

12-28-2018

STRONG NEAR-SURFACE LOCALIZATION OF AN EXCITON IN THE ORGANIC - SEMICONDUCTOR STRUCTURE “LANGMUIR FILM – CdS”

K.A. Korolkova

A.V. Sel'kin

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/ferpi>

Recommended Citation

Korolkova, K.A. and Sel'kin, A.V. (2018) "STRONG NEAR-SURFACE LOCALIZATION OF AN EXCITON IN THE ORGANIC - SEMICONDUCTOR STRUCTURE “LANGMUIR FILM – CdS”," *Scientific-technical journal*: Vol. 22 : Iss. 4 , Article 4.
Available at: <https://uzjournals.edu.uz/ferpi/vol22/iss4/4>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in Scientific-technical journal by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact brownman91@mail.ru.

UDC 538.958

1. STRONG NEAR-SURFACE LOCALIZATION OF AN EXCITON IN THE ORGANIC - SEMICONDUCTOR STRUCTURE “LANGMUIR FILM – CdS”

K.A. Korolkova¹, A.V. Sel'kin^{1,2}

¹Physical and Technical Institute named after A.F. Ioffe RAS, St. Petersburg, Russia,

²St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

СИЛЬНАЯ ПРИПОВЕРХНОСТНАЯ ЛОКАЛИЗАЦИЯ ЭКСИТОНА В ОРГАНО-ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ СТРУКТУРЕ ЛЕНГМЮРОВСКАЯ ПЛЕНКА–CdS

ЛЕНГМЮР ПЛЕНКАЛИ ОРГАНО-ЯРИМ ЎТКАЗГИЧ СТРУКТУРАДА ЭКСИТОННИНГ СИРТ ОЛДИ КУЧЛИ ЛОКАЛЛАШУВИ

Abstract. The low temperature ($T=2K$) spectra of specular reflection of light from CdS crystals covered with Langmuir-Blodgett films containing the different number of organic monolayers have been studied. The influence of the film thickness on resonant excitonic spectra was analysed for the case of oblique incidence of light. The effect of a strong near-surface localization of the exciton polarization is found to occur in the vicinity of the frequency $\omega_s \approx 2548.2$ meV, which is indicative of direct impact of the film upon the exciton wave function structure near the interface.

Key words: Resonant reflection spectra, Vannier-Mott exciton, Langmuir-Blodgett film, combined boundary conditions, near-surface localization, evanescent mode.

Аннотация. Исследованы низкотемпературные ($T=2K$) спектры зеркального отражения света от кристаллов CdS с нанесенными на их поверхность органическими пленками Ленгмюра-Блоджетт, содержащими разное количество монослоев органических молекул. Проанализировано влияние толщины пленок на формирование резонансных экситонных спектров при наклонном падении света. Обнаружен эффект сильной приповерхностной локализации экситонной поляризации вблизи частоты $\omega_s \approx 2548.2$ meV, что указывает на непосредственное воздействие пленки на структуру волновой функции экситона в области интерфейса.

Ключевые слова: Резонансные спектры отражения, экситон Ваннье-Мотта, пленка Ленгмюра-Блоджетт, комбинированные граничные условия, приповерхностная локализация, эванесцентная нормальная волна.

Аннотация. Сиртига органик молекулаларнинг турли сондаги моноқатламларидан иборат Ленгмюр-Блоджетт пленкалари қопланган CdS кристалларидан ёруғликнинг паст температурали ($T=2K$) кўзгусимон қайтиш спектрлари тадқиқ қилинган. Ёруғлик бурчак остида тушган ҳолларда резонанс экситон спектрларининг шаклланишига пленкалар қалинлигининг таъсири таҳлил қилинган. Интерфейс соҳасида экситон тўлқин функциясига плнканинг бевосита таъсирини кўрсатувчи $\omega_s \approx 2548.2$ meV частота яқинида экситон қутдланишининг сирт олди кучли локаллашиш эффекти топилган.

Таянч сўзлар: резонанс қайтиш спектрлари, Ваннье-Мотт экситони, Ленгмюр-Блоджетт пленкаси, комбинациялашган чегаравий шартлар, сирт олди локаллашиш, эванесцент нормал тўлқин.

