

ПОВЕРХНЕВА РЕКОМБІНАЦІЯ ЦИРКУЛЯРНИХ ЕКСИТОНІВ У ГІРОТРОПНИХ КРИСТАЛАХ І НАНОСТРУКТУРАХ

Ярослав ДОВГИЙ

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія 8, Львів 79005
e-mail: dovgy@physics.wups.lviv.ua

Редакція отримала статтю 10 квітня 2010 р.

Досліджено рівень циркулярної поляризації смуг люмінесценції в гіротропних кристалах натрійуранілацетату. З'ясовано, що цей параметр менший ніж рівень циркулярного дихроїзму для резонансних смуг. Часткова деполаризація люмінесценції пояснюється на основі механізму рекомбінації циркулярних екситонів на поверхневих дефектах. Показано, що для нанокристалів деполаризація визначається головним чином квантоворозмірними змінами діелектричної функції і не залежить від параметрів шерсткості поверхні.

1. ВСТУП

Дослідження поляризованої люмінесценції дає важливу інформацію щодо типу і структури елементарних збуджень у кристалах.

Гіротропні кристали $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3]$, як і більшість уранілових сполук, люмінесцюють у видимій ділянці спектра. Особливо виразно смуги люмінесценції виявляються при низьких температурах. Тут пропонуються результати низькотемпературних поляризаційних досліджень люмінесценції і поглинання кристалів $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3]$. Раніше в цих кристалах ми виявили та ідентифікували циркулярні екситони, смуги яких у спектрах поглинання характеризуються високим рівнем колового дихроїзму. Це означає, що для кристала певної енантіоморфної форми (наприклад, правоповоротного) в околі екситонних резонансів поглинається лівоповоротна поляризаційна компонента K_L , а інша компонента не поглинається ($K_R=0$), тобто рівень колового дихроїзму $\eta = \frac{K_L - K_R}{K_L + K_R}$ практично дорівнює одиниці (різка циркулярна поляризація).

Відповідні смуги спектра люмінесценції також циркулярно поляризовані, однак з'ясувалося, що рівень поляризації смуг люмінесценції $p = \frac{I_L - I_R}{I_L + I_R}$ нижчий ніж рівень колового дихроїзму.

Факт деполаризації смуг люмінесценції ми пов'язуємо з явищем поверхневої рекомбінації циркулярних екситонів. Це явище поки що мало досліджене. Очевидно, деполаризація залежатиме від параметрів шорсткості поверхні. Показано, що для нанокристалів деполаризація визначатиметься головним чином квантоворозмірними змінами діелектричної функції.

2. ПОЛЯРИЗОВАНІ СПЕКТРИ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІ ГІРОТРОПНИХ КРИСТАЛІВ $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3]$

Монокристали $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3]$ належать до енантіоморфного класу $T=23$. Їх гіротропія зумовлена зниженням локальної симетрії ураніацетатного комплексу $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3]^-$ (рис. 1). Саме з цими комплексами пов'язані центри поглинання і люмінесценції натрійураніацетату.

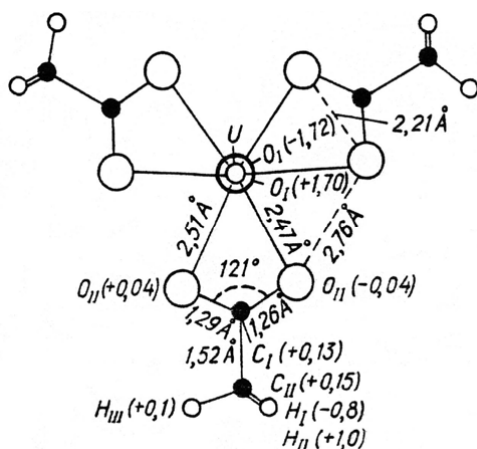


Рис. 1. Будова комплексного йона $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3]^-$ в кристалах натрійураніацетату (проекція на екваторіальну площину).

Локальна симетрія оптично активних центрів описується групою $C_3=3$. На основі теоретико-групового аналізу визначено фактор-групові розщеплення вироджених електронних станів (рис. 2). Величини розщеплень, що вказані на рисунку, були визначені експериментально при $T=4,2$ К.

На рис. 3 показані спектри люмінесценції правоповоротного кристала $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3]$, сфотографовані при двох положеннях колового аналізатора. Як бачимо, довгохвильові смуги кожної групи спектра (головні дублети) циркулярно поляризовані. Рівень поляризації цих смуг виявився високим, однак меншим від одиниці.

