

# Модель фотоотжига собственных дефектов гексагональных квантовых точек $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$

© В.П. Кунец<sup>¶</sup>, Н.Р. Кулиш, М.П. Лисица, В.П. Брыкса

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

(Получена 21 августа 2003 г. Принята к печати 18 сентября 2003 г.)

На основе исследований кинетики фотоиндуцированного затухания люминесценции квантовых точек  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ , синтезированных в стеклянной матрице, и расчетов *ab initio* энергий химических связей на границе раздела фаз в кластере типа  $n(\text{CdSe})\text{-SiO}_x$  обоснован возможный механизм фотоотжига собственных дефектов квантовых точек с гексагональной структурой кристаллической решетки. Модель состоит в том, что индуцируемый светом разрыв связей Se–O со стороны анионной грани ведет к увеличению напряженности электрического поля внутри квантовой точки, под действием которого вакансии кадмия диффундируют к поверхности. Такая модель позволяет объяснить наблюдаемые при фотоотжиге эффекты деградации люминесценции и параметров нелинейных оптических устройств на их основе.

Наблюдаемый экспериментально эффект потемнения („photodarkening effect“) [1–10] в структурах с квантовыми точками  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  сопровождается затуханием фотолюминесценции под действием непрерывного излучения, интенсивность которого превышает  $0.1\text{--}1.0\text{ Вт/см}^2$ ; изменением показателя преломления ( $\Delta n \approx 8 \cdot 10^{-7}$  [8]); увеличением коэффициента поглощения ( $\Delta K \approx 0.05\text{--}0.1\text{ см}^{-1}$ ) в области прозрачности [8]; уменьшением нелинейной керровской восприимчивости, времени нелинейного отклика системы и времени жизни неравновесных носителей заряда [3].

Механизм деградации фотолюминесценции не установлен. Предполагалось, что он связан с фотохимическими реакциями [1], фотоионизацией точек [11] и(или) увеличением числа поверхностных центров безызлучательной рекомбинации [4]. Интерес к исследованию эффекта мотивируется необходимостью выяснения причин деградации фотолюминесценции, изменения параметров квантовых точек  $A^{II}B^{VI}$  и нелинейных оптических устройств на их основе. Цель работы заключается в обосновании возможной модели эффекта деградации фотолюминесценции квантовых точек  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  со средним радиусом  $\bar{r}$ , сравнимым с боровским радиусом экситона.

Спектры фотолюминесценции точек с  $\bar{r} = 2.9\text{ нм}$  записывались в стандартной геометрии „на отражение“. Возбуждение и фотоотжиг осуществлялись непрерывным излучением аргонового лазера ( $\lambda = 514.5\text{ нм}$ ). При записи спектров интенсивность излучения составляла  $0.05\text{--}0.5\text{ Вт/см}^2$ , а при фотоотжиге и записи кинетических зависимостей затухания люминесценции — варьровалась в пределах  $I_t < I_0 < 10^3\text{ Вт/см}^2$ . В зависимости от интенсивности света при фотоотжиге  $I_0$  характерные времена затухания фотолюминесценции составляли от нескольких секунд до нескольких десятков минут.

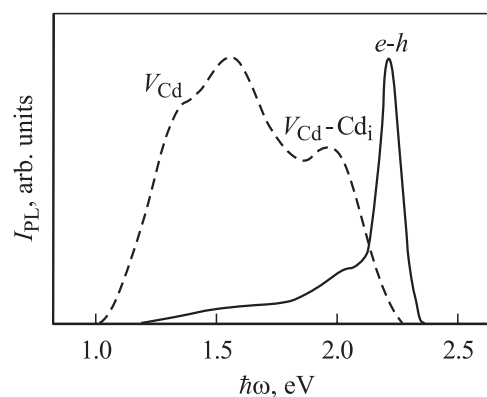
При низких уровнях возбуждения ( $\sim 0.05\text{ Вт/см}^2$ ) в спектрах исходных (нефотоотожженных) образцов присутствуют три полосы (рис. 1). Две из них (1.34 и 1.99 эВ) соответствуют переходам свободных элек-

тронов с квантово-размерных уровней на глубокие (0.56–0.60 эВ) и мелкие (0.24–0.26 эВ) акцепторные уровни, сформированные катионной вакансией  $V_{\text{Cd}}$  и комплексом типа  $A\text{-}M_i$  соответственно, где  $A = V_{\text{Cd}}$ , а  $M_i$  — межузельные атомы Cd [12]. Природа полосы при 1.57 эВ достоверно не установлена. Полоса прямой электронно-дырочной рекомбинации (2.21 эВ) отчетливо проявляется в спектрах при уровнях возбуждения  $I_0 > 0.1\text{ Вт/см}^2$ . После фотоотжига интенсивность акцепторных полос уменьшается на 90–95%, а интенсивность полосы прямой электронно-дырочной рекомбинации — на 10–15%, поэтому последняя доминирует в спектре (рис. 1).

