

# 玻璃中 CuCl 微晶的尺寸量子化激子

龚永勇 祁长鸿 千福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

## 提 要

通过对尺寸分布非均匀加宽的激子吸收带选择激发的方法, 研究了玻璃中几个 nm 量级的 CuCl 微晶的激子发光光谱。发现尺寸量子化的激子态劈裂形成多个分量。通过对尺寸量子化所产生的球形微晶中激光跃迁能级劈裂的分析, 得到 CuCl 的  $\epsilon_{1,2}$  激子跃迁质量, Luttinger 参数以及  $\alpha$  线性项系数等数据。  
关键词: 量子化激子, CuCl 微晶。

## 一、引 言

半导体中电子激发态(激子态)的量子尺寸效应的光谱研究在薄膜<sup>[1]</sup>, 量子阱<sup>[2]</sup>, 小胶体微晶<sup>[3]</sup>, 固体介质中的微晶<sup>[4]</sup>, 以及用气相蒸发法(gasevaporation method)制备的微晶<sup>[5]</sup>等方面都已有报道。尤以 GaAs 量子阱中的激子研究最为细致, 发现了不少电子激发态劈裂的精细结构<sup>[2]</sup>。但这种激子的电子空穴库仑作用能要比电子-空穴束缚能小很多, 因此, 通常用电子-空穴束缚图象。而对于具有较大有效里德堡常数的激子量子尺寸效应了解得不多, 在这种情况下, 使用的是激子束缚图象(激子跃迁量子化图象)<sup>[6,7]</sup>。最近 Ekimov 等<sup>[8]</sup>人对透明硅酸盐玻璃中的 CuCl 微晶进行了光谱研究, 用激子束缚图象解释了自由激子带的吸收和发光光谱的能量位置及其形状。但他们没有获得关于尺寸量子化激子态劈裂的信息。

本文通过对尺寸分布非均匀加宽的  $\epsilon_3$  和  $\epsilon_{1,2}$  激子吸收谱带进行选择激发, 研究了硅酸盐玻璃中 CuCl 微晶的尺寸量子化激子的激发光谱和发光光谱。虽然 Itoh 等<sup>[9]</sup>人在 NaCl 中的 CuCl 微晶有类似的发现, 但本文是首次发现玻璃中的球形 CuCl 微晶与激子束缚相关的能量移动和激子态的劈裂现象。

## 二、实 验

玻璃的主要成分为  $60.11\text{SiO}_2 \cdot 6.38\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 22.85\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10.66\text{Na}_2\text{O}$  (重量百分比), 并少量掺杂了 CuO 和 NaCl。在刚玉坩埚中,  $1300 \sim 1400^\circ\text{C}$  温度下熔炼 2~3 小时, 出炉后在  $560^\circ\text{C}$  温度保温 2 小时后, 制得无色透明玻璃。样品的两个大面抛光, 吸收光谱和发光光谱的样品尺寸分别为  $2 \times 2 \times 0.05\text{cm}^3$  和  $2 \times 2 \times 0.5\text{cm}^3$ 。

室温吸收光谱是用 Perkin-Elmer 的 Lambda-9 型 UV/VIS/NIR 光谱仪测出的。低

温\*吸收、激发和发光光谱都是用 Hitachi 650-60 型荧光光谱仪测出的, 激发和发光光谱都由 650-60 型光谱仪自动校正过的, 而低温吸收光谱用普通白炽灯作光源, 标准钨带灯校正过的。

### 三、结果与讨论

图 1 给出室温(曲线 1)和 10 K(曲线 2)下硅酸盐玻璃中 CuCl 微晶的激子透过曲线。由于玻璃中 CuCl 含量较高, 低温透过曲线只能测出其波长为 379 nm (3.27 eV) 的一个吸收峰, 它对应于  $z_3$  激子, 由于激子的尺寸量子化效应, 其值比晶体的  $z_3$  激子吸收波长 387.5 nm (3.201 eV) 小 8.5 nm。在室温下该玻璃中 CuCl 的激子吸收峰就不明显了。