При детальніших дослідженнях з використанням спектрального приладу високої дисперсії (ДФС-3) вдалося виявити тонку структуру низькотемпературних спектрів люмінесценції, аналогічну до струк-

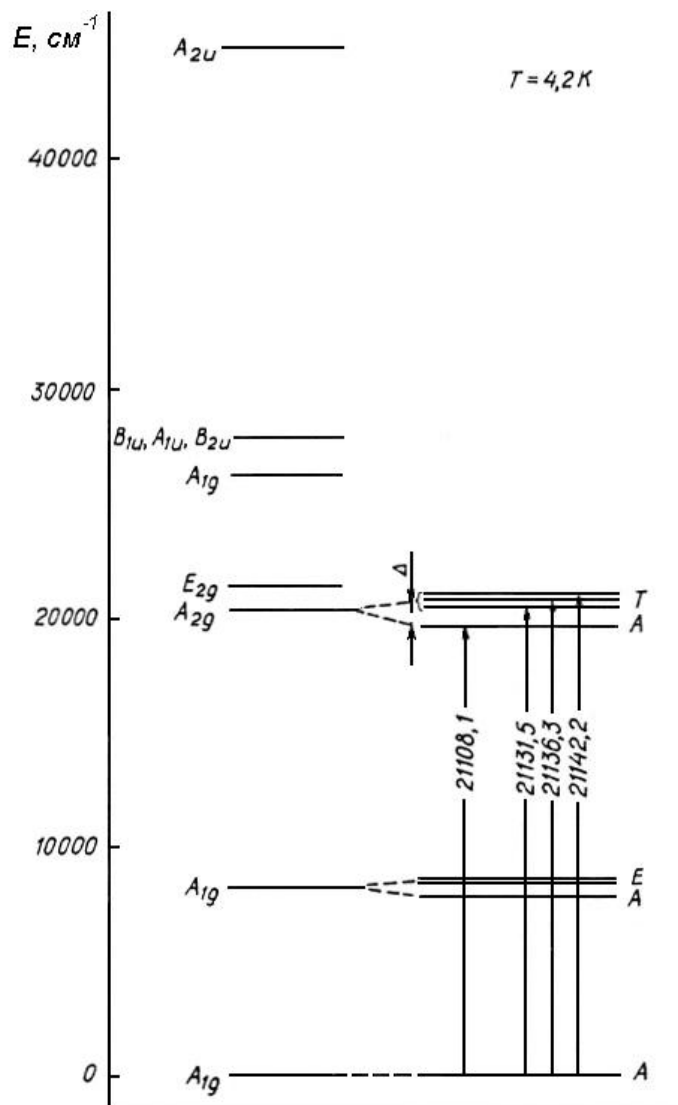


Рис. 2. Схема фактор-групового розщеплення електронних станів в $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3]$.

тури спектрів поглинання. Компоненти поляризованих мультиплетів мають однаковий знак поляризації.

Щоб з'ясувати зв'язок між напрямком поляризації смуг люмінесценції і знаком колового дихроїзму смуг поглинання, ми провели спостереження ($T = 20\text{K}$) спектрів поглинання і люмінесценції одного й

того ж монокристалічного зразка за умов різної орієнтації колових поляризатора та аналізатора відповідно. Для кристалів обох енантіо-морфних форм сильніше випромінюється та циркулярна компонента, що сильніше поглинається. Однак, як уже зазначалося, рівень циркулярної поляризації смуг люмінесценції виявився меншим, ніж відповідних смуг поглинання.

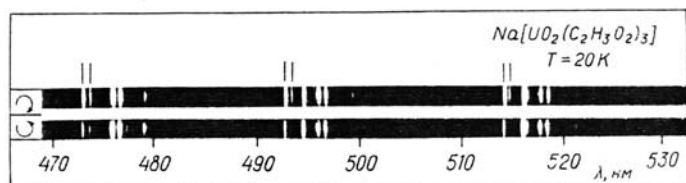


Рис. 3. Циркулярна поляризація головних смуг люмінесценції натрій-уранілацетату ($T = 20\text{ K}$)

3. ВРАХУВАННЯ ВПЛИВУ РЕАБСОРБЦІЇ

Зіставляючи спектри люмінесценції і поглинання $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3]$ (рис. 4), ми виявили дві резонансні смуги ($\nu = 21105\text{ cm}^{-1}$ і 21135 cm^{-1}). Отже, спектри перекриваються в області $\Delta\nu = 30\text{ cm}^{-1}$. З огляду на це, необхідно було враховувати реабсорбцію при аналізі поляризованої люмінесценції. Для області резонансного перекриття, беручи до уваги чинник заселеності рівнів, покажемо, що за час, менший від середнього радіаційного часу життя екситона τ_r , між цими рівнями настає рівноважний енергетичний розподіл.

