

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИКРОКРИСТАЛЛОВ PbI_2 В СТЕКЛЯННОЙ МАТРИЦЕ

© В.Ф.Агекян, А.Ю.Серов

Научно-исследовательский институт физики,
198904 Петродворец, Россия
(Поступила в Редакцию 25 мая 1995 г.)

Применен низкотемпературный метод введения микрокристаллов PbI_2 в пористое стекло. Исследованы спектры экситонного поглощения и экситонной люминесценции микрокристаллов, по коротковолновому размерному сдвигу оценены их размеры. Проведено сравнение полученных спектров со спектрами объемных кристаллов и малых кластеров.

Полупроводниковые микрокристаллы в течение последнего десятилетия являются объектом интенсивного спектроскопического излучения. Кластеры PbI_2 исследовались в цеолитах различных типов [1,2], параметры которых таковы, что в них образуются лишь малые кластеры, состоящие из нескольких молекул PbI_2 . Из других исследований отметим изучение экситонного поглощения света в слоях PbI_2 толщиной порядка 100 нм, выращенных на различных подложках [3].

В нашей работе исследованы спектры микрокристаллов PbI_2 , матрицей для которых является щелочно-боросиликатное стекло. После обработки в соляной кислоте эти стекла становятся микропористыми. Согласно литературным данным [4], в использованных нами стеклах поры имеют довольно узкое распределение по размерам с максимумом около 4 нм, объем пор может достигать 20–30% от общего объема матрицы. Мы применили низкотемпературный способ введения PbI_2 в стеклянную матрицу. Пористые стекла помещались в насыщенный водный раствор PbI_2 при температуре около 100 °С, после чего они охлаждались и обезвоживались различными способами. В процессе охлаждения в порах образуются микрокристаллы PbI_2 , причем заполнение пор, т.е. оптическую плотность образцов, можно регулировать количеством указанных выше циклов обработки. Что касается спектроскопических свойств, то лучшие экситонные спектры были получены в образцах, прошедших два таких цикла.

На рис. 1 приведены спектры поглощения стекол с микрокристаллами PbI_2 , в которых наблюдаются три порога межзонных переходов. Сравнение с расчетами зон и спектрами отражения PbI_2 позволяет отнести эти края фундаментального поглощения с энергиями 2.53, 3.2 и 4.1 eV к межзонным переходам $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_8$, $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_9$ и $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_9$ соответственно [5,6]. Что касается сопоставления со спектрами малых кластеров PbI_2 в цеолитах, то второй межзонный переход около 3.2 eV совпадает с резким краем поглощения, который, согласно [1], соответствует кластерам, состоящим из 4–5 молекул PbI_2 .

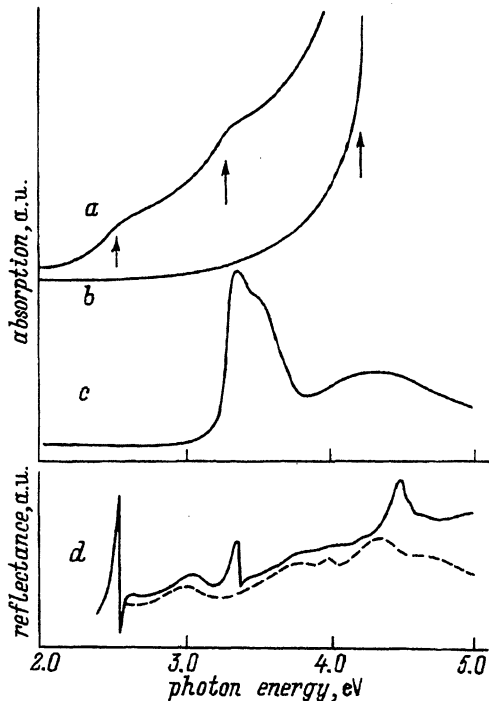


Рис. 1. Спектры поглощения и отражения PbI_2 .

a, b — спектры двух стеклянных матриц с микрокристаллами PbI_2 (образцы отличаются оптической плотностью, стрелками обозначены пороги оптических переходов); *c* — спектр поглощения света кластерами, состоящими из 4–5 молекул PbI_2 [1]; *d* — спектры отражения объемного кристалла PbI_2 , поляризованные параллельно (сплошная линия) и перпендикулярно (штриховая линия) кристаллическим слоям [6].

