

07

Экситонные линии поглощения PbS в композите CdS–PbS

© Н.Б. Трофимова, А.Г. Роках, А.О. Бочкарев, М.И. Шишкин[†]Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
Саратов, Россия[†] E-mail: shishkin1mikhail@gmail.com

Поступило в Редакцию 23 августа 2017 г.

Исследованы спектральные зависимости пропускания, поглощения и отражения в полупроводниковых слоях CdS–PbS, перспективных для разработки фотоприемников и излучателей в области окна прозрачности атмосферы. Установлено, что в инфракрасной области спектра на краю поглощения узкозонной фазы (PbS) наблюдается серия тонких линий. Использована методика идентификации экситонных серий и определены энергия связи экситона (E_{ex}), концентрация экситонов (N) и величина расщепления валентной зоны (ΔE_v).

DOI: 10.21883/PJTF.2018.07.45888.17011

В последнее время достигнуты значительные успехи в разработке фотоприемников и излучателей на основе A^2B^6 , $A^2B^6-A^4B^6$ и их твердых растворов.

Особенностью системы $A^2B^6-A^4B^6$ является ограниченная взаимная растворимость компонентов. Для системы CdS–PbS максимальная растворимость CdS в PbS составляет 30–40%, что обусловило существование в слоях, полученных испарением в вакууме, широкозонной матрицы из CdS и узкозонных включений, близких по составу к чистому PbS. Такую структуру можно представить как совокупность объемных гетеропереходов, расположенных в матрице CdS. В настоящее время подобные структуры известны как полупроводниковые композиты с объемным гетеропереходом, например, в органических полимерах [1]. На границе CdS и PbS возникает несколько слоев твердых растворов (x — содержание фазы CdS): $x = 0.03-0.3$ (переходная область), $x = 0.3-0.4$ (варизонный твердый раствор) [2].

Как и примесные ячеистые структуры, включения образуются в результате нарушения гладкого фронта кристаллизации в процессе вы-

ращивания [3]. Специфической особенностью гетероструктур является то, что на гетерогранице контактируют два разных полупроводника в составе газовой фазы в зоне роста. Если при температуре выращивания наблюдается соответствие периодов решетки (с учетом линейного расширения при температуре кристаллизации), то напряжения несоответствия практически отсутствуют и возможно получение малодефектных гетерокомпозиций.

Ранее нами наблюдались эффекты, свидетельствующие о достаточно совершенной структуре основного вещества: спонтанное и вынужденное излучение, фотолюминесценция в фазе PbS [4], разгорание люминесценции [5], фотоинжекционное усиление на гетерогранице; предложена модель строения слоистых нановключений.

Включения узкозонной фазы PbS, а также переходные области твердых растворов могут иметь малые размеры, сравнимые с радиусом возбужденных состояний электрон–дырка при межзонном поглощении (экситон Ванье–Мотта). При исследовании спектров экситонного поглощения и люминесценции энергия связи экситонов может превышать в десятки раз соответствующие значения для объемных полупроводников. Это объясняется как размерным квантованием [6,7], так и увеличением притяжения электрона и дырки из-за большого различия диэлектрических проницаемостей полупроводника и диэлектрической матрицы. Явление „диэлектрического усиления“ экситонов было предсказано и экспериментально подтверждено [8,9].

Нами было сделано предположение, что в фазе PbS, помещенной в широкозонный CdS, могут наблюдаться возбужденные состояния (экситоны Ванье–Мотта) в виде достаточно резких пиков даже при комнатных температурах.

Модель экситонов Ванье–Мотта пригодна для описания возбужденных состояний в кристаллах с большой диэлектрической проницаемостью [10]. Энергия связи экситона при $n = 1$ (постоянная Ридберга R^*) равна

$$E_{ex} = \mu e^4 / 2\varepsilon^2 \hbar^2, \quad (1)$$

где μ — эффективная масса экситона, ε — диэлектрическая проницаемость кристалла, \hbar — постоянная Планка.

В Ge, например, $E_{ex} = 0.016$ eV, т.е. меньше средней энергии теплового движения, поэтому экситонные состояния в Ge при 300 К не имеют практического значения. В большинстве кристаллов (CdS,

CdSe, GaAs и др.) водородоподобные серии экситонов наблюдаются при пониженных температурах [10].

