

Л и т е р а т у р а

- [1] Булаевский Л. Н. УФН, 1975, т. 116, № 3, с. 449—483.
- [2] Силин А. П. УФН, 1985, т. 147, № 3, с. 485—521.
- [3] Андрюшин Е. А., Силин А. П. ФТТ, 1980, т. 22, № 9, с. 2676—2680.
- [4] Бабаев Н. А., Багаев В. С., Копыловский Б. Д., Поляков А. Г., Салащенко Н. Н., Стопачинский В. Б. ФТТ, 1984, т. 26, № 12, с. 3611—3617.
- [5] Гавалешко Н. П., Деркач В. Е., Савчук А. И. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1984, т. 20, № 5, с. 847—848.
- [6] Frindt R. F. J. Appl. Phys., 1966, vol. 37, N 4, p. 1928—1929.
- [7] Consadori F., Frindt R. F. Phys. Rev. B, 1970, vol. 2, N 12, p. 4893—4896.
- [8] Давыдов А. С. Квантовая механика. М.: Наука, 1973. 703 с.
- [9] Бойчук В. И., Ницович В. М., Ткач Н. В. Препринт ИФ АН УССР, № 2, Киев: Ин-т физики, 1980. 23 с.
- [10] Деркач В. Е., Савчук А. И. УФЖ, 1986, т. 31, № 7, с. 994—998.

Черновицкий
государственный университет
Черновцы

Поступило в Редакцию
16 сентября 1987 г.
В окончательной редакции
4 ноября 1987 г.