Кинетика затухания фотолюминесценции  $I_{\text{PL}}(t)$  имеет сложный характер (рис. 2, а). В большинстве случаев ее удается описать экспоненциальным законом

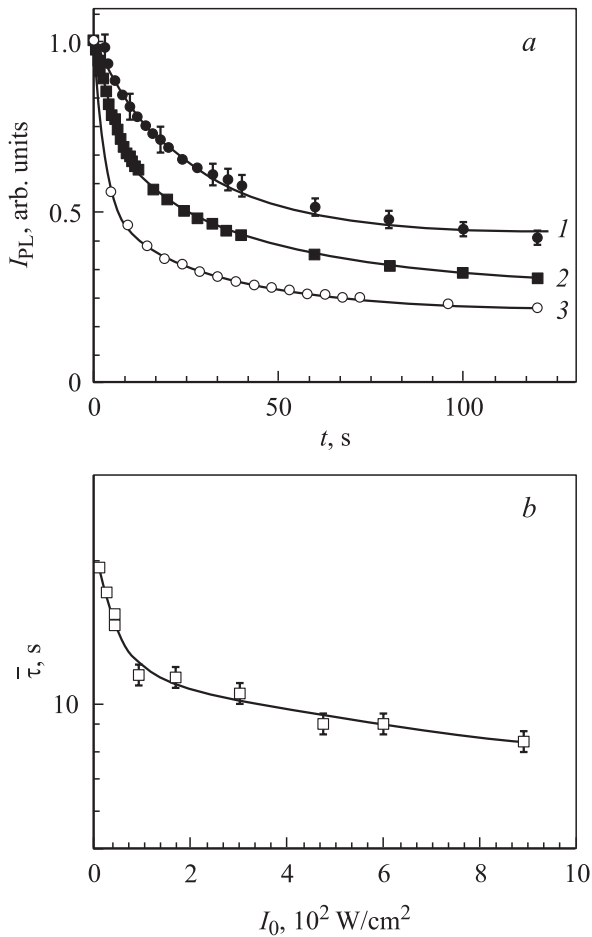
$$I_{\text{PL}}(t) \propto A + B \exp(-t/t_1) + C \exp(-t/t_2)$$

с двумя характерными константами затуханий  $t_1, t_2$ , в котором  $A, B$  и  $C$  — константы, зависящие от типа образца и условий возбуждения. В ряде случаев



**Рис. 1.** Спектры фотолюминесценции квантовых точек  $\text{CdS}_{0.32}\text{Se}_{0.68}$  с  $\bar{r} = 2.90\text{ нм}$ , записанные при интенсивности возбуждения  $0.05\text{ Вт/см}^2$  и температуре  $77\text{ К}$  до (штриховая кривая) и после (сплошная) фотоотжига в течение  $0.5\text{ ч}$  при интенсивности излучения  $I_0 = 60\text{ Вт/см}^2$ .

<sup>¶</sup> E-mail: vl\_kunets@yahoo.com



**Рис. 2.** *a* — типичные зависимости кинетики затухания фотолюминесценции квантовых точек  $\text{CdS}_{0.32}\text{Se}_{0.68}$  ( $\bar{r} = 2.90 \text{ нм}$ ) при интенсивностях возбуждения  $I_0 \text{ Вт}/\text{см}^2$ : 1 — 7.3, 2 — 20.9, 3 — 166.6. *b* — зависимость от интенсивности возбуждения  $I_0$  эффективного времени фотоотжига.

