

НОВАЯ ФОРМА НЕОДНОРОДНО УШИРЕННЫХ РЕЗОНАНСНЫХ ЛИНИЙ В ПОЛУОГРАНИЧЕННЫХ СРЕДАХ: ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ Sm^{2+} В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$

Н.С.Аверкиев, В.С.Вихнин, Н.С.Соколов, Н.Л.Яковлев

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН

194021, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 20 мая 1992 г.

Рассмотрено неоднородное уширение резонансных линий упругими полями центров дилатации в полуограниченных средах, при распределении упругих дефектов и зондов в узком приповерхностном слое (в тонкой пленке). Теоретически получена новая форма резонансной линии. Теория позволила интерпретировать эксперимент по люминесценции Sm^{2+} в тонких пленках $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$.

Хорошо известно, что при низких температурах неоднородное уширение резонансных линий (как для оптических линий, так и линий магнитных резонансов) главным образом обусловлено взаимодействием локальных центров с электрическими или упругими полями дефектов ^{1,2}. Быстрый рост числа экспериментов по оптическим исследованиям двумерных или квазидвумерных систем поставил задачу о форме резонансных линий в таких ограниченных средах. Следует обратить внимание на два качественных отличия квазидвумерных полупроводниковых и диэлектрических структур от обычных трехмерных объектов. Во-первых, из-за сил изображения качественно меняется вид упругих и электрических полей дефектов. При этом, как будет показано в настоящей статье, возникают новые компоненты упругого поля дефектов. Во-вторых, в ограниченных средах иное пространственное распределение дефектов. В данной работе показано, что эти два обстоятельства приводят к новой форме неоднородного деформационного уширения резонансных линий даже в наиболее простом случае, когда источником механических напряжений являются центры дилатации. Развитая теория согласуется с экспериментальными данными по форме линии низкотемпературной фотолюминесценции центров Sm^{2+} в тонких пленках $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$.

Рассмотрим актуальный случай, когда упругие свойства пленки или двумерного слоя близки к упругим свойствам подложки. Будем предполагать, что существует линейная связь между сдвигом оптической частоты зонда $\Delta\omega$ и компонентами тензора деформации. В ситуации, когда величина $\Delta\omega$ определяется главным образом полносимметричной деформацией (именно это и реализуется в пленках $\text{CaF}_2 : \text{Sm}^{2+}/\text{Si}(111)$) имеем:

$$\Delta\omega = a \operatorname{div} u, \quad (1)$$

где a – константа деформационного потенциала, u – вектор деформации. Вид зависимости $\operatorname{div} u$ от координат дефектов и зондов наряду с функциями распределения дефектов и зондов определяет форму резонансной линии. При этом новая зависимость $\Delta\omega(\mathbf{r})$ в полуограниченном пространстве приводит к новому виду формы линии по сравнению с объемными кристаллами. Как известно, центр дилатации описывается потенциальным полем, причем соответствующая сила равна градиенту от δ -функции. Используя граничные условия при $z=0$,

соответствующие отсутствию напряжений на границе твердое тело - вакуум:
 $\sigma_{xz} = \sigma_{yz} = \sigma_{zz} = 0$, получаем

$$\operatorname{div} u = \frac{\bar{\alpha}}{4\pi(1-\sigma)r^3} \left[1 - \frac{3(z+z_0)^2}{r^2} \right], \quad (2)$$

где $r^2 = x^2 + y^2 + z^2 + (z+z_0)^2$, x, y, z - координаты упругого дефекта, z_0 - координаты зонда, σ - коэффициент Пуассона, $\bar{\alpha}$ - постоянная, определяющая мощность центра дилатации. Предположим, что распределение как центров дилатации, так и зондов равномерно в поверхностном слое (пленке) толщиной L , а в остальной части кристалла (подложке) их нет. Тогда форма неоднородно уширенной центрами дилатации резонансной линии в рамках статистической теории можно представить в виде:

$$J(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \frac{1}{L} \int dz_0 e^{-\frac{N}{L} \iint \iint [1 - \exp(-i\Delta\omega t)] dz dy dz}, \quad (3)$$

где N - число центров дилатации, S - площадь поверхности кристалла или тонкой пленки. Для актуального квазидвумерного случая $NL^2/S \ll 1$ из (4) следует новый тип резонансной линии:

$$J(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} e^{-n_S |\alpha_0 t|^{2/3} - i n_S |\beta_0 t|^{2/3} \operatorname{sign} t} \quad (4)$$

$$\alpha_0 = \bar{\alpha}_1 \left[\frac{2\pi}{3} \int_0^{\infty} dx \left(\frac{1 - \cos x}{x^{5/3}} \right) \right]^{3/2}; \quad \beta_0 = \bar{\alpha}_1 \left[\frac{2\pi}{3} \int_0^{\infty} dx \frac{\sin x}{x^{5/3}} \right]^{3/2}, \quad (5)$$

