

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ЭКСИТОННЫЙ СПЕКТР МИКРОКРИСТАЛЛОВ CdS В СТЕКЛЕ

Екимов А. И., Крейнгольд Ф. И., Куликин Б. С.

При $T=4.2$ и 77 К исследованы спектры пропускания и люминесценции микрокристаллов CdS в силикатном стекле при высоком гидростатическом давлении (до 38 кбар). Обнаружено, что с ростом давления спектры экситонного поглощения микрокристаллов CdS смещаются в коротковолновую сторону спектра со скоростью 4.4 мэВ/кбар, а спектры люминесценции — со скоростью 4.0 мэВ/кбар. Структурный фазовый переход из гексагональной структуры в структуру каменной соли, происходящий в монокристаллах CdS при давлении 27 кбар, в микрокристаллах не обнаружен вплоть до 38 кбар.

Методы оптической спектроскопии интенсивно используются в настоящее время при исследовании широкого круга явлений, связанных с конечностью размера полупроводниковых микрокристаллов, выращиваемых в прозрачных диэлектрических средах [1-3]. Установлено, в частности, что характер межзонного поглощения таких микрокристаллов определяется эффектами размерного квантования энергетического спектра связанных кулоновским взаимодействием неравновесных электронно-дырочных пар и хорошо описывается в рамках метода эффективной массы [4]. Важную роль в формировании спектрально-оптических свойств микрокристаллов играет также наличие в них развитой поверхности [5]. Исследования оптических спектров микрокристаллов полупроводниковых соединений группы $A^{II}B^{VI}$, имеющих гексагональную структуру решетчатого объемного материала, показали, что уменьшение размера частиц сопровождается изменением структуры их кристаллической решетки. Этот эффект отчетливо проявляется в спектрах экситонного поглощения и наблюдался с помощью структурных исследований методом электронографии [2, 6]. Зависимость структуры кристаллической решетки от размера частиц может быть связана в принципе с межфазным поверхностным натяжением, которое в частицах достаточно малого размера должно приводить к появлению значительного поверхностного давления.

Целью настоящей работы является исследование методами экситонной спектроскопии влияния внешнего гидростатического давления на структуру кристаллической решетки микрокристаллов CdS различного размера.

В работе исследованы образцы силикатного стекла, в которых были выращены микрокристаллы CdS. Средний радиус микрокристаллов \bar{a} измерялся методом малоуглового рентгеновского рассеяния в приближении сферических монодисперсных частиц [7]. Оптические измерения проводились на образцах цилиндрической формы ($d=0.4$ мм, $h=0.3$ мм) в камере высокого давления, конструкция которой описана в работе [8]. Давление в камере измерялось по сдвигу линии люминесценции рубина R_1 . Негидростатичность давления при замерзании жидкости не превышала 0.5 кбар. Измерения проводились при $T=77$ К.

В спектрах межзонного поглощения объемных кристаллов CdS при низких температурах наблюдаются три узкие линии поглощения, обусловленные возбуждением экситонов, связанных с тремя валентными подзонами в кристаллах с гексагональной симметрией решетки ($A_{n=1-}$, $B_{n=1-}$ и $C_{n=1-}$ экситоны) [9].

В спектрах поглощения микрокристаллов CdS с размером $\bar{a} \approx 400 \text{ \AA}$ также наблюдаются три линии поглощения, однозначно указывающие на гексагональную симметрию их решетки. При этом энергетическое расстояние между линиями хорошо совпадает с параметрами кристаллического и спин-орбитального расщепления валентной зоны, известными для объемных монокристаллов [10]. По мере уменьшения размеров микрокристаллов наблюдается постепенное сближение линий поглощения $A_{n=1}$ - и $B_{n=1}$ -экситонов, обусловленное уменьшением расщепления валентных подзон, связанного с воздействием кристаллического поля. Зависимость спектрального положения линий экситонного поглощения микрокристаллов CdS от их размера приведена на вставке к рис. 1, где