Интерес к разработкам и возможности изготовления опико-электронных приборов на основе органико-полупроводниковых твердотельных структур остается весьма высоким и стабильным на протяжении уже не одного десятилетия [1-3]. С одной стороны, это обусловлено относительно невысокими технологическими усилиями на практическую реализацию соответствующих устройств, с другой стороны, открываются перспективные направления в области чисто научных, фундаментальных исследований. В этой связи, с точки зрения оптической спектроскопии, особый интерес должны представлять исследования, относящиеся к изучению органико-полупроводниковых систем, в которых

одновременно проявляются специфические (полупроводниковые) характеристики экситонов Ванье-Мотта и резонансные оптические свойства органического материала [4,5].

В настоящей работе исследованы низкотемпературные ($T=2\text{K}$) спектры зеркального отражения света от кристаллов сульфида кадмия CdS с нанесенными на их поверхность органическими пленками Ленгмюра-Блоджетт [6], содержащими разное количество монослоев (мс) органических молекул. Проанализировано влияние толщины пленок (2, 6, 12, 18, 24, 36 мс) на формирование резонансных экситонных спектров при наклонном падении света (под углами $\theta = 80, 450$ и 800).

Поскольку речь идет о спектрах коэффициента отражения света, то основной вопрос при этом возникает относительно обоснования используемых в расчетах граничных условий (ГУ), накладываемых на амплитуды полей. В частности, при наличии пространственной дисперсии (которая, как правило, играет принципиальную роль в формировании низкотемпературных спектров отражения в области экситонных резонансов полупроводников) необходимо решать проблему дополнительных (по отношению к стандартным ГУ Максвелла) граничных условий (ДГУ) [7].

На первый взгляд, вполне естественным представляется использование ДГУ Пекара, которые хорошо оправдывают себя при описании многих экспериментальных данных. Нами была предпринята попытка пойти таким путем, принимая во внимание существование безэкситонного «мертвого» слоя толщиной $l_{DL} \approx 7 \text{ nm}$ (порядка экситонного диаметра) у границы кристалла, прилегающей к внешней органической пленке. Однако оказалось, что ДГУ Пекара не позволяют достаточно корректно описать наблюдаемые спектры структур, включающих в себя поверхностные органические пленки. Особенно заметное (прежде всего, качественное) различие между результатами измерений и теоретического расчета наблюдается в спектральной области, расположенной несколько ниже резонансной частоты $\omega_0 = 2552.4 \text{ meV}$ (энергии дна экситонной зоны), где обнаруживается дополнительный пик отражения на частоте $\omega_s \approx 2548.2 \text{ meV}$. В то же время, спектры исходных (не покрытых пленками) кристаллов хорошо воспроизводятся в расчетах, выполненных с использованием ДГУ Пекара.

Этот факт наводит на мысль о том, что для описания и интерпретации спектров кристаллов, покрытых органическими пленками, следует обратиться к более общей форме ДГУ, например, в виде комбинированных граничных условий (КГУ), содержащих производные от экситонного вклада \mathbf{P} в поляризацию кристалла [7-9]

$$\left[\frac{\partial P_i(z)}{\partial z} + k_0 T_{ij} P_j(z) \right]_{z=0} = 0 \quad (i, j = x, y, z) \quad (1)$$

где, $k_0 \equiv \omega/c$ - волновое число света в вакууме, T_{ij} - феноменологические коэффициенты (вообще говоря, комплексные), плоскость $z = 0$ - граница раздела между мертвым слоем и основным объемом кристалла.

Запись (1), содержащая компоненты матрицы (T_{ij}) , подразумевает учет возможной анизотропии на самом интерфейсе $z = 0$. Однако, пренебрегая в первом приближении такой анизотропией и ориентируясь на главные наблюдаемые качественные эффекты, ограничимся простейшей ситуацией, когда $T_{xx} = T_{zz} \equiv T$. При этом учитывается, что применительно к используемой конфигурации эксперимента поляризация \mathbf{P} для рассматриваемого экситонного состояния $A_{n=1}$ в CdS возбуждается только в плоскости падения (x, y) . Заметим, что КГУ в форме (1) переходят в ДГУ Пекара $[\mathbf{P}(z)]_{z=0} = 0$, если $|T_{ij}| \rightarrow \infty$.