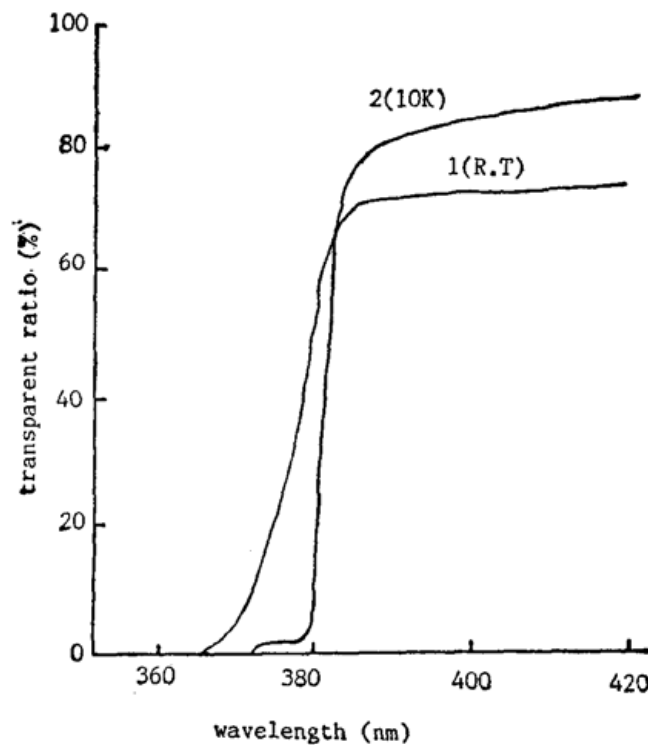


Fig. 1 Exciton transparent ratio of CuCl microcrystals in silica glass

用紫外光选择激发的发光光谱如图 2 所示, 其发光峰值约为 380 nm (3.26 eV) 附近, 它与  $z_3$  激子吸收相对应的共振激子发光, 而且发光峰随着激发波长的变化而移动。当激发波长向发光峰值靠近时, 发光峰值也向长波方向移动。这就说明玻璃中存在不同尺寸大小的 CuCl 微晶。根据量子尺寸效应, 不同尺寸的微晶具有不同的发光峰值, 而且各自的有效激发谱带也不尽相同, 因此选择激发的结果必然产生发光值峰的变化。从图 2 还可看出, 发光峰的运动不都是朝一个方向的, 这就可认为有效激发的波长不止一个。

不同发射波长( $\lambda_{em}$ )的激发光谱图如图 3 所示, 玻璃中的 CuCl 微晶具有多个激发峰值, 当  $\lambda_{em}$  小于 CuCl 晶体的  $1s z_3$  激子波长(387.5 nm)时, 存在着 *C*、*D*、*E*、*F* 和 *G* 五个激发峰。当  $\lambda_{em}$  增大时, 这些峰都向长波方向移动, 并且各峰之间的间隔都在变小。当  $\lambda_{em}$  大于 CuCl 晶体  $z_3$  激子波长时, 出现了不同种类的  $\alpha$ 、 $\beta$  峰。