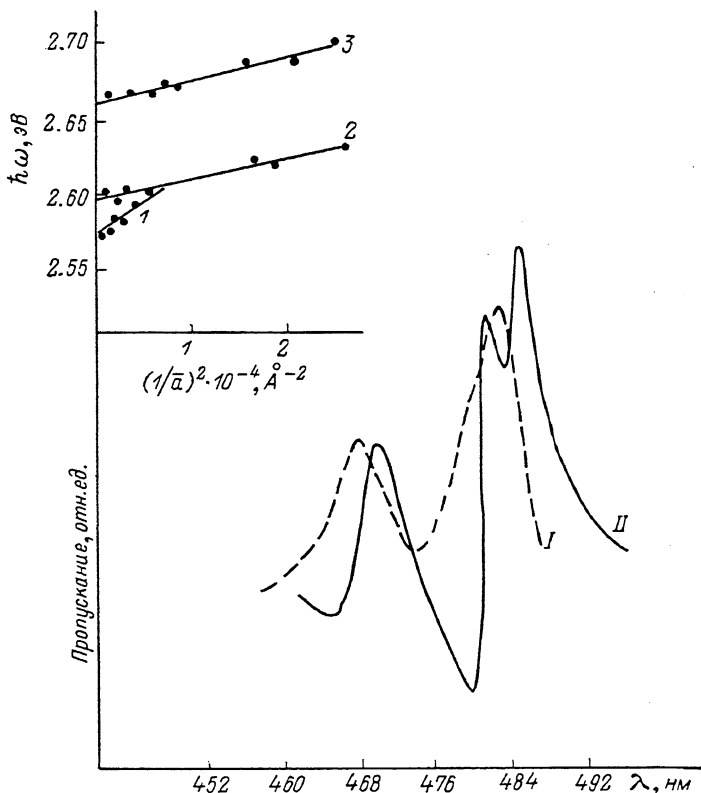


Рис. 1. Спектр первой производной пропускания стекла при 77 К.

$a, \text{ \AA}$: I — < 100 , II — 400 . На вставке — зависимость энергии экситонных состояний микрокристаллов CdS от размера. 1 — $A_{n=1}$, 2 — $B_{n=1}$, 3 — $C_{n=1}$. $T=4.2 \text{ К}$.

хорошо видно, что при $\bar{a} < 100 \text{ \AA}$ в спектре остаются только две экситонные линии, обусловленные спин-орбитальным расщеплением валентной зоны.

Спектры дифференциального пропускания двух образцов, содержащих микрокристаллы с радиусами $\bar{a} \approx 350$ и $\bar{a} \approx 90 \text{ \AA}$, также приведены на рис. 1. Как видно, в спектре образца, содержащего микрокристаллы большого размера, действительно наблюдаются три особенности, отражающие наличие как кристаллического, так и спин-орбитального расщепления валентной зоны. В спектре образца, содержащего микрокристаллы с $\bar{a} \approx 90 \text{ \AA}$, видны две особенности, связанные с наличием в микрокристаллах малого размера только спин-орбитального расщепления валентной зоны.

Проведенные исследования зависимости спектров дифференциального пропускания обоих образцов от величины внешнего гидростатического давления показали, что все наблюдаемые в спектрах особенности испытывают значительный коротковолновый сдвиг по мере увеличения давления. Полученные экспериментальные зависимости спектрального положения экситонных линий для обоих образцов от величины внешнего гидростатического давления приведены на рис. 2. Видно, что сдвиг экситонных линий является линейным от величины

приложенного давления и его скорость не зависит от размера микрокристаллов. Экспериментально наблюдаемая скорость сдвига $dE_{\text{экс}}/dP = (4.4 \pm 0.2)$ мэВ/кбар находится в хорошем согласии со значением, полученным для объемных монокристаллов CdS [9]. Важно подчеркнуть, что скорость сдвига экситонных линий в микрокристаллах большого размера оказывается одинаковой для всех трех экситонных линий, что прямо указывает на отсутствие изменений кристаллической структуры решетки, вызванных внешним гидростатическим давлением.

С помощью модифицированной камеры, позволяющей поднимать давление до 38 кбар, была исследована зависимость низкотемпературной ($T = 4.2$ К) люминесценции микрокристаллов CdS с размером $\bar{a} \approx 700$ Å от величины при-