где $n_S = N/S$, $\alpha_1 = \frac{\bar{\alpha}}{4\pi(1-\sigma)}$. Как видно из (7) и (8) в этом пределе форма линии не зависит от толщины пленки, фурье-образ симметричной части линии убывает как $\exp(-|t|^{2/3})$ - более медленно, чем в случае лоренциана (в последнем случае убывание $\sim \exp(-|t|)$). Это означает, что симметричная часть новой формы линии характеризуется более развитыми крыльями даже по сравнению с лоренцианом (рис.1). Кроме того $J(\omega)$ существенно асимметрична (рис.1), причем асимметрия настолько велика, что сдвиг максимума резонансной линии приблизительно в 2,5 раза превосходит полуширину на полувысоте симметричной части линии. Ширина полученной асимметричной формы линии и сдвиг ее максимума пропорциональны $n_S^{3/2}$. Необходимо отметить, что полученная форма линии не могла быть корректно описана на основе метода моментов (см.(4)). В реальной ситуации возможно существование по крайней мере центров дилатации двух типов, а именно - центров с противоположными знаками мощности $\bar{\alpha}$. Физически это может быть реализовано, когда в полуограниченном кристалле имеются центры, связанные с вакансиями и междоузельными атомами. В результате этого в (4) надо заменить $n_S \alpha_0^{2/3} \rightarrow n_{S,1} \alpha_{0,1}^{2/3} + n_{S,2} \alpha_{0,2}^{2/3}$, $n_S \beta_0^{2/3} \rightarrow n_{S,1} \beta_{0,1}^{2/3} + n_{S,2} \beta_{0,2}^{2/3}$. Понятно, что в этом случае возможна взаимная компенсация их вкладов в асимметричную часть $J(\omega)$. Тогда в экспериментальной ситуации может реализоваться форма линии, соответствующая симметричной части $J(\omega)$ в (4).

В противоположном предельном случае при $NL^2/S \gg 1$ как следует из (3) исследуемая форма линии также асимметрична, и может быть представлена в

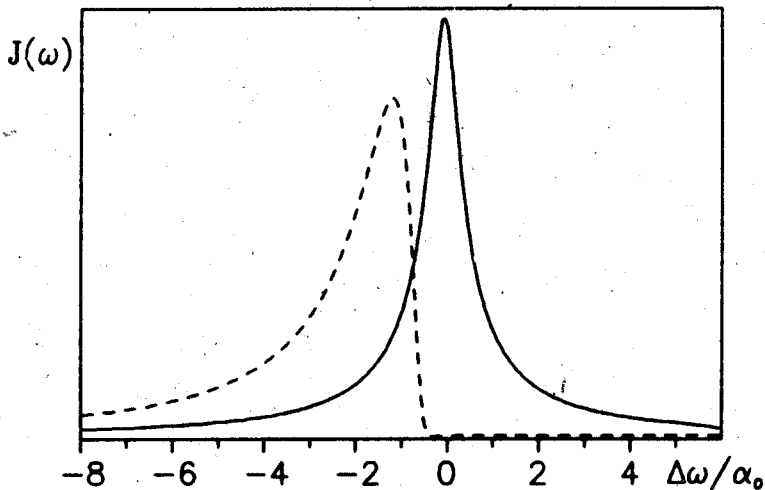


Рис.1. Форма неоднородно уширенной резонансной линии при уширении центрами дилатации в узком поверхностном слое ($NL^2/S \ll 1$). Сплошная кривая – при взаимной компенсации асимметрии центрами дилатации разных знаков ($\beta_0 = 0$). Штриховая кривая – уширение центрами дилатации одного знака ($\beta_0 = 2, 29\alpha_0$)

виде разложения в ряд по моментам. В то время как первый момент оказывается равным нулю, при достаточно большом значении параметра NL^2/S симметричная часть формы линии приближается к $\sim \alpha^{-5/6} L^{-1} \gamma(5/6, \alpha L^3)$, где $\alpha = 8(\hbar\omega)^2 \pi^{-2} a^{-2} n_s^{-1}$, $\gamma(n, m)$ – неполная гамма-функция, причем ширина симметричной части линии $\omega_{1/2}$ превосходит эффекты асимметрии и $\omega_{1/2} \sim a n_s^{1/2} L^{-3/2}$.

Проанализируем теперь экспериментальные результаты по исследованию формы линии фотолуминесценции Sm^{2+} в тонких пленках CaF_2 на подложке $\text{Si}(111)$. Отметим, что величины упругих постоянных CaF_2 и Si весьма близки, и по технологическим соображениям можно считать, что как центры дилатации так и зонды (Sm^{2+}) распределены в поверхностном слое кристалла с упругими свойствами CaF_2 , а толщина этого слоя равна толщине пленки L . Рассматриваемый здесь тип зонда представляется весьма благоприятным для изучения неоднородного уширения упругими полями вблизи поверхности, где $\text{div} u \neq 0$.

