

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ЭКСИТОННЫХ СПЕКТРАХ ТОНКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ CdS, CdSe

Г.В.Михайлов, А.Г.Панфилов, Б.С.Разбирин

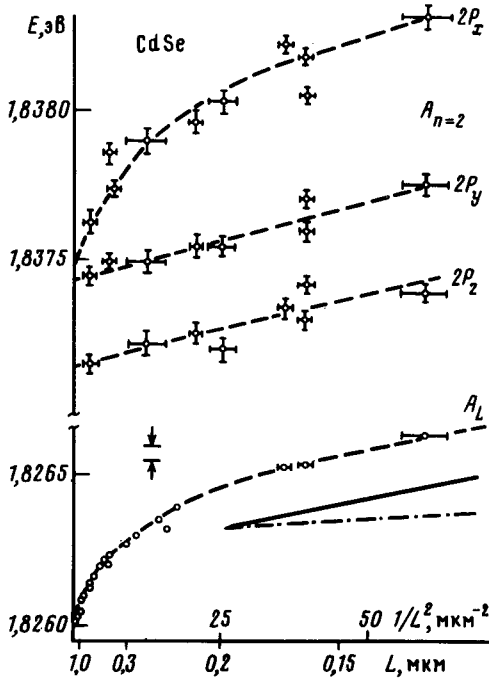
Обнаружены новые проявления размерных эффектов в экситонных спектрах тонких пластинок гексагональных кристаллов сульфида и селенида кадмия.

Проблема размерного квантования электронных состояний в последние годы привлекает внимание широкого круга исследователей. Особенно интенсивно в настоящее время изучаются планарные системы с характерными размерами 100 Å и менее. В то же время высокое кристаллографическое совершенство гексагональных кристаллов группы $A^{II}B^{VI}$ ¹⁾ и чрезвычайная узость линий запрещенных экситонных переходов позволяет надеяться на получение новой информации о размерных эффектах в другом предельном случае — для толщин порядка тысячи постоянных решетки.

На рисунке представлены полученные нами зависимости от толщины кристалла энергетических положений линий экситонного поглощения $A, n = 1, A, n = 2$ в кристалле селенида кадмия при $T = 1,6$ К. Обращает на себя внимание ряд характерных особенностей в поведении кривых на рисунке. В общих чертах эти особенности сводятся к расщеплению возбужденного состояния экситона $A, n = 2P_{xy}$ и смещению всей экситонной структуры в сторону высоких энергий с уменьшением толщины образца. Подобные, но менее отчетливые сдвиг и расщепление наблюдались нами и в сульфиде кадмия. О наличии коротковолнового смещения основного экситонного резонанса в тонких кристаллах $A^{II}B^{VI}$ сообщалось в ^{1, 2}, однако этот сдвиг подробно не анализировался.

¹⁾ При выращивании из газовой фазы получают очень тонкие монокристаллические пластинки с малым содержанием дефектов решетки.

Рассмотрим сначала эффект расщепления линии возбужденного состояния экситона A , $n = 2P_{xy}$. Насколько нам известно, такое расщепление с уменьшением толщины кристалла ранее не наблюдалось экспериментально, нет и теоретического анализа. В то же время эффект можно качественно понять, воспользовавшись весьма наглядными атомарными аналогиями.



Зависимость положения экситонных линий в CdSe от толщины кристалла. $T = 1,6 \text{ К}$, $E \parallel c$

Не выходя за рамки водородоподобной модели экситона, можно говорить о виде распределения электронной плотности (электронной волновой функции) вблизи "ядра" экситона-дырки. В такой модели S -состояниям отвечают шарообразные распределения, а P -состояния представляют собой вытянутые "гантели". Состоянию $2P_z$ соответствует при этом "гантель", вытянутая вдоль кристаллической оси c ($c \parallel z$), лежащей в плоскости кристалла. Если ось X перпендикулярна к плоскости кристаллической пластинки, то состояния $2P_z$ и $2P_y$ одинаково чувствуют влияние стенок кристалла. При этом в исследуемом интервале толщин такое влияние практически отсутствует. Третье же состояние — $2P_x$, обладая наибольшим размером в направлении, ортогональном к плоскости образца, гораздо больше "сжимается" стенками монокристалла. Это и приводит к тому, что состояние $2P_x$ поднимается вверх по энергиям относительно двух других. Следовательно можно говорить о расщеплении состояния $2P_{xy}$ (вырожденного в объемных образцах) вследствие нарушения эквивалентности направлений, ортогональных к оптической оси кристалла.