\* 用 Air-Products 公司的闭路循环致冷器获得低温(10 K~300 K)。

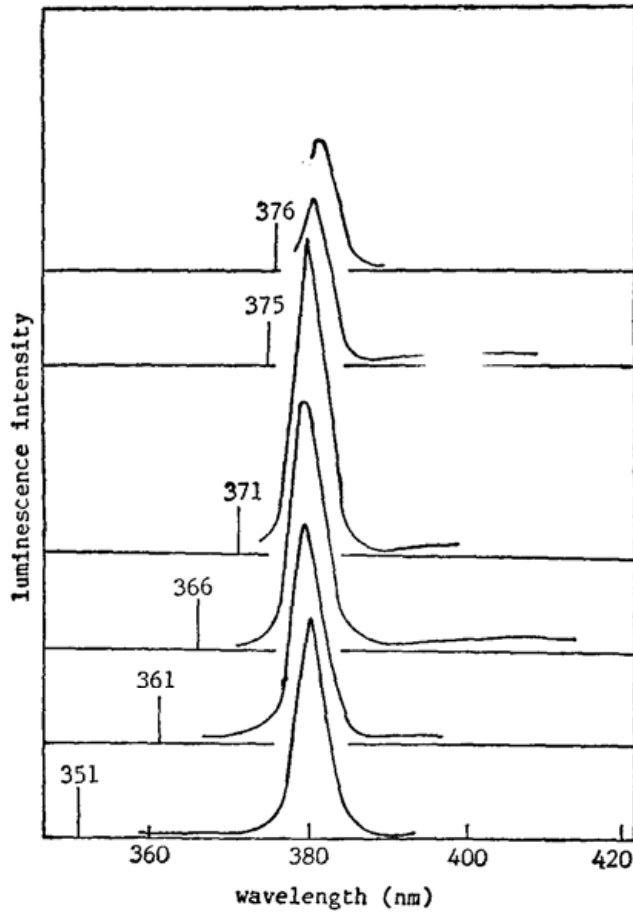


Fig. 2 Exciton luminescence spectra of CuCl microcrystals in glass at 10 K under different excitation wavelengths (The excitation wavelengths are indicated by vertical arrows on the left-hand side of the spectra)

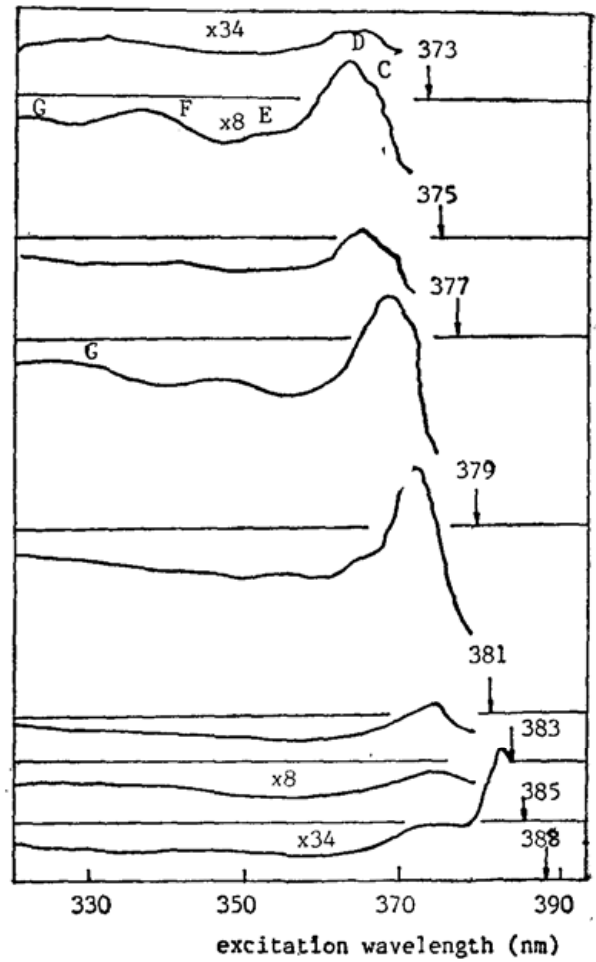


Fig. 3 Excitation spectra (10 K) of CuCl microcrystals in glass for different emission wavelength ( $\lambda_{em}$ ) which are indicated by vertical arrows on the right-hand side of the spectra)