Величину τ_r можна оцінити за співвідношенням [1]

$$\tau_r = \frac{1}{8\pi^2} \frac{\lambda^2}{c r_0 F} \frac{1}{n [(n^2 + 2)/3]^2}, \quad (1)$$

де r_0 – класичний радіус електрона; λ – довжина хвилі у вакуумі; n – показник заломлення; F – сила осцилятора. Для смуги $\nu = 21135\text{ cm}^{-1}$ ми одержали $F \cong 4,5 \cdot 10^{-7}$ і $\tau_r \cong 2,5$ мс. За такий час між підзонами циркулярного екситона настає термодинамічно рівноважний енергетичний розподіл, і заселеність верхньої енергетичної зони II буде в $\exp(-\Delta E/kT)$ разів меншою ніж заселеність нижньої зони I (рис. 5).

Співвідношення заселеностей станів I і II характеризує (у разі однакових правил відбору для переходів із обох станів) співвідношення інтенсивностей у відповідних смугах випромінювання. Матимуть місце антистоксове випромінювання і реабсорбція в резонансних смугах люмінесценції.

У $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3]$ при $T = 20\text{ K}$

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{1}{\exp(-\Delta E/kT)} \cong 7,4,$$

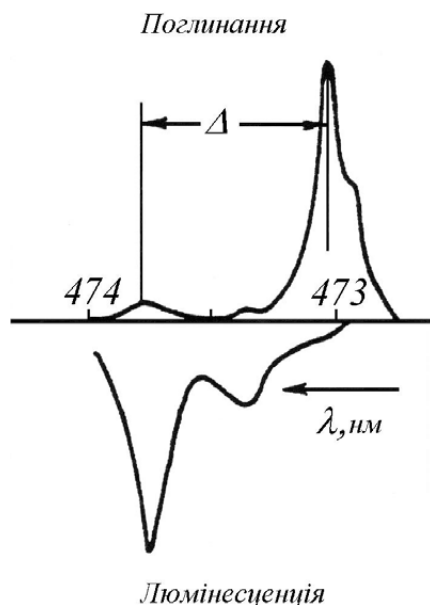


Рис. 4. Резонансні смуги поглинання та люмінесценції в натрійуранілацетаті.

тобто смуга люмінесценції 21105 cm^{-1} в 7,4 рази інтенсивніша за смугу 21135 cm^{-1} . Цю оцінку ми зробили, допускаючи рівність коефіцієнтів поглинання в обох смугах. Насправді ж коефіцієнт поглинання смуги 21135 cm^{-1} майже на 2 порядки більший, ніж для смуги 21105 cm^{-1} . У такому разі отримуємо протилежну картину, коли $I_2 > I_1$. Зокрема, для $K_2 \cong 50 K_1$ маємо $I_2/I_1 \cong 7$.

Перерозподіл інтенсивності між смугами першого поляризаційного дублету, виміряний при двох температурах (20 K і 77 K), підтвердив, що за час, менший від середнього радіаційного часу життя екситона, між нижніми екситонними зонами в натрійуранілацетаті настає рівноважний енергетичний розподіл.

Факт деполаризації смуг люмінесценції ми пов'язуємо з явищем поверхневої рекомбінації циркулярних екситонів.