Для понимания роли фотогенерации экситонов в ближней ИК-области спектра представляет интерес впервые провести прямое исследование оптических свойств в композитах CdS–PbS в области компонента PbS, имеющего ограниченные размеры.

В настоящей работе исследовались композиты, полученные путем сублимации в вакууме на специально неподогреваемую подложку из глянцевого стекла или слюды ($T \sim 80\text{--}100^\circ\text{C}$) в открытом объеме с последующим отжигом при температуре $520\text{--}530^\circ\text{C}$. Для сравнения исследовались образцы того же композита, полученные по технологии ионно-плазменного распыления в электрическом разряде. Измерения проводились на однолучевом инфракрасном Фурье-спектрофотометре IRAffinity-1 фирмы Shimadzu. Обработка данных выполнялась с помощью программного обеспечения IRsolution.

Расчет энергии оптических переходов ΔE_p проводился по формуле $\Delta E_p = \hbar c / \lambda$, где c — скорость света, λ — длина волны. Пересчет волнового вектора k в длины волн производился по формуле $\lambda = 10^4 / k$, где значение волнового вектора k дано в см^{-1} , а значение длины волны λ — в $\mu\text{м}$.

В зонной диаграмме в точке $k = 0$ энергия экситона представляется в виде

$$E_n(k) = E_g - \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2 n^2}, \quad (2)$$

где E_g — ширина запрещенной зоны, μ — приведенная масса электрона и дырки, равная

$$\mu = m_e^* m_h^* / (m_e^* + m_h^*), \quad (3)$$

при этом формула (2) справедлива для объемного (3D) материала.

Радиус экситона с квантовым числом n оценивался по формуле

$$R_n = n^2 \varepsilon t a_B / \mu, \quad (4)$$

где m — масса свободного электрона, $a_B = \hbar^2 / m e^2 \approx 0.5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ — боровский радиус атома водорода.

Значение ε в операторе $e^2 / \varepsilon r$ (где r — расстояние между электроном и дыркой при макроскопическом описании кулоновского взаимодействия в экситоне) должно зависеть от r , при больших r следует пользоваться статической диэлектрической проницаемостью [10].

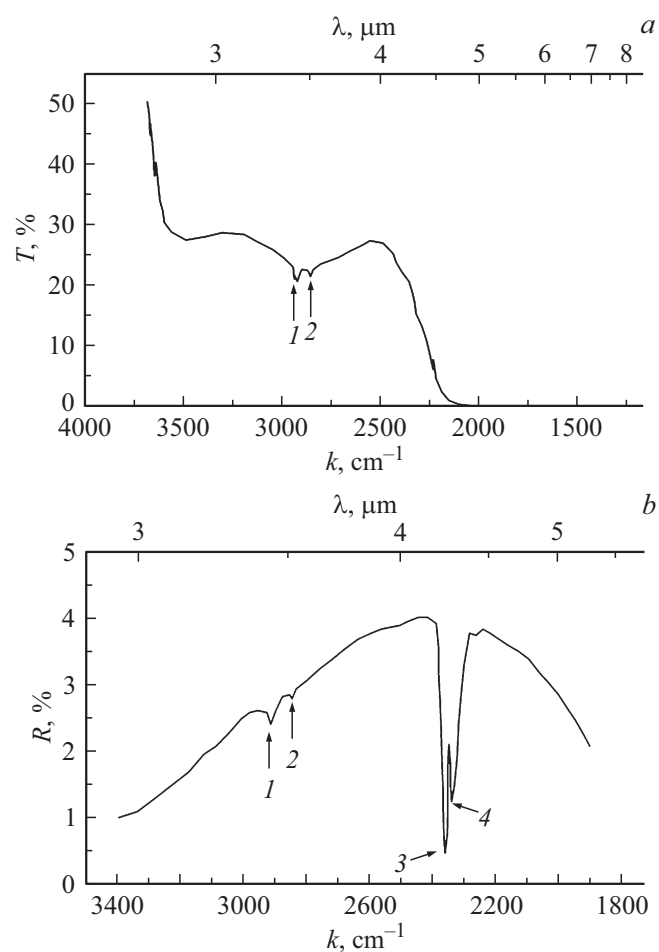


Рис. 1. Спектральные зависимости пропускания (*a*) и отражения (*b*) для образца CdS(0.9)–PbS(0.1) на стекле. *c* — спектральная зависимость пропускания для образца CdS(0.9)–PbS(0.1) на слюде.