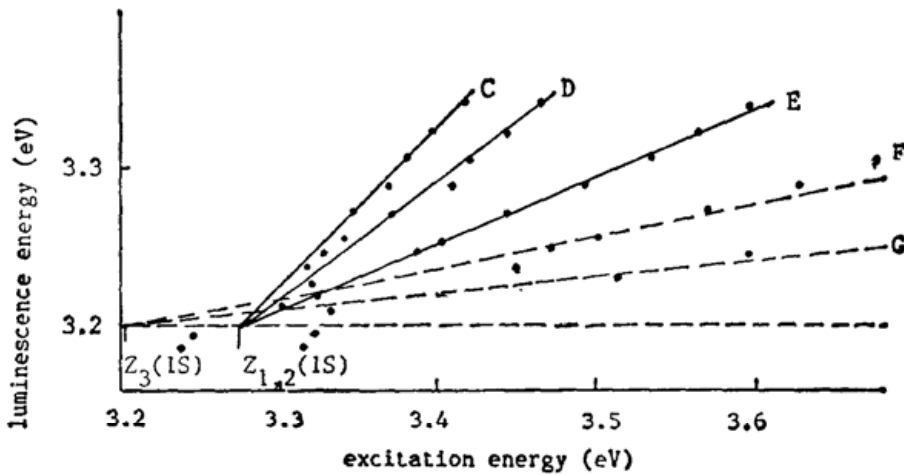


Fig. 4 Energy relations between the observed exciton luminescence and the peaks in the excitation spectra of Fig. 3 for CuCl microcrystals in glass

图 4 中平行于横坐标的虚线是 10 K 下 CuCl 晶体的  $1s z_3$  激子发光能量, 垂直短线是晶体中 CuCl 的  $z_3$  和  $z_{1,2}$  激子  $1s$  态能量, 水平虚线以下如  $\alpha$  和  $\beta$  两个峰值能量, 它们距监测发光能量的位移分别是常数 (52 meV 和 128 meV)。如文献 [9] 指出, 它们分别是与 2LO 声子发射以及包括从  $\Gamma_8$  价带到  $\Gamma_7$  价带的空穴转换在内的 2LO 声子发射相关的尺寸量子化  $z_3$  激子发光 (LO(r) 声子的能量为 26 meV, 自旋轨道劈裂能  $\Delta=70$  meV)。

因 CuCl 的有效里德堡常数  $Rud^*$  比 II-VI 族或 III-V 族直接间隙半导体中的有效里德堡常数  $Ryd^*$  大很多, 所以, CuCl 有效玻尔半径  $a_{ex}$  就变得非常小, 故可有效地使用激子束缚图象。CuCl 中激子束缚能为 200 meV, 它比自旋-轨道劈裂能 ( $\Delta=70$  meV) 大, 从而描述低动量激子跃迁的哈密顿与  $\Delta$  的值相当 (其中激子动能比它的束缚能小很多); 又由于 CuCl 中缺乏反演对称性, 从而产生了  $K$  线性项和  $\Gamma_7$  价带的重空穴和轻空穴, 所以  $z_{1,2}$  激子态是各向异性的多分量态。

根据  $\hat{H}$  的张量表示式, 得到用 Luttinger 常数  $r_1$  和  $r^{[10]}$  描述的球形近似能带的激子基态色散公式:

$$\left. \begin{aligned} E_h^\pm &= \frac{(r_1 - 2r)P^2}{2m_0} \pm \sqrt{\frac{3}{2}} K_1^{\text{ex}} P, \\ E_l &= \frac{(r_1 + 2r)P^2}{2m_0}, \\ E_s &= \frac{P^2}{2M_s} - \Delta_0. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

能量零点定在与  $\Gamma_8$  相关的激子基态位置上,  $E_h^\pm$ 、 $E_l$  和  $E_s$  分别为与  $\Gamma_8$  相关的重空穴和轻空穴激子能量。以及与  $\Gamma_7$  相关的  $z_3$  激子能量。这里用了近似  $rP^2/m_0 \ll \Delta$ , 并忽略了  $P^4$  项。 $r_1$ ,  $r$  与  $\Gamma_8$  重空穴和轻空穴的激子跃迁质量关系为:

$$\left. \begin{aligned} M_h &= \frac{m_0}{(r_1 + 2r)}, \\ M_l &= \frac{m_0}{(r_1 + 2r)}. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