Спектры отражения и люминесценции объемных слоистых кристаллов PbI_2 , свободно выросших около стеклянной матрицы при охлаждении насыщенного водного раствора, показаны на рис. 2. Полуширина экситонного резонанса при 4 К составляет 0.003 eV, его спектральное положение соответствует политутипу $2H$. В люминесценции наблюдаются нижняя ветвь экситонного поляритона и связанные экситонные

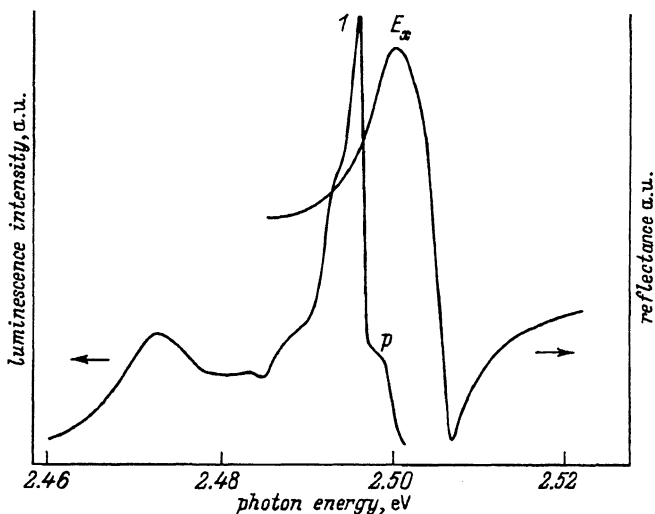


Рис. 2. Спектры отражения и люминесценции объемного кристалла PbI_2 (политип $2H$) при 4 К в области экситонного резонанса E_x .

p — свободный экситон (нижняя ветвь поляритона); 1 — связанный экситон.

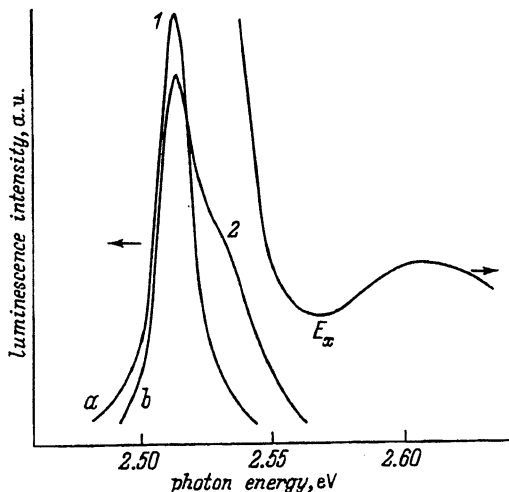


Рис. 3. Спектр пропускания и излучения матрицы с микрокристаллами PbI_2 при $T = 4$ К.

E_x — свободный экситон, 1, 2 — связанные (локализованные) состояния экситона в люминесценции двух образцов: а и б.

