

Оптические спектры микрокристаллов слоистого полупроводника PbI_2 , выращенных в стеклянных матрицах

© А.С. Аблицова, В.Ф. Агекян, А.Ю. Серов

Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета, 198904 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 29 мая 1997 г. Принята к печати 7 июня 1997 г.)

Исследованы спектры пропускания, люминесценции и комбинационного рассеяния в микрокристаллах PbI_2 2H-политипа, выращенных в порах щелочноборосиликатных стекол (размеры пор 4–30 нм). Установлено, что экситонные состояния микрокристаллических систем в зависимости от условий синтеза сдвигаются в область высоких энергий на 35–60 мВ относительно энергии свободного экситона в объемных монокристаллах вследствие квантово-размерного эффекта. В спектрах резонансного комбинационного рассеяния микрокристаллов PbI_2 , кроме известной компоненты A_{1g} , наблюдаются особенности, связанные с проявлением оптических фононов E_u и A_{2u} и с двухфононными процессами.

Полупроводниковые микрокристаллы в течение последнего десятилетия являются объектом интенсивного изучения. Мотивом к их исследованию является интерес к размерным свойствам этих структур и перспективы их практического применения.

Наиболее распространено выращивание микрокристаллических структур внедрением полупроводника в диэлектрическую матрицу, в качестве которой используются полимеры, стекла и некоторые другие системы. Недавно методом ионного обмена были получены микрокристаллы PbI_2 в полимерной матрице и изучены их оптические и магнитооптические свойства [1,2].

Экспериментальная методика

В настоящей работе изучены микрокристаллы PbI_2 , выращенные в порах стеклянной матрицы. Матрицей для микрокристаллов PbI_2 являлись микропористые щелочноборосиликатные стекла с размерами пор 25–30 нм — тип 1, 14–20 нм — тип 2 и 4–10 нм — тип 3. Согласно литературным данным [3], в использованных нами стеклах объем пор может достигать 20–30% от общего объема матрицы. Для внедрения полупроводника в стеклянную матрицу использовались две методики: возгонка в вакууме и осаждения из раствора.

Для получения образцов методом возгонки пористое стекло предварительно отжигалось на воздухе при $T = 200^\circ C$. Затем матрица вместе с порошком иодата свинца помещалась в кварцевую ампулу, которая запаявалась и вакуумировалась. Процесс возгонки длился от 2 до 8 ч при $290^\circ C$, после чего ампула медленно охлаждалась. Оптическая плотность образцов регулировалась количеством вещества, помещаемого в ампулу, и температурой.

Для получения образцов методом осаждения из раствора пористое стекло помещалось в насыщенный водный раствор PbI_2 при $100^\circ C$, затем извлекалось из раствора и охлаждалось. Растворимость иодата свинца увеличивается в 7 раз в диапазоне от 20 до $100^\circ C$, доходя до 0.4 г на 100 г воды при $100^\circ C$. Благодаря этому

при охлаждении образца внутри пор формировались микрокристаллы, после чего образцы обезвоживались. При необходимости оптическая плотность образцов повышалась повторением вышеописанной процедуры.

В синтезированных образцах мы исследовали спектры пропускания, люминесценции и комбинационного рассеяния (КР) света. Для измерений использовалась экспериментальная установка на базе дифракционного спектрометра ДФС-24 с обратной линейной дисперсией 0.5 нм/мм. Спектры КР были получены в 180-градусной геометрии. Для возбуждения рассеяния и люминесценции использовались линии 488 нм (2.54 эВ) и 476.5 нм (2.6 эВ) аргон-ионного лазера ЛГ-502.

Результаты и их обсуждение

В спектрах пропускания пористых стекол с PbI_2 , выращенных методом возгонки, нам не удалось наблюдать экситонный спектр. Это, возможно, связано с тем, что в процессе роста при невысокой плотности паров на поверхности пор образуются сильно напряженные микрокристаллы. Электрические поля, вызванные этими напряжениями, разрушают свободный экситон, вследствие чего в спектре пропускания наблюдается бесструктурный край.