В работе выполнена обработка экспериментальных спектров в рамках теоретической модели, основанной на КГУ (1), и продемонстрирован характер изменения теоретических спектров отражения в зависимости от численных значений параметров теории. Показано, что в рамках КГУ удастся найти значения параметров, позволяющие воспроизвести принципиальные детали экспериментальных спектров (прежде всего, дополнительный пик

отражения на частоте ω_s), которые не обнаруживаются при использовании классических ДГУ Пекара.

Для пояснения физического смысла параметра T рассмотрим наиболее ясный случай нормального падения света, когда в объеме кристалла на текущей частоте ω возбуждаются две поперечные нормальные моды, характеризующиеся показателями преломления n_1 и n_2 . В таком случае для решений типа $P_x(z) \equiv P(z) \sim P_\alpha \exp(ik_0 n_\alpha z)$, где $\alpha = 1, 2$ - номер электромагнитной моды, КГУ сводятся к виду

$$(T + in_1)P_1 + (T + in_2)P_2 = 0; \tag{2}$$

На длинноволновом крыле $\omega < \omega_0$ спектра экситонного отражения одно из значений n_α (для определенности n_1) соответствует распространяющейся вглубь кристалла $z > 0$ поляритонной моде ($\text{Re} n_1 \gg \text{Im} n_1$). Другое значение, n_2 , характеризует эванесцентную нормальную волну ($\text{Im} n_2 \gg \text{Re} n_2$), которая экспоненциально быстро затухает в область $z > 0$. Тогда КГУ в форме (2) дают

$$\frac{P_2}{P_1} \approx -\frac{\sqrt{\omega_0 - \omega_s} + \sqrt{\omega_0 - \omega}}{\omega - \omega_s} \left(\sqrt{\omega_0 - \omega_s} + i\sqrt{\varepsilon_b \omega_M} \sqrt{1 + \frac{\omega_{LT}}{\omega_0 - \omega}} \right), \tag{3}$$

где частота ω_s определена через коэффициент T следующим образом

$$\omega_s = \omega_0 - \omega_M T^2 \tag{4}$$

В выражениях (3,4) ε_b - фоновая диэлектрическая постоянная в спектральной области обсуждения экситонного резонанса, ω_{LT} - продольно поперечное расщепление, $\omega_M \equiv \hbar k_0^2 / 2M$ - параметр пространственной дисперсии, даваемый значением M трансляционной массы экситона.

Как видно из (3,4), при заданном вещественном и положительном значении параметра T существует частота $\omega = \omega_s$, на которой отношение P_2 / P_1 имеет полюс, т.е. знаменатель правой части (3) обращается в ноль. Последнее означает, что вблизи частоты ω_s экситонный вклад в поляризацию практически полностью связан с эванесцентной (прижатой к интерфейсу) модой P_2 . Эта мода сильно локализована на интерфейсе «кристалл – мертвый слой» внутри кристалла, достигая максимального по модулю значения при $z = 0$. Таким образом, параметру T , фигурирующему в КГУ (1), можно придать вполне определенный физический смысл, если T , согласно (4), связать с резонансной частотой ω_s локализованного на интерфейсе экситонного состояния. Из (4) следует, что параметр T^2 пропорционален частотной расстройке $\Delta \equiv \omega_0 - \omega_s$ между объемным и поверхностным резонансами.

Учет диссипативного затухания в области поверхностного резонанса можно выполнить, вводя формальную замену в знаменателе формулы (3) $\omega_s \rightarrow \omega_s - i\Gamma_s / 2$, где $\Gamma_s^{-1} = \tau_s$ имеет смысл времени жизни локализованного на интерфейсе резонансного состояния ω_s . Последнее означает (см. (4)), что