假设势垒无穷高, 那么势阱壁上激子的波函数为零。由哈密顿球对称解的普遍形式得到球对称势阱中激子的波函数, 此哈密顿球形对称解可按总动量值  $F=1/2, 3/2, \dots$  (它们都是好量子数) 分类, 给定  $F$  值的态, 对于矢量  $F$  的动量矩  $M$  的投影是  $(2F+1)$  重简并的。给定  $F$  和  $M$  的球对称态的波函数为<sup>[11]</sup>:

$$\psi = (2F+1)^{1/2} \sum_l (-1)^{l-\frac{1}{2}+M} R_{F,l}(r) \sum_{m,\mu} \begin{pmatrix} l, & 3/2, & -F \\ m, & \mu, & M \end{pmatrix} Y_{l,m}(\theta, \psi) \chi_\mu, \quad (3)$$

式中  $Y_{l,m}(\theta, \psi)$  是球谐函数,  $l$  和  $m$  是轨道角动量和它的投影,  $\mu$  和  $\chi_\mu$  是算符  $J_2$  的本征值和本征矢量,  $\begin{pmatrix} a, & b, & c \\ d, & e, & f \end{pmatrix}$  是  $3j$  Wigner 符号;  $M=m+\mu$ ,  $\mu=\pm 1/2, \pm 3/2$ , 在偶数 (相对于坐标原点) 解的情况下, 给定  $F$  和  $M$  的波函数包括两项 (一项  $l=F+1/2$ , 另一项  $l=F-3/2$ ), 用  $R_{3/2,l}$  的方程组, 可证明球对称阱的偶数态径向波函数形式为:

$$\left. \begin{aligned} R_{F, F+\frac{1}{2}} &= A j_{F+\frac{1}{2}}(K, r) + B j_{F+\frac{1}{2}}(K r \beta^{1/2}), \\ R_{F, F-\frac{3}{2}} &= A' j_{F-\frac{3}{2}}(K, r) + B' j_{F-\frac{3}{2}}(K r \beta^{1/2}), \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

式中  $j_l$  是修正贝塞耳函数, 而且

$$\left. \begin{aligned} A' &= A \tan(\alpha_F/2), \\ B' &= -B \operatorname{ctg}(\alpha_F/2), \\ \cos \alpha_F &= \frac{2F-3}{4F'} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

$\beta$  是轻粒子和重粒子的质量比,  $\beta = (r_1 - 2r)/(r_1 + 2r)$ 。由于半径为  $a$  的球形边界上激子波函数为零, 故得出方程组:

$$\left. \begin{aligned} R_{F, F+\frac{1}{2}}(a) &= A j_{F+\frac{1}{2}}(K_{F, n} a) + B j_{F+\frac{1}{2}}(K_{F, n} a \beta^{1/2}) = 0, \\ R_{F, F-\frac{3}{2}}(a) &= A \tan \frac{\alpha_F}{2} j_{F-\frac{3}{2}}(K_{F, n} a) - B \operatorname{ctg} \frac{\alpha_F}{2} j_{F-\frac{3}{2}}(K_{F, n} a \beta^{1/2}) = 0. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

当

$$j_{F+\frac{1}{2}}(K_{F, n} a) j_{F-\frac{3}{2}}(K_{F, n} a \beta^{1/2}) + \frac{6F-3}{2F+3} j_{F-\frac{3}{2}}(K_{F, n} a) j_{F+\frac{3}{2}}(K_{F, n} a \beta^{1/2}) = 0 \quad (7)$$