4. МОДЕЛЬ СТАТИСТИЧНО ШОРСТКОЇ ПОВЕРХНІ КРИСТАЛА

Реально поверхня досліджуваного кристала не є абсолютно гладкою, а шорсткою зі статистичним розподілом виступів та западин (рис. 6). В одновимірному випадку профіль такої поверхні описується функцією

$$F(x) = \delta^2 W(x), \quad (2)$$

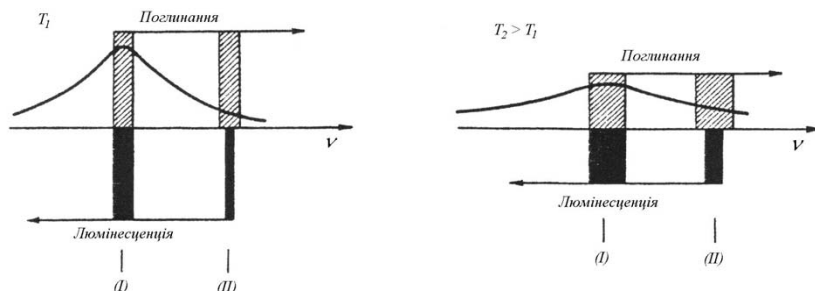


Рис. 5. До пояснення температурного розподілу інтенсивності в поляризованих резонансних дублетах спектра $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3]$

де δ^2 – середній квадрат відхилення від площини; $W(x)$ – кореляційна функція. Остання для гаусівського статистичного розподілу має такий вигляд:

$$W(x) = \exp\left(-\frac{x^2}{\sigma}\right), \quad (3)$$

де σ – поперечна кореляційна довжина. Таким чином, модель статистично шорсткої поверхні кристала описується двома параметрами: σ – параметр поперечної кореляційної довжини та δ – корінь від середньоквадратичного відхилення реальної поверхні від ідеальної площини, якщо $\delta = 0$.

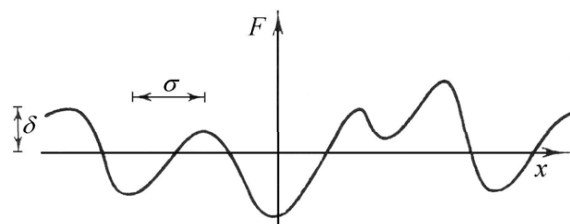


Рис. 6. Модель статистично шорсткої поверхні кристала

Отже, функція профілю поверхні досліджуваного кристала має такий вигляд:

$$F(x) = \delta^2 \exp\left(-\frac{x^2}{\sigma}\right). \quad (4)$$

Параметри δ і σ визначають експериментально – найчастіше підганяючи теоретичні результати до експериментальних даних щодо відбивної здатності досліджуваної поверхні. Опосередковано можна використати й інші експериментальні дані [2]. Важливо зазначити, що

навіть для поверхонь високого класу обробки значення δ і σ перевищують параметри ґратки.

Окрім профільної функції $F(x)$ рельєф поверхні також описують поверхневим структурним фактором. Ця функція задається в оберненому просторі, тобто в просторі хвильового вектора:

$$g(k) = 2\pi \int_0^{\infty} x J_0(kx) W(x) dx, \quad (5)$$

де

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon(\omega) + 1}}, \quad (6)$$

$J_0(kx)$ – функція Бесселя. Функція $g(k)$ – фур'є-образ профільної функції $F(x)$. Вираз (5) отримано для гаусівського розподілу [3].

Для статистично шорсткої поверхні структурний фактор виражається через параметр σ таким чином [4]:

$$g(k) = \pi \sigma^2 \exp\left(-\frac{1}{4} \sigma^2 k^2\right). \quad (7)$$

5. ПОВЕРХНЕВА РЕКОМБІНАЦІЯ ЕКСИТОНІВ

При взаємодії екситонів з неоднорідностями поверхні кристала можуть відбуватися складні процеси залежно від типу екситонів (вільні чи локалізовані, великого чи малого радіуса), характеру неоднорідностей (параметри шорсткості), структури кристала та характеру хімічних зв'язків. Для екситонів великого радіуса домінуватимуть процеси їх розпаду, малого радіуса – згасання хвиль збудження з суттєвим проявом ангармонізму. Ці трансформаційні процеси найвиразніше виявляються якраз при дослідженнях поляризованої люмінесценції.