$$T = \sqrt{(\omega_0 - \omega_s + i\Gamma_s / 2) / \omega_M} \tag{5}$$

При малых значениях $\Gamma_s / 2 \ll \omega_0 - \omega_s$ получаем

$$\text{Re} T = \sqrt{(\omega_0 - \omega_s) / \omega_M}; \tag{6}$$

$$\text{Im} T = \Gamma_s / 4 \sqrt{\omega_M (\omega_0 - \omega_s)}; \tag{7}$$

На рис.1 (слева) схематически представлены дисперсионные кривые поперечных нормальных волн 1 и 2 в спектральной области оптического перехода в экситонное состояние $A_{n=1}$ кристалла CdS для поляризации света $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ (\mathbf{C} - оптическая ось кристалла) в пренебрежении объемным диссипативным затуханием. Кривая 1 во всем рассматриваемом частотном интервале и кривая 2 в области $\omega \geq \omega_L$ характеризуют распространяющиеся поляритонные) моды, в то время как кривая 2 в области $\omega < \omega_L$ описывает чисто затухающую (эванесцентную) моду, степень локализации которой близи интерфейса растет по мере уменьшения частоты ω (увеличивается $\text{Im} K_2$, $K_2 = k_0 n_2$). На рис.1 (справа) качественно показаны пространственные распределения (в фиксированный момент времени) вещественных частей $P_1(z)$ и $P_2(z)$ экситонной поляризации при разных значениях текущей частоты $\omega = \omega_a, \omega_b, \omega_c$ (соответствующие панели обозначены как (a), (b), (c)). При этом панель (a) иллюстрирует ситуацию, когда экситонная поляризация на частоте $\omega_a \approx \omega_s$ практически полностью сосредоточена в эванесцентной моде 2 ($P_2 \gg P_1$). В соответствии с полученными нами экспериментальными данными (выше приведенное значение частоты ω_s) область L_{loc} пространственной локализации экситона (эффективная глубина экспоненциального спада поляризации $P_2(z)$ при $P_1(z) = 0$) составляет $L_{loc} \approx 4$ nm.

Таким образом, в работе выполнен детальный анализ комбинированных граничных условий (КГУ) для экситонной поляризации в области интерфейса между полупроводниковым кристаллом и нанесенной на его поверхность органической пленкой и продемонстрирован характер изменения теоретических спектров отражения в зависимости от численных значений параметров теории. Установлено, что удовлетворительное согласие между теорией и экспериментом достигается лишь при включении в рассмотрение дополнительных параметров, входящих в КГУ. Показано, что приповерхностная локализация экситона в полупроводниковом кристалле соответствует ситуации, когда вблизи поверхности возбуждается только эванесцентная мода (с чисто мнимой нормальной составляющей волнового вектора) и подавляется объемная поляритонная мода (с вещественной нормальной составляющей волнового вектора), связанная с переносом энергии вглубь кристалла. Такая ситуация может реализовываться только на частотах, расположенных ниже частоты ω_L продольного экситона. Характеристики резонанса локализованного экситона даются комплексными параметрами T_{ij} теории КГУ при пространственной производной от экситонной поляризации. Мнимые части компонент T_{ij} определяют времена жизни локализованных состояний, а их вещественные части – положения резонансных частот.

Обнаружен эффект сильной приповерхностной локализации экситонной поляризации вблизи частоты $\omega_s \approx 2548.2$ meV в образцах CdS покрытых лэнгмюровскими пленками, что

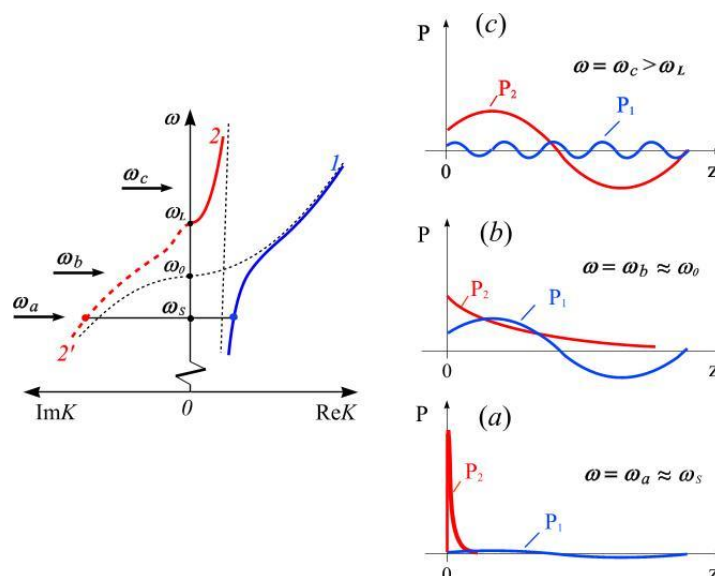


Рис.1. Схематическое представление дисперсионных кривых (слева) нормальных мод 1 и 2 в области экситон-поляритонного состояния и пространственного распределения (справа) поля экситонной поляризации для этих мод на разных частотах $\omega_a, \omega_b, \omega_c$ падающего света.