В спектрах низкотемпературного ($T = 77 K$) пропускания пористых стекол указанных выше 3-х типов, содержащих осажденные из раствора микрокристаллы PbI_2 , наблюдаются особенности, связанные с проявлением свободного экситона (рис. 1). Наиболее длинноволновый экситонный пик с энергией максимума $E_{ex} = 2.505$ эВ наблюдается в матрице типа 1. Сопоставление со спектрами отражения объемных монокристаллов PbI_2 , выросших из того же раствора, позволяет сделать вывод о том, что в матрице типа 1 образуются сравнительно большие кристаллы PbI_2 , в которых энергия экситона совпадает с энергией экситона в объемном монокристалле PbI_2 2H-политипа.

В микрокристаллах, выращенных в матрице типа 2, экситонная полоса значительно уширена по сравнению

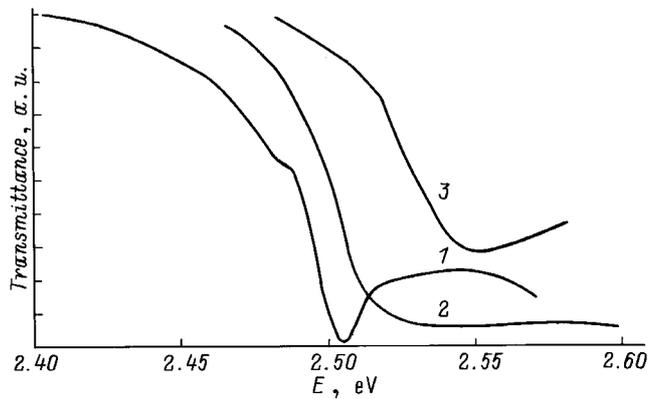


Рис. 1. Спектры пропускания микрокристаллов PbI_2 , выращенных в порах стеклянных матриц трех типов. Размеры пор составляют 25–30 (1), 14–20 (2), 4–10 нм (3). $T = 77$ К.

с предыдущим случаем и смещена в коротковолновую область относительно положения экситона в объемных кристаллах.

В матрицах типа 3 удалось получить наибольшее смещение экситонного пика в коротковолновую область. В этих образцах полуширина экситона меньше, чем в типе 2, но больше, чем в типе 1.

Наибольший интерес для исследования представляют микрокристаллы, выращенные в матрице типа 3. Величина коротковолнового сдвига экситонов в матрице типа 3 зависит от концентрации раствора, в котором производится синтез микрокристаллов. На рис. 2 представлены спектры пропускания, полученные при температуре 77 К в микрокристаллических образцах. В зависимости от условий синтеза в матрицах типа 3 удавалось получить экситонную структуру, смещенную относительно экситона в спектре объемных кристаллов на величину от 35 до 60 мэВ.

При повышении температуры до комнатной экситонные минимумы смещаются в область меньших энергий на 0.08 эВ. При охлаждении образцов от 77 до 4.2 К

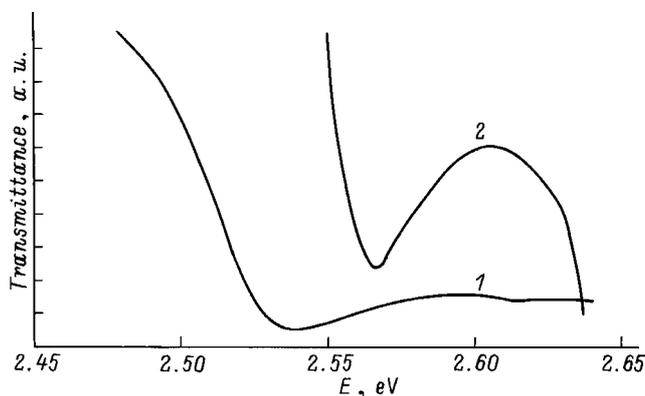


Рис. 2. Спектры пропускания микрокристаллов PbI_2 ($T = 77$ К), выращенных в порах стеклянных матриц типа 3 в различных условиях (в случае 1 температура раствора выше).