зависимость  $I_{PL}(t)$  имеет более сложный характер и такое разложение оказывается неудовлетворительным. Поэтому для анализа зависимости эффективности процесса фотоотжига от интенсивности света удобно ввести параметр  $\bar{\tau}$ , определяемый следующим образом:

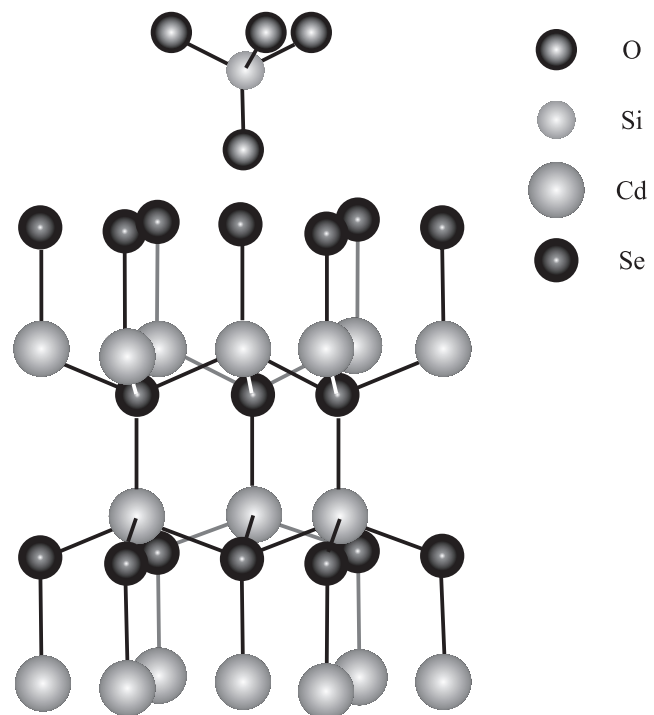
$$\bar{\tau} = \frac{1}{I_{PL}^{\max}} \int_0^{\infty} I_{PL}(t) dt, \quad (1)$$

где  $I_{PL}^{\max}$  — исходный сигнал фотолюминесценции до фотоотжига. Реально верхний предел интегрирования определяется временем, при котором процесс деградации выходит на насыщение. Введенный таким образом параметр  $\bar{\tau}$  характеризует время неравновесного процесса и определяется площадью под кривой  $I_{PL}(t)$ , ограничиваемой остаточным сигналом фотолюминесценции. Величина  $\bar{\tau}$  является мерой эффективности процесса фотоотжига.

Характерной особенностью зависимости  $\bar{\tau}(I_0)$ , полученной из анализа семейства кинетических кри-

вых  $I_{PL}(t)$ , измеренных при разных уровнях возбуждения  $I_0$ , является наличие двух ярко выраженных экспоненциальных участков (рис. 2, *b*). На первом участке, где процесс деградации идет медленно при уровнях возбуждения  $0 < I_0 < 10^2 \text{ Вт}/\text{см}^2$ ,  $\bar{\tau}$  резко уменьшается с ростом  $I_0$ . На втором, где процесс деградации идет более эффективно при  $I_0 > 10^2 \text{ Вт}/\text{см}^2$ ,  $\bar{\tau}$  слабо зависит от  $I_0$ . Отметим, что величина  $\bar{\tau}$  уменьшается с уменьшением среднего радиуса квантовых точек. Такое поведение свидетельствует о том, что механизм деградации фотолюминесценции связан с процессом, который испытывает насыщение с ростом интенсивности света. В принятой модели объяснения этого эффекта предполагается, что таким процессом является разрыв химических связей Se–O и S–O со стороны анионной грани квантовой точки, число которых ограничено. В этой модели мы исходили из того, что квантовые точки синтезируются в виде гексагональной призмы, о чем свидетельствуют данные электронной микроскопии на отражение (SEM). Анионная грань призмы заряжена отрицательно, а катионная — положительно. Поскольку синтез ведется в стекле, содержащем 60–70%  $\text{SiO}_2$ , большая часть анионов и катионов химически связана с атомами кислорода и кремния, т. е. наиболее вероятными связями являются: Cd–O, Se(S)–O, Cd–Si и Se(S)–Si. Среди возможных бинарных соединений с такими связями в природе не встречаются лишь силициды кадмия [13].

Чтобы смоделировать зарядовое состояние анионной и катионной граней квантовой точки и рассчитать энергии указанных связей, рассматривался кла-



**Рис. 3.** Гексагональный кластер  $N(\text{CdSe})$  с параметрами кристаллической решетки  $a = 4.2 \text{ \AA}$  и  $c = 7.01 \text{ \AA}$ , а также фрагмент  $\text{SiO}_x$ .