На рис. 1, *a* представлена спектральная зависимость пропускания для пленки CdS(0.9)–PbS(0.1) на глянцевом стекле. Как видно из рисунка, на фоне плавного изменения пропускания стекла наблюдаются

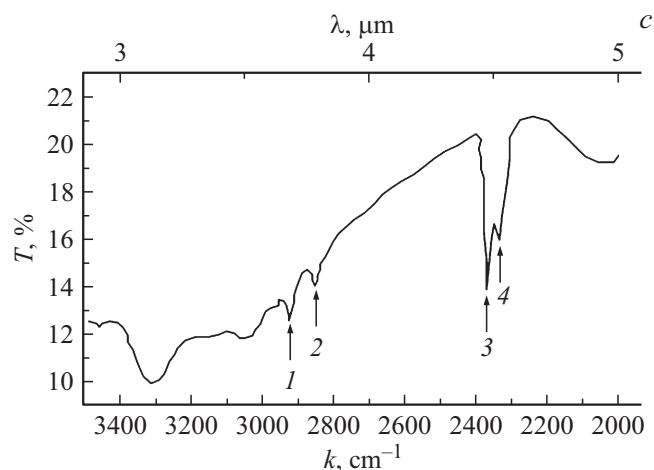


Рис. 1 (продолжение).

два узких минимума пропускания в области края основного поглощения компонента PbS.

На рис. 1, *b* приведена спектральная зависимость отражения пленки CdS(0.9)–PbS(0.1) на глянцевом стекле. Наряду с минимумами 1 и 2 (серия I) присутствуют два первых минимума серии II в длинноволновой области (минимумы 3 и 4), которые не могли проявиться на рис. 1, *a* из-за отсутствия прозрачности стекла в области $\lambda > 5 \mu\text{m}$.

На рис. 1, *c* показана спектральная зависимость пропускания пленки CdS(0.9)–PbS(0.1) на слюде. Видно, что наряду с минимумами пропускания 1 и 2 (коротковолновая серия I при $n = 1$ и 2), наблюдаются более интенсивные минимумы пропускания 3 и 4 (длинноволновая серия II при $n = 1$ и 2). При измерении отражения на этом же образце присутствуют обе серии I и II. Результаты расчета параметров слоев CdS(0.9)–PbS(0.1) представлены в табл. 1 и 2. Как видно из таблиц, энергия связи экситонов $E_{ex} \sim 0.05\text{--}0.12 \text{ eV}$ существенно превышает энергию теплового возбуждения kT при комнатной температуре. Это согласуется с возможностью экспериментального наблюдения тонкой структуры оптических спектров в нормальных условиях.

Таблица 1. Результаты расчета параметров для образца CdS(0.9)–PbS(0.1) на стекле по спектру пропускания и отражения: значения волнового вектора k , длины волны λ , энергии оптического перехода ΔE_p , энергии связи экситона E_{ex} , сдвиг по энергии между экстремумами ΔE , глубина залегания второй валентной зоны относительно первой ΔE_v

Номер экстремума	Номер серии	k, cm^{-1}	k, cm^{-1} (уточненное значение по текстовому документу)	$\lambda, \mu\text{m}$	$\Delta E_p, \text{eV}$	E_{ex}, eV	$\Delta E, \text{eV}$	$\Delta E_v, \text{eV}$
1	I	2910	2914.440	3.431	0.361	0.048	0.008	0.069
2		2850	2848.861	3.51	0.353	0.056		
3	II	2370	2358.941	4.239	0.292	0.117	0.002	0.063
4		2340	2341.582	4.27	0.290	0.119		

На рис. 2 представлена зонная диаграмма компонента PbS с обозначением оптических переходов для серий I и II экстремумов при расщеплении валентной зоны.

Сдвиг по шкале энергии ΔE для слоя на стекле между экстремумами 1 и 3, а также между экстремумами 2 и 4 дает возможность определить величину расщепления валентной зоны компонента PbS, которая составляет в случае коротковолновой серии I $\Delta E_v \sim 0.069 \text{ eV}$, а для длинноволновой серии II $\Delta E_v \sim 0.063 \text{ eV}$, что согласуется с данными для объемных кристаллов PbS (0.06 eV).