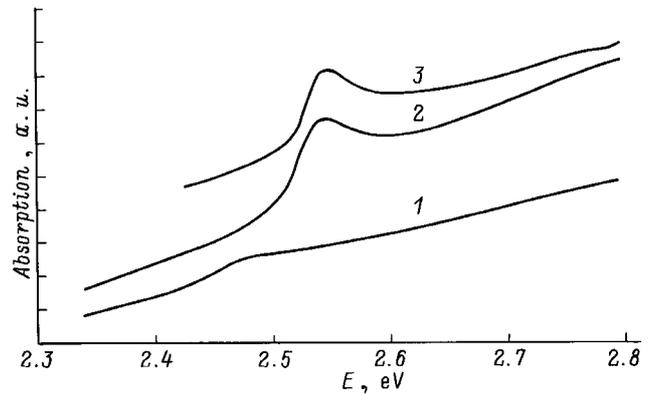


Рис. 3. Спектры поглощения микрокристаллов PbI_2 при различных температурах, выращенных в порах стеклянной матрицы типа 3. $T = 300$ (1), 77 (2), 4 К (3).

заметного смещения и сужения экситонных пиков не наблюдалось (рис 3). Очевидно, что полуширина экситонного минимума в этом температурном интервале связана с размерной дисперсией микрокристаллов, т.е. определяется неоднородным уширением.

В спектрах люминесценции свежеприготовленных образцов мы наблюдали полосу, максимум которой совпадал с минимумом спектра пропускания, что позволяет отнести ее к излучению свободного экситона. Интенсивность люминесценции свободного экситона быстро уменьшается в процессе эксперимента. По-видимому, оптическое возбуждение микрокристаллов иодата свинца инициирует образование на их поверхности дефектов, локализирующих экситоны. В образцах, хранящихся несколько часов на воздухе, излучение свободного экситона также полностью деградирует, и в спектрах люминесценции при 77 К наблюдается полоса, смещенная в различных образцах в длинноволновую область на 15–25 мэВ относительно энергии свободного экситона.

При понижении температуры от 77 до 4.2 К полоса люминесценции локализованного экситона смещается далее в сторону меньших энергий и становится сильно асимметричной (рис. 4). Старение образцов скорее всего может определяться изменением поверхностных свойств микрокристаллов, т.е. на поверхности образуется потенциальная яма, локализирующая экситоны. Эти изменения ускоряются фотофизическими и фотохимическими процессами.

Разброс энергий экситона в микрокристаллах PbI_2 , находящихся в матрице типа 3, определяется квантово-размерным эффектом. Оценки показывают, что вследствие низкой растворимости PbI_2 в одной поре с линейными размерами 10 нм при температуре 100°С растворено менее 10 молекул. Это позволяет сделать некоторые выводы о механизме формирования микрокристаллов:

- в процессе роста идет активная диффузия PbI_2 между порами;
- количество центров кристаллизации невелико.

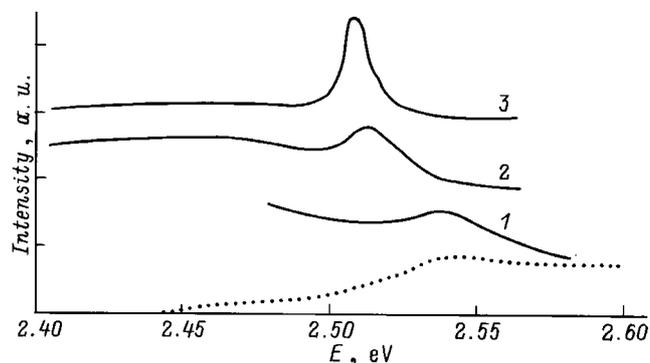


Рис. 4. Спектры экситонной люминесценции и поглощения микрокристаллов PbI_2 , выращенных в порах стеклянной матрицы типа 3: 1 — люминесценция свежеприготовленного образца при $T = 77$ К; 2 и 3 — люминесценция релаксированного образца при $T = 77$ и 4 К; пунктирной кривой показан спектр поглощения при $T = 77$ К.

Обращает на себя внимание тот факт, что повторение цикла выращивания микрокристаллов в одной и той же матрице не смещает положение экситонного минимума, а только увеличивает оптическую плотность образца. Таким образом, в процессе роста либо не происходит укрупнения кристаллов, либо это укрупнение не оказывает существенного влияния на экситонные спектры. В слоистых кристаллах скорости роста сильно отличаются для направлений в плоскости слоя и перпендикулярно к нему. В связи с этим естественно предположить, что в порах растут кристаллы, толщина которых значительно меньше их размеров в плоскости слоя, т.е. формируются тонкие островковые пленки. В этом случае квантово-размерный сдвиг определяется в основном толщиной кристалла, а ограничение площади пленок размерами пор оказывает меньшее влияние на энергетический сдвиг экситонов. В пользу такого утверждения свидетельствуют и детали спектров КР в выращенных нами структурах. Энергии фононов совпадают с энергиями фононов объемных кристаллов $2H$ -политипа PbI_2 .