Ионы двухвалентного самария в кристалле CaF_2 замещают ионы Ca^{2+} . При их оптическом возбуждении при гелиевых температурах наблюдается узкая бесфононная линия излучения ($\lambda_0 = 708,5 \text{ нм}$ в ненапряженных кристаллах флюорита) и широкое вибронное крыло. Начальное состояние для этого излучательного перехода имеет симметрию $\Gamma_1^- 4$, а конечное состояние обладает симметрией Γ_4^+ и его энергия мало изменяется при приложении нагрузки. Тогда изменение энергии оптического перехода $\Gamma_1^- \rightarrow \Gamma_4^+$ за счет упругой деформации описывается выражением (1). Таким образом, изучение формы линии фотолуминесценции Sm^{2+} в пленках CaF_2 представляется наиболее прямым по выявлению эффекта упругих полей центров дилатации. Эксперимент, выполненный аналогично ⁵, показал, что для относительно тонких пленок с

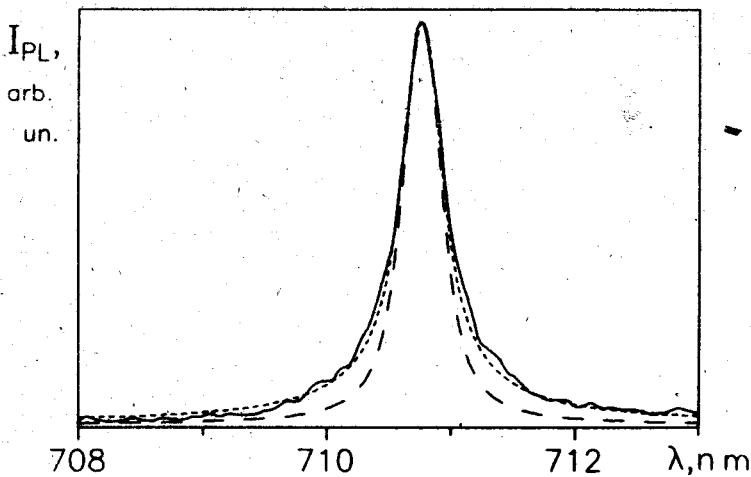


Рис.2. Форма линии люминесценции Sm^{2+} в тонкой пленке $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ толщиной $L = 7$ нм (сплошная кривая), ее аппроксимация на основе рассматриваемой теории (пунктирная кривая) и лоренцов контур той же ширины на половине высоты (штриховая кривая)

$L = 8$ нм в случае достаточно узких линий с шириной $\sim 0,27$ нм (где можно ожидать выполнение $NL^2/S \ll 1$) наблюдается практически симметричная линия с более сильными крыльями по сравнению с лоренцианом (рис.2). Подгонка экспериментальной формы линии с помощью теоретической зависимости (4) при условии компенсации эффекта асимметрии показала хорошее согласие теории и эксперимента. При этом из величины наблюдаемой ширины линии с использованием соответствующих значений деформационного потенциала⁶ и упругих постоянных находим из (4), что $\tilde{\alpha}n^{3/2} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ ($\text{см}^3/2$). Если центр дилатации создает смещение $\delta x \simeq 0,1 \text{ \AA}$, то концентрация центров дилатации $n = 4,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Такая величина представляется разумной и обеспечивает условия $\frac{NL^2}{S} = nL^3 \ll 1$ при $L = 8$ нм. При увеличении толщины пленки увеличивается и ширина линии фотолюминесценции, что в соответствии с развитой теорией означает увеличение N и следует ожидать симметричную форму линии с крыльями более слабыми, чем лоренциан. Именно такое поведение формы линии и наблюдается экспериментально.

В заключение отметим, что аналогичное рассмотрение неоднородного уширения для точечных заряженных дефектов и упругих полей дислокаций находящихся вблизи границы кристалл-вакуум также приводит к отличию соответствующих форм линии от случая объемного образца.

1. P.W.Anderson, and P.R.Weiss, Rev. Mod. Phys. **25**, 269, (1953).
2. A.M.Stoneham, Proc. Phys. Soc. **89**, 909 (1966).
3. А.Б.Ройцин, В.М.Маевский, УФН, **159**, 297 (1989).
4. А.А.Каплянский, А.К.Пржевульский, Оптика и спектроскопия **20**, 1045 (1966).
5. N.S.Sokolov, N.L.Yakovlev, and J.Almeida, Sol. St. Commun. **76**, 883 (1990).
6. И.В.Игнатьев, В.В.Овсянкин, Оптика и спектроскопия **49**, 538 (1980).