состояния со стоковым сдвигом максимума 0.002 eV. Спектры микрокристаллов имеют характерную ширину на порядок большую, причем охлаждение от 77 до 4 К не меняет заметно полуширину линии экситонного поглощения. Эта полуширина определяется неоднородным уширением, зависящим от распределения микрокристаллов по размерам. Изменением температурного режима при выращивании микрокристаллов удастся менять положение максимума экситонного поглощения в пределах 0.02 eV вследствие влияния режима на средние размеры монокристаллов. При межзонном возбуждении люминесценции при 4 К наблюдаются две полосы излучения 1 и 2, относительные интенсивности которых меняются от образца к образцу. Стоксов сдвиг полос 1 и 2 на порядок больше по сравнению с типичной ситуацией в объемных кристаллах (рис. 3). Сравнительно малая полуширина полосы 1 (меньшая, чем полуширина полосы поглощения свободного экситона) позволяет идентифицировать ее как излучение экситона, связанного на точечном дефекте решетки. При нагревании кристалла до 77 К полоса 2 сохраняется и ее максимум сдвигается в длинноволновую сторону, а полоса 1 исчезает (рис. 4). При 77 К энергетическое расстояние от максимума свободного экситона до полосы 1 значительно превышает величину $k_B T$. Отсюда можно сделать вывод о том, что образование связанного экситона при низких температурах происходит путем последовательного захвата дефектом дырки и электрона. Полоса 2, скорее всего, относится к состояниям экситонов, локализованных у поверхности микрокристалла, и их рекомбинационные свойства могут в сильной мере определяться тем, является ли поверхность свободной или же находится в контакте со стеклянной матрицей. При переходе от межзонного возбуждения ($h\nu = 2.60$ eV) к селективному возбуждению в длинноволновый край полосы поглощения экситона ($h\nu = 2.54$ eV) наблюдаются относительное усиление более коротковолновой люминесценции в области полосы 2 и проявление в ней фоновой структуры (рис. 5). Энергетическое расстояние от возбуждающей лазерной линии до пиков люминесценции составляет 8 и 13 meV, что близко к значениям энергий фононов $E_u(TO)$ и $E_u(LO)$ в политипе $2H$. В резонансном комбинационном рассеянии света микрокристаллами наблюдаются три компоненты: с участием одного фонона $E_u(TO)$ или $E_u(LO)$ и двух фононов $E_u(LO)$.

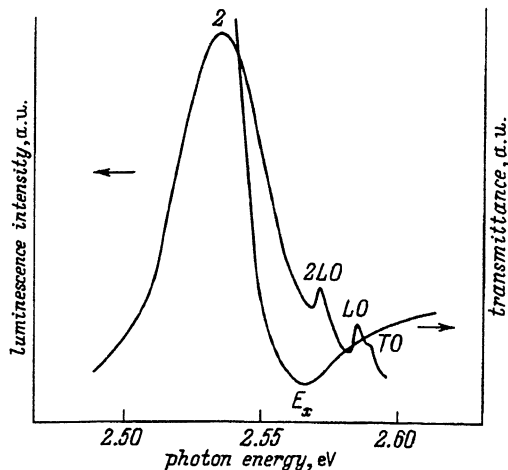


Рис. 4. Спектр пропускания и излучения матрицы с микрокристаллами PbI_2 при $T = 77$ К.

E_x — свободный экситон, TO , LO и $2LO$ — резонансное комбинационное рассеяние света с участием одного и двух продольных оптических фононов. Энергия возбуждающей линии равна 2.60 eV.

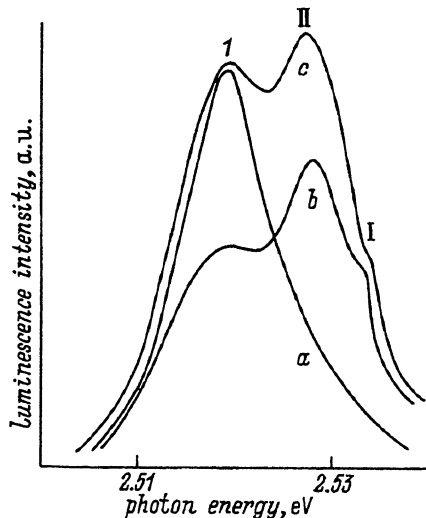


Рис. 5. Спектры люминесценции матрицы с микрокристаллами PbI_2 при межзонном возбуждении (a) и при селективном возбуждении фотонами с энергией 2.54 eV в двух разных точках образца (b, c).

Максимумы I и II отстоят на энергию TO - и LO -фононов от возбуждающей линии. $T = 77$ К.

С точки зрения динамики электронов и дырок различают случай малых микрокристаллов, где движение носителей квантуется отдельно (сильный квантовый размерный эффект), и случай сравнительно больших микрокристаллов, где рассматривается влияние ограничения на движение экситона как целого (слабый квантовый размерный эффект) [7]. Промежуточный случай не может быть описан в адиабатическом приближении, так как граничные условия не позволяют разделить движение центра масс экситона и относительное движение электрона и дырки.