В специально подобранных условиях синтеза мы вырастили образцы, в которых энергия экситонного перехода составляет 2.54 эВ, т.е. совпадает с энергией одной из линий аргон-ионного лазера. При таких условиях возбуждается резонансное комбинационное рассеяние (РКР) (рис. 5), в котором хорошо проявляется колебательная структура, присущая $2H$ -политипу.

В спектре РКР наблюдается узкая линия, отстоящая от возбуждающей линии на 98 см^{-1} и соответствующая полностью симметричному колебанию A_{1g} [4]. Другие особенности в спектре РКР, отсутствующие в нерезонансных спектрах, относятся к полярным колебаниям E_u и A_{2u} . Значительное уширение структуры, связанной с полярными фононами, определяется затуханием и сильной угловой дисперсией энергии полярных фононов.

Известно, что фононы E_u и A_{2u} поляризованы вдоль гексагональной оси Z и перпендикулярно к ней со-

ответственно [4], и для произвольного направления в кристалле распространяется смешанная волна [5]. Для этой волны диэлектрическая проницаемость на частоте ω определяется (при условии $\omega \gg \omega_{1t}$ и без учета затухания и пространственной дисперсии) выражением

$$\epsilon_0(\omega) = \left[\frac{\cos^2 \psi}{\epsilon_{0\perp} \left[1 + \frac{\omega_{t\perp}}{\omega_{0\perp} - \omega} \right]} + \frac{\sin^2 \psi}{\epsilon_{0\parallel} \left[1 + \frac{\omega_{t\parallel}}{\omega_{0\parallel} - \omega} \right]} \right]^{-1}.$$

Здесь ψ — угол между осью Z и направлением распространения фона, $\omega_{t\perp}$ и $\omega_{t\parallel}$ — величины продольно-поперечного расщепления A_{2u} и E_u фононов соответственно, $\epsilon_{0\perp}$ и $\epsilon_{0\parallel}$ — фоновые диэлектрические проницаемости, ω — текущая частота.

Полюса ϵ_0 (поперечные частоты смешанной волны) при изменении угла ψ от 0° до 90° будут смещаться от значений $\omega_{t\parallel}$ до $\omega_{r\perp}$ и от ω_l до $\omega_{l\parallel}$. Таким образом, в спектре РКР разориентированной системы микрокристаллов должны проявиться области от $\omega_{t\parallel}$ (59 см^{-1}) до $\omega_{r\perp}$ (88 см^{-1}) и от $\omega_{l\perp}$ (97 см^{-1}) до $\omega_{l\parallel}$ (112 см^{-1}) с учетом плотности состояний.

Из рис. 5 видно, что особенности экспериментального спектра РКР 1-го порядка находятся именно в этих энергетических интервалах и что полярные фононы проявляются также в РКР 2-го порядка.

Спектр РКР микрокристаллов, выращенных в матрице типа 2, аналогичен вышеописанному, но имеет меньшую интенсивность. В матрице типа 1 спектр КР резонансного типа при возбуждении линией 2.54 эВ зарегистрировать не удалось.

Поскольку по нашим представлениям в порах растут микрокристаллические пленки, естественно оценить их толщину, используя модель двумерной квантовой ямы с бесконечными барьерами. Известно [6], что в этом случае квантово-размерный сдвиг экситонного уровня