указывает на непосредственное воздействие пленки на структуру волновой функции экситона в области интерфейса. Учитывая тот факт, что используемая лэнгмюровская пленка характеризуется заметной полосой поглощения, накрывающей спектральную область резонансного оптического перехода в рассматриваемое экситонное стояние $A_{n=1}$ кристалла CdS, с большой вероятностью можно допустить проявление гибридизации на интерфейсе молекулярного экситона Френкеля с экситоном Ванье-Мотта.

References:

- [1]. V.M. Agranovich, Yu N. Gartstein, M. Litinskaya. Hybrid Resonant Organic-Inorganic Nanostructures for Optoelectronic Applications, Chem.Rev. **111**, 5179 (2011).
- [2]. Li Yongfang, Ed. Organic Optoelectronic Materials, Springer International Publishing, **91**, 392 pp. (2015).
- [3]. V.M. Agranovich. Hybrid Resonant Organic-Inorganic Nanostructures for Optoelectronics, Nanostructures: Physics and Technology, 25th Int. Symposium, Russia, p.313 (2017).
- [4]. Michael Slootsky, Xiaoze Liu, Vinod M. Menon, and Stephen R. Forrest. Room Temperature Frenkel-Wannier-Mott Hybridization of Degenerate Excitons in a Strongly Coupled Microcavity, Phys. Rev. Lett. **112**, 076401 (2014).
- [5]. V.M. Agranovich, La Rocca. Solid State Commun. **135**, 544 (2005).
- [6]. L.M. Blinov. Lengmyurovskie plenki. UFN **155**, 3, 443 (1988).
- [7]. V.M. Agranovich, V.L. Ginzburg. Kristallogoptika s uchetom prostranstvennoy dispersii i teoriya eksitonov, Moskva «Nauka», 432s. (1979).
- [8]. B.J. Akhmadaliev, N.Kh.Yuldashev and I.I. Yulchiev. The Role of Radiative Surface Modes and Longitudinal Excitons in the Formation of Exciton-Polariton Luminescence Spectra of CdS-Type Crystals, Optics and Photonics Journal, -USA, 2018, No.8, p.50-65.
- [9]. N.N. Axmediev, M.I. Sajin, A.V. Selg'kin. Neodnorodnye granichnye usloviya dlya eksitonov Vang'e-Motta. JETP **96**, 2(8), 720 (1989).

Список литературы

- [1]. V.M. Agranovich, Yu N. Gartstein, M. Litinskaya. Hybrid Resonant Organic-Inorganic Nanostructures for Optoelectronic Applications, Chem.Rev. **111**, 5179 (2011).
- [2]. Li Yongfang, Ed. Organic Optoelectronic Materials, Springer International Publishing, **91**, 392 pp. (2015).
- [3]. V.M. Agranovich. Hybrid Resonant Organic-Inorganic Nanostructures for Optoelectronics, Nanostructures: Physics and Technology, 25th Int. Symposium, Russia, p.313 (2017).
- [4]. Michael Slootsky, Xiaoze Liu, Vinod M. Menon, and Stephen R. Forrest. Room Temperature Frenkel-Wannier-Mott Hybridization of Degenerate Excitons in a Strongly Coupled Microcavity, Phys. Rev. Lett. **112**, 076401 (2014).
- [5]. V.M. Agranovich, La Rocca. Solid State Commun. **135**, 544 (2005).
- [6]. Л.М. Блинов. Лэнгмюровские пленки. УФН **155**, 3, 443 (1988).
- [7]. В.М. Агранович, В.Л. Гинзбург. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов, Москва «Наука», 432с. (1979).
- [8]. B.J. Akhmadaliev, N.Kh.Yuldashev and I.I. Yulchiev. The Role of Radiative Surface Modes and Longitudinal Excitons in the Formation of Exciton-Polariton Luminescence Spectra of CdS-Type Crystals, Optics and Photonics Journal, -USA, 2018, No.8, P.50-65.
- [9]. Н.Н. Ахмедиев, М.И. Сажин, А.В. Селькин. Неоднородные граничные условия для экситонов Ванье-Мотта. ЖЭТФ **96**, 2(8), 720 (1989).