В табл. 2 содержатся результаты расчета параметров слоев CdS(0.9)–PbS(0.1) на слюде. Энергия связи экситона E_{ex} для серий I и II практически не различается для образцов на стекле и на слюде, полученных испарением в вакууме. Результаты, полученные по технологии ионно-плазменного распыления, аналогичны.

Расстояние между соседними экстремумами при $n = 1$ и 2 удовлетворяет соотношению

$$E_{p2} = E_{p1} + R^*/4. \quad (5)$$

Были определены формулы для дальнейшего экспериментального поиска экситонных линий: $n = 3, 4$ и т.д.

Таблица 2. Результаты расчета параметров для образца CdS(0.9)–PbS(0.1) на слюде по спектру пропускания (обозначения те же, что в табл. 1)

Номер экстремума	Номер серии	k, cm^{-1}	k, cm^{-1} (уточненное значение по текстовому документу)	$\lambda, \mu\text{m}$	$\Delta E_p, \text{eV}$	E_{ex}, eV	$\Delta E, \text{eV}$	$\Delta E_v, \text{eV}$
1	I	2925	2920.227	3.424	0.362	0.047	0.008	0.069
2		2850	2848.861	3.51	0.353	0.056		
3	II	2370	2362.799	4.232	0.292	0.117	0.002	0.062
4		2330	2343.511	4.267	0.29	0.119		

Для длинноволновой серии

$$E_n = 0.41 - \frac{0.1173}{n^2}, \quad (6)$$

для коротковолновой серии

$$E_n = 0.41 - \frac{0.048}{n^2}. \quad (7)$$

Оценка величины радиуса экситона по формуле (4) для PbS дает

$$\text{при } n = 1 \quad R_n = 1.7 \cdot 10^{-6} \text{ см},$$

$$\text{при } n = 2 \quad R_n = 6.8 \cdot 10^{-6} \text{ см},$$

что значительно превышает постоянную решетки PbS (0.5936 nm).

Концентрация экситонов N составляет

$$\text{при } n = 1 \quad N = 5.882 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1},$$

$$\text{при } n = 2 \quad N = 2.3528 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}.$$

Линейная концентрация экситонов, при которой наступает эффект заполнения фазового пространства n_{ph} , по оценкам [9] равна

$$n_{ph} \sim 10^6 \text{ см}^{-1}.$$

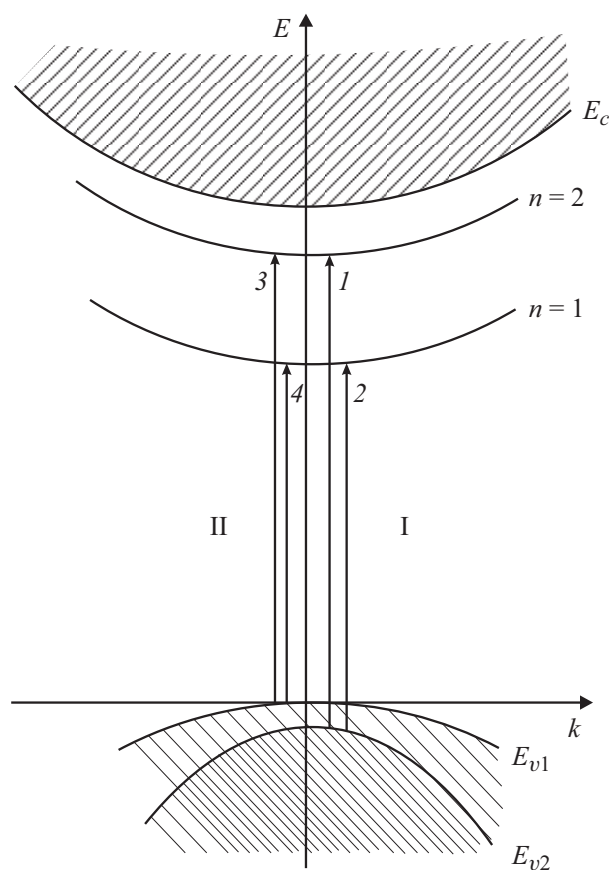
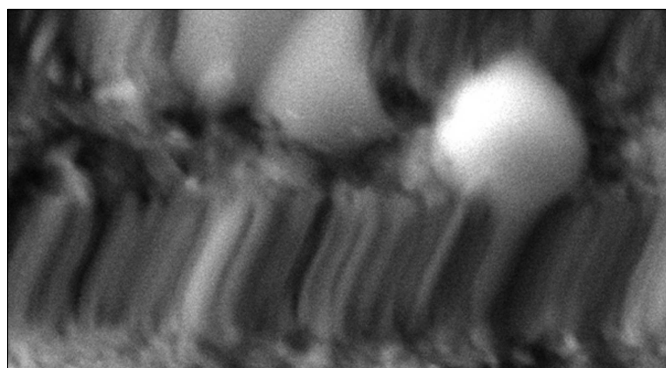