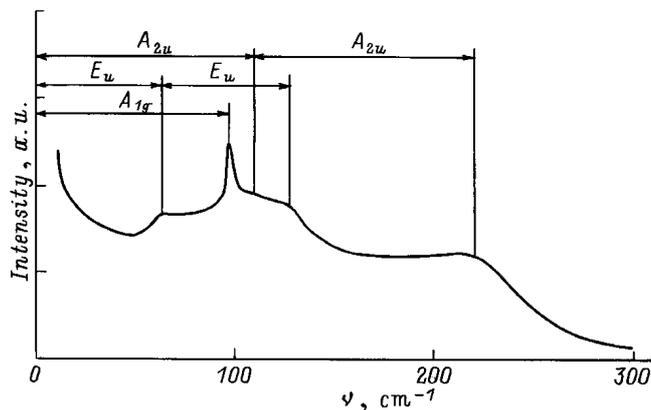


Рис. 5. Спектр резонансного комбинационного рассеяния в микрокристаллах PbI_2 , выращенных в порах матрицы типа 3. Энергия возбуждающей линии 2.54 эВ совпадает с энергией экситона. Показаны частоты фононов A_{1g} , A_{2u} (LO) и E_u (TO). $T = 77$ К.

Соотношение между толщиной L микрокристаллической пленки PbI_2 и квантово-размерным сдвигом экситонного максимума ΔE согласно (1) при $m_h = 1.1m_0$ и $m_e = 1.25m_0$

L , нм	Количество слоев PbI_2	ΔE , мэВ
2.1	3	123
2.8	3	69
3.5	5	44
4.2	6	31
4.9	7	23

(без учета изменения энергии связи) определяется выражением

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 n^2}{2\mu L^2}, \quad (1)$$

где μ — приведенная масса носителей, L — толщина квантовой ямы, \hbar — постоянная Планка, а n — главное квантовое число.

В случае PbI_2 оценка энергетического сдвига осложнена разбросом литературных данных об эффективных массах дырки и электрона [7–9]. По этой причине проведенные расчеты имеют оценочный характер. Проанализировав имеющиеся сведения, мы пришли к выводу, что наиболее достоверными для направления вдоль оси Z являются значения эффективных масс дырки и электрона $m_h = 1.1m_0$ и $m_e = 1.25m_0$.

В этом случае экспериментальные значения квантово-размерных сдвигов позволяют сделать вывод, что толщина выращенных нами микрокристаллов иодата свинца составляет 4–6 монослоев (см. таблицу).

Таким образом, применение спектроскопических методов позволяет определить размеры микрокристаллов иодата свинца, выращенных в пористой стеклянной матрице методом осаждения из водного раствора.

Список литературы

- [1] T. Goto, S. Saito, M. Tanaka. Sol. St. Commun., **80**, 331 (1991).
- [2] T. Goto, H. Tanaka, Meng-Yan Shen, S. Sasaki, N. Miura. Sol. St. Commun., **97**, 587 (1996).
- [3] *Двухфазные стекла и их применение*. Под ред. Б.Г. Варшала, (Л., Наука, 1991) с. 276.
- [4] A. Grisel, Ph. Schmid. Phys. St. Sol. (b), **78**, 587 (1976).
- [5] В.В. Кательников, О.С. Руденко. ФТТ, **11**, 3343 (1975).
- [6] G. Bastard. *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures* (Paris, Les edition de physic, 1988) p. 4.
- [7] P.B. Bloch, J.W. Hodby, T.E. Jenkins, D.W. Stacey, G. Lang, F. Levy, C. Schwab. J. Phys. C: Sol. St. Phys., **11**, 4997 (1978).
- [8] М.С. Бродин, И.В. Блонский. *Экситонные процессы в слоистых кристаллах* (Киев, Наук. думка, 1986) с. 103.
- [9] S.G. Elkomoss, J. Biellmann. Phys. Rev. B, **29**, 4697 (1984).

Редактор В.В. Чалдышев

Optical spectra of microcrystals of a layer semiconductor PbI_2 in porous glass matrices

A.S. Ablitzova, V.F. Aguekian, A.Yu. Serov

St.Petersburg State University,
198904 St.Petersburg, Russia

Abstract The transmittance, luminescence and Raman spectra are investigated in PbI_2 microcrystals incorporated into the porous glass matrices from aqueous solutions. The observed quantum-size shifts of the exciton structure up to 60 meV enables us to evaluate the microcrystal parameters. The resonant Raman spectrum of this system exhibits not only the conventional Raman component A_{1g} but also 1) the components E_u and A_{2u} relating to TO and LO -phonons, 2) the two-phonon contribution.