时, 方程组有解。解(7)式并用  $E$  和  $K$  之间的关系, 得出能量表达式:

$$\begin{aligned} E_{\hbar}^{\pm}(F, n) &= \frac{r_1 - 2r}{2m_0} \hbar^2 K_{F, n}^2 \pm \sqrt{\frac{3}{2}} \hbar K_1^{\text{ex}} K_{F, n}, \\ E_l(F, n) &= \frac{r_1 + 2r}{2m_0} \hbar^2 K_{F, n}^2 \end{aligned} \quad (8)$$

式中  $n$  为给定  $F$  的情况下, 方程(7)的根序数,  $K_{F, n}$  可表示为  $\varphi_n^F/a$ , 它是一组随  $\beta$  变化的数列。

对 CuCl 微晶而言,  $F=3/2$ , 故和  $\Gamma_8$  亚价带相联系的  $z_{1,2}$  激子发光能量与半径  $a$  的关系为:

$$\hbar\omega_{\hbar}^{\pm} = E_g + \Delta - E_{\text{ex}} + \hbar^2 \frac{r_1 - 2r}{2m_0 a^2} (\varphi^{3/2})^2 \pm \sqrt{\frac{3}{2}} \hbar K_1^{\text{ex}} \varphi_1^{3/2}/a, \quad (9)$$

$$\hbar\omega_l = E_g + \Delta - E_{\text{ex}} + \hbar^2 \frac{r_1 + 2r}{2m_0 a^2} (\varphi_1^{3/2})^2, \quad (10)$$

式中  $\varphi_1^{3/2}$  为  $F=3/2$  时方程(9)的解。

同理可得到与  $\Gamma_7$  亚价带相关的  $z_3$  激子发光能量与  $a$  的关系为:

$$\hbar\omega_s = E_g - E_{\text{ex}} + \frac{\hbar^2 \sigma^2}{2M_s a^2}, \quad (11)$$

式中  $E_g$  为带宽,  $E_{\text{ex}}$  为激子束缚能。已知  $z_3$  激子的跃迁质量为  $1.9 m_0$ , 即  $M_s = 1.9 m_0$  用(11)式可得到玻璃中 CuCl 微晶的最小半径  $a \sim 1.2 \text{ nm}$ , 它比 CuCl 晶体中的激子玻耳半径  $0.68 \text{ nm}$  大。

将(11)式代入(9), (10)式就得到激子发光能量与其激发光谱峰值能量的关系。由图4的一些实验点和理论算出的  $O$ 、 $D$ 、 $E$  三条线看出, 它们都收敛于晶体 CuCl  $z_{1,2}$  激子的  $1s$  态能量, 即得到 CuCl 微晶中激子在量子尺寸效应下出现了  $z_{1,2}$  激子的  $1s$  态的能级劈裂现象。理论和实验都表明: 所有劈裂开的能级都大致与  $1/a^2$  成正比, 只是  $O$ 、 $D$  还有一个线性项小量。而与  $z_3$  激子对应的  $\hbar\omega_s$  也与  $1/a^2$  成正比, 所以在图4中看到近似几条直接。

由(9)、(10)和(11)式消去半径  $a$ , 并与实验所得曲线比较, 可求出各个参数列于表1。表1中圆括号里的数值是 Itoh<sup>[9]</sup>等人得到的 NaCl 中 CuCl 扁平形微晶的值, 而方括号里的值是 Ekimov<sup>[8]</sup>等人由玻璃中球形 CuCl 微晶的激子吸收光谱中得到的值。

Table 1 Luttinger parameters,  $K$ -linear terms and exciton  
translational mass for  $\varepsilon_3, \varepsilon_{1,2}$  excitons

parameters	$Z_{1,2}$			$Z_3$		
	$r_1$	$r$	$hk_1^{\text{ex}}(10^{-10} \text{ eV cm})$	$M_h(m_0)$	$M_l(m_0)$	$M_s(m_0)$
this paper	0.41	0.07	5.3	3.7	1.8	1.9
itoh <sup>[9]</sup>	0.89	0.18	8.2	1.9	0.8	2.3
ekimer <sup>[8]</sup>	0.53	0.07		2.6	1.5	1.9