Рис. 2. Зонная диаграмма компонента PbS для серий I и II экситонных линий. 1, 2 — из нижней подзоны; 3, 4 — из верхней подзоны.

Этот результат подтверждает возможность экспериментального обнаружения влияния экситонных эффектов на оптические свойства PbS в виде наноструктурных образований.

Явление диэлектрического усиления экситонов, при котором значительная часть силовых линий взаимодействия электрона и дырки проходит через широкозонную фазу, вызывает увеличение энергии



SEM HV: 15.00 kV
View field: 8.513 μm

2 μm

Рис. 3. Микрофотография участка поверхности слоя $\text{CdS}(0.9)\text{--PbS}(0.1)$ на стекле.

связи экситона. Используя диэлектрики с разным ϵ , можно в широких пределах менять энергию связи экситона и варьировать экситонные эффекты при разработке неохлаждаемых устройств.

На рис. 3 представлена микрофотография участка поверхности $\text{CdS}(0.9)\text{--PbS}(0.1)$, которая свидетельствует о достаточном совершенстве полученной структуры в виде параллельных плоскостей многослойных твердых растворов. Толщина одного слоя $d \sim 80\text{--}100\text{ nm}$.

Диагностика качества получаемых наногетероструктур $\text{CdS}(0.9)\text{--PbS}(0.1)$ может определяться не только геометрическими размерами частиц вещества; задача разработки стандартов качества может решаться на основе анализа их экситонных спектров (радиус, концентрация, значения зонных параметров и др.). Таким образом, стандарты качества полученных нано- и гетероструктур могут быть заданы через экситонные параметры оптических спектров. Улучшение технологии гетероструктурных композитов $\text{CdS}(0.9)\text{--PbS}(0.1)$ позволит многократно повысить чувствительность неохлаждаемых приборов ночного видения для области прозрачности атмосферы $3\text{--}5\ \mu\text{m}$.

Работа поддержана РФФИ (гранты 16-08-00524 и 16-07-00226).

Список литературы

- [1] You Y., Dou L., Yoshimura K., Kato T., Ohya K., Moriarty T., Emery K., Chen C.-C., Gao J., Li G., Yang Y. // Nature. Commun. 2013. V. 4. P. 1446.
- [2] Роках А.Г., Стецюра С.В., Трофимова Н.Б., Елагина Н.В. // Неорган. материалы. 1999. Т. 35. № 5. С. 552–555.
- [3] Мильвидский М.Г., Мильвидский А.М. // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2005. № 4. С. 54–60.
- [4] Золотов С.И., Трофимова Н.Б., Юнович А.Э. // ФТП. 1984. Т. 18. № 4. С. 631–634.
- [5] Роках А.Г., Трофимова Н.Б. // ЖТФ. 2001. Т. 71. № 7. С. 140–142.
- [6] Смирнов А.М., Голинская А.Д., Ежова К.В., Козлова М.В., Манцевич В.Н., Днепровский В.С. // ЖЭТФ. 2017. Т. 152. В. 5 (11). С. 1046–1052.
- [7] Садовников С.И., Кожевникова Н.С., Гусев А.И. // ФТП. 2011. Т. 45. В. 12. С. 1621–1632.
- [8] Keldysh L.V. // Phys. Status Solidi. 1997. V. 164. N 3. P. 3–12.
- [9] Днепровский В.С., Жуков Е.А., Шалькина О.А., Лясковский В.Л., Муляров Е.А., Гаврилов С.А., Масумото И. // ЖЭТФ. 2002. Т. 121. В. 6. С. 1362–1369.
- [10] Давыдов А.С. Теория твердого тела. М.: Наука, 1976. 640 с.