В случае раздельного квантования энергетический сдвиг нижнего уровня экситона в микрокристалле в приближении эффективной массы описывается выражением

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} - 0.248G,$$

где обратная приведенная масса $\mu^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$, ϵ — диэлектрическая проницаемость, R — радиус микрокристалла, G — ридберговская энергия экситона.

Для слабого размерного квантования в пионерской работе [7] коротковолновый сдвиг уровня экситона представляется в виде

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^2}, \quad (1)$$

где $M = m_e + m_h$. Аналогичное выражение получено в [8], где вместо R используется $R^* = R - a_B/2$ (a_B — экситонный радиус). Иногда вместо учета размеров экситона эффективный радиус представляется в виде $R^* = R - P^{-1}$, где P рассматривается как вариационный параметр для минимизации энергии экситона [9].

В интерпретации структуры экситонного спектра объемных кристаллов PbI_2 до сих пор существуют трудности, которые обуславливают значительный разброс данных о значениях эффективных масс электронов и дырок. Если, согласно [10], принять для политипа $2H$ M близким к $1.5m_0$ (m_0 — масса свободного электрона), то экспериментально наблюдаемые размерные сдвиги максимумов экситонного поглощения в двух изученных образцах (0.08 и 0.06 eV) соответствуют радиусам микрокристаллов 1.8 и 2.0 nm при использовании соотношения (1). Для размеров пор в использованных нами стеклах (около 4.0 nm) такие радиусы микрокристаллов геометрически являются вполне реальными. Расчет радиуса микрокристалла, который может образоваться из раствора, заполняющего одну пору, проведенный на основе температурной зависимости растворимости PbI_2 в воде, дает величину около 0.2 nm. Такое значительное расхождение в величине R , полученной из коротковолнового сдвига максимума поглощения, видимо, объясняется тем, что один микрокристалл формируется из содержимого большего числа пор. Отметим, что эти оценки являются грубыми, так как слоистые кристаллы могут расти в порах в виде тонких пленок островкового типа. Величина неоднородного уширения полосы поглощения нижнего экситонного состояния позволяет получить сведения о полуширине распределения микрокристаллов PbI_2 по размерам. Оценочное значение полуширины этого распределения, не учитывающее, в частности, зависимость силы осциллятора экситонов от размеров микрокристаллов, равно 0.4 nm.

Таким образом, примененный в работе низкотемпературный метод введения микрокристаллов в стеклянную матрицу дает образцы с ярко выраженным экситонным спектром, что позволяет анализировать особенности энергетического спектра в микрокристаллах и определять по размерным эффектам параметры микрокристаллов. Полученные образцы представляют интерес для исследования нелинейных явлений в микрокристаллах PbI_2 в экситонной области. Дальнейшее развитие этой методики перспективно, в частности, для получения микрокристаллов разбавленных магнитных полупроводников $Pb_{1-x}Mn_xI_2$.

Список литературы

- [1] Tang Z.K., Nozue Y., Goto T. J. Phys. Soc. Jap. **61**, 8, 2343 (1992).
- [2] Tang Z.K., Nozue Y., Terasaki O., Goto T. J. Phys. Soc. Jap. **60**, 6, 2090 (1991).
- [3] Nagamune Y., Takeyama S., Miura N., Minagawa T., Misu A. Appl. Phys. Lett. **50**, 1337 (1987).
- [4] Двухфазные стекла и их применение / Под ред. Б.Г. Варшала. Л. (1991). 276 с.
- [5] Schlüter M., Schlüter I. Phys. Rev. **B 9**, 4, 1652 (1974).
- [6] Doni E., Grosso G., Harbeke G., Meier E., Tosatti E. Phys. Stat. Sol. (b) **68**, 2, 569 (1975).
- [7] Эфрос Ал.Л., Эфрос А.Л. ФТП **16**, 7, 1209 (1982).
- [8] Itoh T., Furumiya M., Kehara T. Solid State Commun. **73**, 4, 271 (1990).
- [9] D'Andrea A., Del Sole R. Solid State Commun. **74**, 10, 1121 (1990).
- [10] Elcomoss S.G., Biellmann J. Phys. Rev. **B 29**, 8, 4697 (1984).