从表 1 中数据对比看出, 所得到的参数与 Ekimov 等人<sup>[8]</sup>的结果相近, 但由于他们用的是激子吸收谱, 没有发现  $\varepsilon_{1,2}$  的能级的劈裂现象, 且用  $r_1 = M_s^{-1} m_0$  确定  $r_1$  参数; 从本文的结果看来关系不一定成立, Itoh 等人<sup>[9]</sup>也没用此关系。本文结果与文献<sup>[9]</sup>中参数之间的差异正反映了用三维与一维束缚激子的不同, 此外固体介质的不同也会造成一些差异。

#### 四、结 论

首次发现了玻璃中 CuCl 微晶的激子态劈裂现象, 就此了解到更多关于那些具有较大有效里德堡常数的激子的量子尺寸效应, 特别是关于 CuCl 激子  $\varepsilon_{1,2}$  的能态劈裂现象。

从理论上讲, 对于一些小到可与激子玻尔半径相比的微晶来讲, 还可用激子束缚图象对其中的激子跃迁运动进行分析, 并获得了几个重要的参数, 这就进一步证明了三维激子紧束图象理论有较宽的适用范围, 这对其它物质的激子量子尺寸效应的理论分析具有重要的意义。

对茅森同志在制备样品中的帮助表示感谢。

#### 参 考 文 献

- [1] T. Gato, J. Maeda; *J. Phys. Soc. Japan*, 1987, **56**, No. 10 (Oct), 3710.
- [2] R. Dirgle; *Proc. 13th International Conference Physics Semiconductor Rome.*, (North-Holland, Amsterdam, 1976), 965.
- [3] C. J. Sondroff *et al.*; *Phys. Rev. (B)*, 1986, **33**, No. 8 (Apr), 5953.
- [4] J. Warnock, D. D. Awehalom; *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **48**, No. 6 (Feb), 425.
- [5] S. Hayashi, K. Yamamoto; *J. Phys. Soc. Japan*, 1987, **56**, No. 6 (Jun), 2229.
- [6] Al. L. Efoos, A. L. Efras; *Soviet Phys.-Semicond.*, 1982, **16**, No. 6 (Jun), 772.
- [7] V. A. Kiselve *et al.*; *Soviet Phys.-Solid State*, 1977, **19**, No. 5 (May), 1374.
- [8] A. I. Ekimov *et al.*; *Soviet Phys.-JETP*, 1985, **61**, No. 4 (Apr), 891.
- [9] T. Itoh *et al.*; *Phys. State Sol. (b)*, 1986, **146**, No. 2 (Feb), 531.
- [10] J. M. Luttinger; *Phys. Rev.*, 1956, **102**, No. 3 (Mar), 1030.
- [11] B. L. Gel'mont, M. I. Dg'akov; *Fiz. Tekh. Poluprovodn.*, 1971, **5**, No. 8 (Aug), 2191; (*Soviet Phys.-Semicond.*, 1972, **5**, No. 8 (Aug), 1905.)

## Size-quantized exciton in microcrystals of CuCl embedded in glass

GONG YONGYONG, QI CHANGHONG AND GAN FUXI  
(*Shanghai Optics and Fine Mechanics Institute, Academia Sinica*)

(Received 14 May 1989; revised 4 June 1990)

### Abstract

Exciton luminescence spectra in CuCl microcrystals of a few nm in size embedded in glass are studied under selective excitation at the exciton absorption bands homogeneously broadened by the size distribution. The size-quantized exciton states are found to split into various components. From the analysis of the splitting on the basis of size-quantization of the exciton transitional levels in the microcrystals spheres, the  $z_{1,2}$  exciton transitional mass, Luttinger parameters, and  $K$ -linear terms for  $z_{1,2}$  exciton are derived in these compounds.

**Key words:** size-quantized Exciton, CuCl microcrystal.