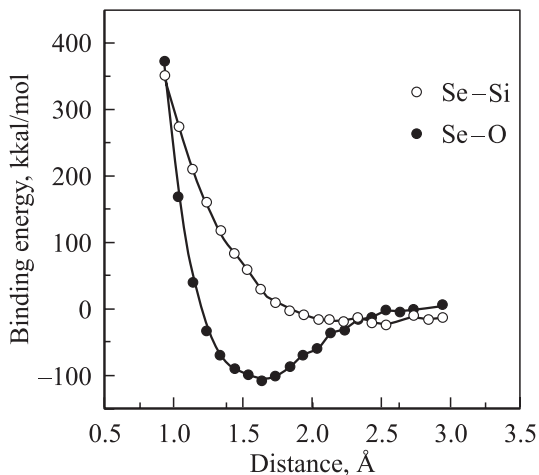


Рис. 4. Зависимости энергий связи Se–O, Se–Si от расстояния между атомами.

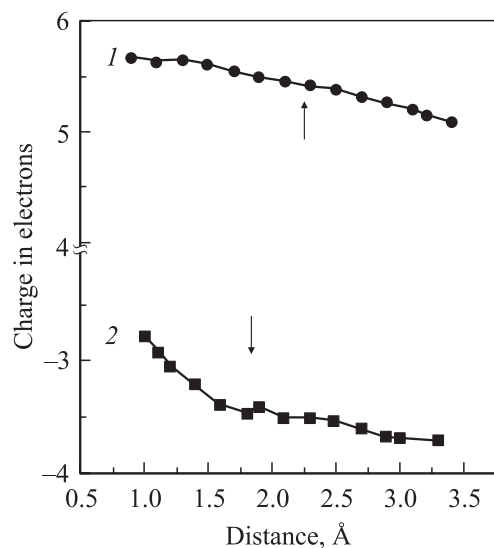


Рис. 5. Зависимости величины индуцированных зарядов на гранях Cd (1) и Se (2) квантовой точки  $CdS_xSe_{1-x}$  от расстояния до атома кислорода (Cd–O или Se–O). Стрелками отмечены равновесные расстояния.

стер CdSe гексагональной структуры, взаимодействующий с фрагментом  $SiO_x$  (рис. 3). Расчеты *ab initio* энергий связей, например Se–O и Se–Si (рис. 4), и линий электрического потенциала в кластере в рамках самосогласованной схемы Хартри–Фока полуэмпирическим методом PM3 в приближении NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) показали, что наибольшие энергии соответствуют связям Se–O (109.9 ккал/моль) и Cd–O (123.5 ккал/моль) при равновесных расстояниях между атомами 1.6 и 2.0 Å соответственно. Величины индуцируемых зарядов анионной и катионной граней кластера с приближением атома кислорода изменяются: положительный заряд катионной грани возрастает, а отрицательный заряд анионной грани уменьшается

(рис. 5). Полученные данные свидетельствуют о том, что на границе раздела (квантовая точка CdSe)/стекло наиболее вероятными есть связи атомов Cd и Se(S) с кислородом, а их образование или разрыв изменяет величину заряда анионной и катионной граней и разницу потенциалов между последними.

Основными положениями предлагаемой модели являются: а) квантовая точка с гексагональной структурой кристаллической решетки и частично ионным типом химических связей обладает внутренним дипольным моментом, направленным вдоль гексагональной оси, создаваемым чередующимися плоскостями разнозарядных ионов; б) энергия генерируемых светом в квантовой точке экситонов растрачивается на разрыв химических связей на одной из ее граней, преимущественно со стороны анионной грани.

Механизм такого процесса следующий. Расчеты возбужденного состояния кластера, которое моделируется путем замены одного связывающего состояния в волновой функции кластера на антисвязывающее, показывают, что в возбужденном состоянии энергии связей Se–O и Cd–O уменьшаются на 50 и 30 ккал/моль соответственно. В реальной структуре электрон и дырка могут туннелировать за пределы квантовой точки в матрицу стекла. При этом неравновесный электрон созданной светом пары  $e-h$  может захватываться на центр  $E_1$  в матрице, если температура достаточно низкая [14], или поверхностной ловушкой. Неравновесная дырка может захватываться на центры  $H_1$  в матрице стекла [14] или выходить на отрицательно заряженную анионную грань квантовой точки, что эквивалентно разрыву химической связи на этой грани. Расчеты *ab initio* показывают, что такой разрыв ведет к увеличению отрицательного потенциала анионной грани и разницы потенциалов между катионной и анионной гранями квантовой точки. Создаваемое таким образом внутри квантовой точки поле индуцирует диффузию однозарядных вакансий кадмия к поверхности, вследствие чего акцепторные состояния в объеме точки исчезают, а соответствующие полосы фотолюминесценции гаснут. Заметим, что выход вакансий из объема на поверхность ведет к упорядочению кристаллической структуры квантовых точек и увеличению числа оборванных связей на границе раздела. В пользу такого механизма свидетельствует фотостимулированная природа процесса. Затухание фотолюминесценции идет эффективно и при температуре жидкого гелия, даже если интенсивность возбуждения недостаточна для нагревания квантовых точек [15]. Восстановить сигнал фотолюминесценции можно путем термического нагрева всей структуры в течение нескольких часов при температуре 300–500°C. При таком отжиге в объеме точек образуются новые вакансии кадмия.