Можливі два канали прикінцевого прояву перетворень – випромінювальна (r) і безвипромінювальна (s) рекомбінація екситонів. Одним із методів експериментального визначення питомих внесків r - і s -механізмів є дослідження рівня поляризації відповідних смуг екситонної люмінесценції. Згідно з [5], відповідні імовірності P_r і P_s залежать від параметрів шорсткості:

$$\begin{aligned} P_r &\cong \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\delta^2 \omega^5}{c^5} \right) \frac{1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)}} \pi \sigma^2 \exp\left(-\frac{1}{4} \sigma^2 k^2\right) \\ &= \frac{4\pi^2 \omega^5}{3c^5} \delta^2 \sigma^2 \frac{1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)}} \exp\left(-\frac{\sigma^2 \omega^2}{4 c^2} \frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon(\omega) + 1}\right); \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} P_s &\cong \frac{3}{2} \delta^2 \frac{\omega^5}{c^5} \frac{1}{\varepsilon(\omega)} \pi \sigma^2 \exp\left(-\frac{\sigma^2 \omega^2}{4 c^2} \frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon(\omega) + 1}\right) \\ &= \frac{3\pi \omega^5}{2c^5} \delta^2 \sigma^2 \frac{1}{\varepsilon(\omega)} \exp\left(-\frac{\sigma^2 \omega^2}{4 c^2} \frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon(\omega) + 1}\right). \end{aligned} \quad (9)$$

Як бачимо, при взаємодії циркулярних екситонів із поверхнею кристала основним механізмом енергообміну є радіаційний канал рекомбінації. Справді,

$$\begin{aligned} \frac{P_r}{P_s} &= \frac{8\pi}{9} \sqrt{\varepsilon(\omega)} \\ &\cong 2,8 \sqrt{\varepsilon(\omega)}. \end{aligned} \quad (10)$$

Рівень поляризації смуг люмінесценції

$$\begin{aligned} p &= \frac{P_r - P_s}{P_r + P_s} \\ &= \frac{8\pi \sqrt{\varepsilon(\omega)} - 9}{8\pi \sqrt{\varepsilon(\omega)} + 9} \\ &\cong \frac{8\pi n - 9}{8\pi n + 9}, \end{aligned} \quad (11)$$

де n – показник заломлення. В околі резонансу 21135 см^{-1} в натрій-уранілацетаті $n \cong 1,6$, звідки $p \cong 0,634$.

Специфіка циркулярних екситонів в кристалах $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3]$ полягає в тому, що тут елементарні збудження можна класифікувати як екситони малого радіуса. Як відомо [6], для таких систем, де суттєвою є т. зв. зоммерфельдівська кореляція, $P_r > P_s$, що підтверджується експериментально.

Для нанокристалів, коли розмір частинок співмірний з σ та δ , особливості змін ступеня деполаризації залежатимуть не від параметрів шорсткості, а від особливостей змін діелектричної проникності. Адже зі зменшенням розміру системи такі характеристики, як ефективні маси носіїв, діелектрична проникність та ін. стають розмірно залежними.

ЛІТЕРАТУРА

- [1] *Mollenauer L.F., Vieira N.D., Szeto L.* Phys.Rev. 1983. **B27**, № 9. 5332.
- [2] Поверхностные поляритоны. Электромагнитные волны на поверхностях и границах раздела сред. М.: Наука, 1985. 526 с.
- [3] *Kröger E., Kretschmann E.* Phys. Stat. Solidi (b). 1976. **76**. 515.
- [4] *Mills D.L., Maradudin A.A.* Phys.Rev. 1975. **B12**. 2943.
- [5] *Maradudin A.A.* The Design of Randomly Rough Surfaces That Scatter Waves in a Specified Manner, in: Light Scattering and Nanoscale Surface Roughness, Chapter 17, ed. by Alexei A.Maradudin. Springer-Verlag, New York, 2007. 467–488.
- [6] *Саченко А.В., Корбутяк Д.В., Крюченко Ю.В., Купчак І.М.* Укр. фіз. журнал. Огляди. 2006. **3**, №1. 70–89.

**SURFACE RECOMBINATION OF CIRCULAR EXCITONS
IN GIROTROPIC CRYSTALS AND NANOSTRUCTURES***Yaroslav DOVHYJ*

Lviv Ivan Franko National University,
8 Kyrylo and Mefodiy Str., Lviv 79005, Ukraine
e-mail: dovgy@physics.wups.lviv.ua

The degree of circular polarization for the luminescence lines in the gyrotropic sodium uranyl acetate crystals is investigated. It is established that this parameter is smaller than the degree of circular dichroism for resonance lines. Partial depolarization of luminescence is explained on the basis of the recombination mechanism of circular excitons on the surface defects. It is shown that in the case of nanocrystals, depolarization is mainly defined by the quantum-dimensional changes of dielectric function and does not depend on parameters of surface roughness.