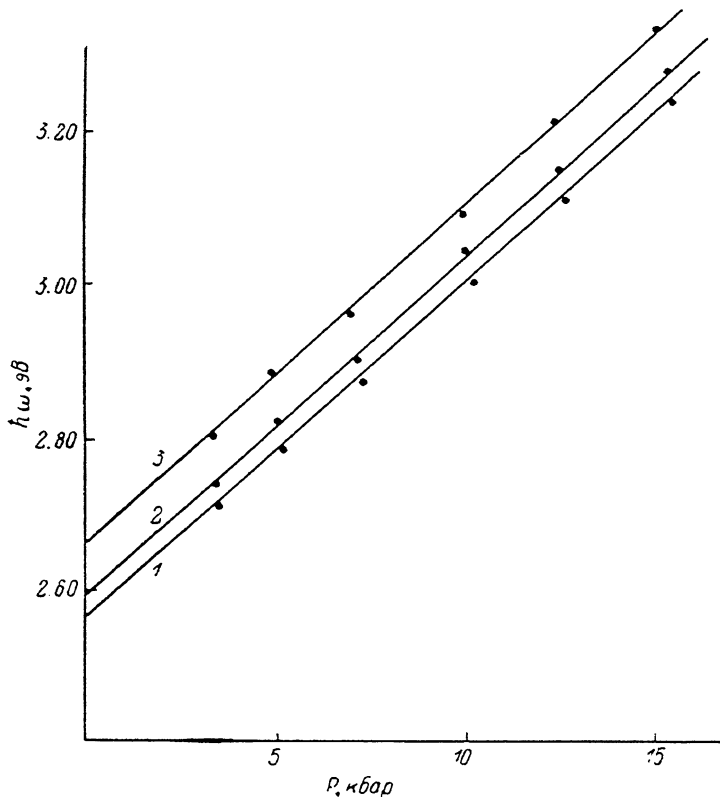


Рис. 2. Зависимость энергии экситонных состояний микрокристаллов CdS от давления.

1—3 — то же, что и на вставке к рис. 1.

ложенного давления. В спектрах люминесценции микрокристаллов с $\bar{a} > 400$ Å вблизи края собственного поглощения доминируют две узкие линии, обусловленные аннигиляцией свободных экситонов ($A_{n=1}$) и экситонов, связанных на нейтральном доноре (I_2) [4]. При увеличении давления спектр люминесценции также смещается в коротковолновую область. Скорость смещения при этом составляет $dE/dP = (4.0 \pm 0.1)$ мэВ/кбар. Интересно отметить, что люминесценция микрокристаллов наблюдалась вплоть до самых больших приложенных давлений $P = 38$ кбар. Таким образом, в данном случае не удается наблюдать структурного перехода к решетке каменной соли, происходящего в объемных монокристаллах CdS при давлении 27 кбар [9].

Полученные результаты показывают, что микрокристаллы CdS находятся в непосредственном контакте с матрицей и внешнее гидростатическое давление передается практически без потерь. Отсутствие связанного с внешним гидростатическим давлением структурного перехода от гексагональной к кубической симметрии решетки показывает, что такой переход, наблюдавшийся по мере уменьшения размера микрокристаллов, не может быть связан с давлением, обусловленным межфазовым поверхностным натяжением.

Список литературы

- [1] Екимов А. И., Онущенко А. А. // Письма ЖЭТФ. 1981. Т. 34. В. 6. С. 363—366.
- [2] Rosetti R., Nakahara S., Brus L. E. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. N 2. P. 1086—1088.
- [3] Ekimov A. I., Efros Al. L. // Sol. St. Commun. 1985. V. 51. N 11. P. 921—924.
- [4] Ekimov A. I., Efros Al. L. // Laser Optics of Cond. Mattel. N. Y., 1988. P. 199—207.
- [5] Екимов А. И., Онущенко А. И., Райх М. Э., Эфрос А. Л. // ЖЭТФ. 1986. Т. 90. В. 5. С. 1795—1807.
- [6] Екимов А. И., Эфрос А. Л. // Физика кластеров. Новосибирск, 1987. С. 34—40.
- [7] Голубков В. В., Екимов А. И., Онущенко А. А., Цехомский В. А. // Физ. и хим. стекла. 1981. Т. 7. В. 4. С. 397—401.
- [8] Шанов М. Ф., Милетов К. П., Петровский В. А. // ПТЭ. 1985. № 4. С. 216—217.
- [9] Venkateswaren U., Chandrasekhar J. // Phys. Rev. 1985. V. B31. N 2. P. 1219—1222.
- [10] Физика и химия соединений A_2B_6 . М., 1970.

Ленинградский государственный
университет

Получена 6.03.1989
Принята к печати 13.04.1989