Достоверность нашей модели может быть подтверждена экспериментальной проверкой вытекающих из нее выводов. В частности, о возрастании числа оборванных связей на границе раздела фаз свидетельствует возрастание показателя преломления структур [8], уменьшение нелинейной керровской восприимчивости и времени жизни

неравновесных носителей заряда [3], а также появление фотоиндуцированного поглощения, приписываемого в работе [8] поверхностным состояниям. Фотоотжиг акцепторных состояний и возможность их восстановления последующей термической обработкой структур подтверждается деградацией и восстановлением акцепторных полос фотолюминесценции. Уменьшение эффективного времени отжига  $\bar{\tau}$  с уменьшением среднего радиуса квантовых точек объясняется более быстрым выходом вакансий кадмия на поверхность.

## Список литературы

- [1] P. Roussignol, D. Ricard, J. Lukasik, C. Flytzanis. J. Opt. Soc. Amer., **B4**, 5 (1987).
- [2] J.P. Zheng, L. Shi, F.S. Choa, P.L. Liu, H.S. Kwok. Appl. Phys. Lett., **53**, 643 (1988).
- [3] M. Mitsunaga, H. Shinojima, Ken-ichi Kubodera. J. Opt. Soc. Amer., **B5**, 1448 (1988).
- [4] M. Kull, J.L. Coutaz, G. Manneberg, V. Griviseckas. Appl. Phys. Lett., **54**, 1830 (1989).
- [5] J.P. Zheng, H.S. Kwok. Appl. Phys. Lett., **54**, 1 (1989).
- [6] Chunming Jin, Jiaqi Yu, Weiping Qin, Jialong Zhao, Fangche Zhou, Kai Dou, Junye Liu, Shihua Huang. J. Luminesc., **53**, 483 (1992).
- [7] P. Maly, F. Trojaneck, A. Svoboda. J. Opt. Soc. Amer., **B10**, 1890 (1993).
- [8] A. Vanhaudenarde, M. Trespidi, R. Frey. J. Opt. Soc. Amer., **B11**, 1474 (1994).
- [9] P. Nemes, F. Trojaneck, P. Maly. Phys. Rev. B, **52**, R8605 (1995).
- [10] Q. Shen, K.Ab. Shgigenari, T. Toyoda. J. Luminesc., **87–89**, 444 (2000).
- [11] В.Я. Грабовскис, Я.Я. Дзенис, А.И. Екимов, И.А. Кудрявцев, М.Н. Толской, У.Т. Рогулис. ФТТ, **31**, 272 (1989).
- [12] М.Я. Валах, Н.Р. Кулиш, В.П. Кунец, М.П. Лисица, Г.Ю. Рудько. Укр. физ. журн., **38**, 1667 (1993).
- [13] Г.В. Самсонов, Л.А. Дворина, Б.М. Рудь. *Силициды* (М., Металлургия, 1979).
- [14] A.N. Trukhin, M.N. Tolstoj, L.B. Glebov, V.L. Savelev. Phys. St. Sol. (b), **99**, 155 (1980).
- [15] М.Я. Валах, В.П. Кунец, Н.Р. Кулиш, М.П. Лисица. ЖПС, **65**, 252 (1998).

Редактор Т.А. Полянская

## Model of a lattice defect photoinduced annealing in hexagonal CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> quantum dots

V.P. Kunets, N.R. Kulish, M.P. Lisitsa, V.P. Bryksa

Lashkarev Institute of Semiconductor Physics,  
National Academie of Sciences of Ukraine,  
03028 Kiev, Ukraine

**Abstract** A possible model of the photoinduced annealing of the intrinsic lattice defects in the hexagonal CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> quantum dots synthesized in a glass matrix is proposed using luminescence decay kinetic investigations and *ab initio* calculations of chemical bond energies at the boundary between CdSe cluster and SiO<sub>x</sub> fragment. The model implies that the photoinduced break of Se–O bonds increases the electric field inside a quantum dot, which stimulates diffusion of the cadmium vacancy to the surface. This model enables us to explain the luminescence photodarkening effect in quantum dots as well as the degradation of the nonlinear optical device parameters.