В пользу предложенной интерпретации свидетельствуют также магнитооптические эксперименты, выполненные на селениде кадмия. Характер поведения одних и тех же компонент линии $n = 2$ в магнитном поле $B \perp c$ при двух разных его ориентациях — перпендикулярно и параллельно поверхности кристалла — подтверждает вывод о том, что расщепление состояния A , $n = 2P_{xy}$ обусловлено снятием ориентационного вырождения за счет возмущающего влияния границ кристалла, то есть квантоворазмерным эффектом. В то же время, дополнительный анализ позволяет отвергнуть альтернативное объяснение наблюдаемого расщепления — за счет приповерхностного электрического поля.

Обратимся теперь к анализу толщинного сдвига экситонного спектра (см. рисунок). То, что основное и возбужденные экситонные состояния в интервале толщин $0,25 \div 0,1$ мкм ведут себя почти одинаково, как если бы не была существенна их энергия связи, является весьма удивительным фактом. Получается, что поведение этих состояний можно описать, пренебрегая кулоновской связью носителей, т. е. вводя линейный с $1/L^2$ сдвиг края собственного поглощения (увеличение E_g), как это делается, например, в ³. На вставке рисунка этот сдвиг (сплошная линия) сопоставляется с рассчитанным для случая квантования экситона как целого (⁴, штрих-пунктир). Как видно, наблюдаемый сдвиг значительно больше расчетного и его нельзя объяснить в рамках существующих представлений о размерном квантовании экситонных состояний ²).

Итак, мы приходим к предположению об изменении ширины запрещенной зоны с уменьшением толщины образца. Анализ показывает, что обсуждаемый коротковолновый сдвиг нельзя объяснить тривиально наличием приповерхностных электрических полей или изгибными и прочими неоднородными деформациями. В то же время все основные черты явления можно было бы объяснить непротиворечивым образом, предположив, что в тонком кристалле, толщиной порядка тысячи постоянных решетки, происходит небольшое, слабо неоднородное по толщине ³) (за исключением двух — трех атомарных плоскостей вблизи поверхностей) изменение постоянной кристаллической решетки ($\Delta a/a \sim 10^{-4}$) в поперечном к поверхности направлении. Это привело бы к изменению ширины запрещенной зоны и, как следствие, сдвигу экситонного спектра. Из-за малости эффекта подтвердить это предположение рентгеноструктурными исследованиями представляется крайне сложным. Механизм такого сдвига может быть связан с размерными эффектами в фононной подсистеме тонкого кристалла. Однако в любом случае налицо новое проявление размерных эффектов — либо в электронной подсистеме, либо в решеточной.

Остается пока неясной причина более быстрого сдвига линии A_L на начальном участке ($\approx 1 \div 0,3$ мкм) зависимости ее положения от толщины кристалла (рисунок). Возможно, этот сдвиг связан с влиянием толщины образца на обменное дальное действие, приводящее к продольно-поперечному расщеплению и определяющее энергетическое положение A_L .

Авторы благодарят И.Н.Уральцева, Е.Л.Ивченко, Ал.Л.Эфроса, В.А.Киселева за многочисленные и полезные обсуждения, Г.О.Мюллера и П.Флегеля (ЦИЭФ, ГДР) за предоставленные образцов высокого качества.

Литература

1. Kiselev V.A., Uraltsev I.N., Makarenko I.V. Sol. St. Comm., 1985, 53, 591.
2. Страшников М.И., Резниченко В.Я., Черный В.В., УкрФЖ, 1987, 32, 187.
3. Сандомирский В.Б. ЖЭТФ, 1962, 43, 2309.
4. Екимов А.И., Онущенко А.А., Плюхин А.Г., Эфрос Ал.Л. ЖЭТФ, 1985, 88, 1490.
5. Shi-wei Gu, Meng-yan Shen. Phys. Rev. B, 1987, 35, 9817.

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
21 января 1988 г.

²) Примечательно, что наблюдаемый нами сдвиг совпадает с рассчитанным в работах ^{3, 5} сдвигом спектра, где фактически рассматривается квантование носителей в пренебрежении экситонным эффектом.
³) Вывод о такой слабой неоднородности следует из малого уширения экситонных линий в тонком кристалле, в несколько раз меньшего, чем их сдвиг.