

05;07;12

Исследование температурной зависимости спектров пропускания силикатных стекол, содержащих полупроводниковые $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ нанокристаллы

© Д.М. Седракян, П.Г. Петросян, Л.Н. Григорян, В.Д. Бадалян

Ереванский государственный университет,
0025 Ереван, Армения
e-mail: ppetros@ysu.am

(Поступило в Редакцию 12 августа 2010 г. В окончательной редакции 28 февраля 2011 г.)

Исследованы спектры пропускания силикатных стекол, содержащих полупроводниковые $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ нанокристаллы разных размеров в диапазоне температур 20–300°C. Показано, что при объяснении оптических свойств указанных материалов необходимо учитывать не только размеры нанокристаллов, но и структурные изменения, которые происходят в нанокристаллах в процессе формирования.

Введение

В последнее время интенсивно исследуются оптические свойства диэлектрических матриц, содержащих нанокристаллы. Особый интерес представляют полупроводниковые нанокристаллы в силикатном стекле, так как они уже нашли свое применение в оптоэлектронных устройствах [1–6]. Особенности в оптических свойствах указанных объектов проявляются в том случае, когда размеры нанокристаллов становятся сопоставимы с радиусом Бора для электрона. При этом наблюдается квантовый размерный эффект и квазинепрерывный энергетический спектр электрона становится дискретным [7–10]. Распределение дискретных уровней по энергии, что обуславливает оптические свойства данных объектов, зависит как от размера нанокристаллов, так и от распределения периодического и случайного потенциала в нанокристалле. При вычислении энергетического спектра обычно учитывается распределение периодического потенциала и рассматриваются ограничения движения экситона в периодическом поле. Влияние случайного потенциала на распределение энергетического спектра не рассматривается. Это влияние становится особенно важным для кристаллов, которые находятся в начальной стадии зародышеобразования, поскольку на этом этапе, как показывают проведенные электронным микроскопом исследования, в нанокристаллах присутствует несовершенная кристаллическая решетка [11–13].

Целью настоящей работы является исследование влияния случайного потенциала на энергетический спектр полупроводниковых $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ нанокристаллов в силикатном стекле.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследуемые образцы были изготовлены по технологии, описанной в работе [9]. Образцы отличались друг от друга средними размерами полупроводниковых нанокристаллов. Формирование нанокристаллов $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$

разных размеров и разной степени совершенства кристаллической решетки осуществлялось выбором температуры и времени последующей термообработки. Исследуемые образцы представляли собой плоскопараллельные полированные с обеих сторон пластинки толщиной до 1 мм. Формирование нанокристаллов в образцах проводилось в программноуправляемой печи, которая обеспечивает стабильность температуры до 1°C. Спектры пропускания и отражения исследовались в диапазоне 350–700 нм с помощью спектрометра USB-4000 (Ocean optics Inc.). Для измерения спектра фотолюминесценции использовался непрерывный аргоновый лазер (488 нм).

1. Спектры пропускания и фотолюминесценции образцов

Начальная стадия образования полупроводниковых нанокристаллов происходила при температуре термообработки 560°C. На рис. 1 приведены спектры пропускания образцов без термообработки (L_1) и с термообработкой при температуре 560°C в течение 5 мин (L_2). Для того чтобы выяснить влияние случайного потенциала на энергетический спектр нанокристаллов, образцы типа L_2 подвергались дополнительной термообработке при температуре 420°C (L_3 — в течение 15 мин, L_4 — 40 мин). Выбор температуры 420°C обусловлен тем, что при такой температуре, как экспериментально установлено, процесс диффузионного роста нанокристаллов происходит очень медленно, и наблюдаемые изменения в спектрах пропускания должны в основном происходить из-за структурных изменений в нанокристаллах [9]. Как видно из рис. 1, дополнительная термообработка приводит одновременно к незначительному сдвигу края поглощения и изменяет форму спектра пропускания. Спектр становится более резким, и в области пропускания увеличивается прозрачность образцов. Поскольку в исследуемом спектральном диапазоне матрица прозрачна, а поглощение обусловлено только полупроводниковыми нанокристаллами, то характер таких изменений в спектре

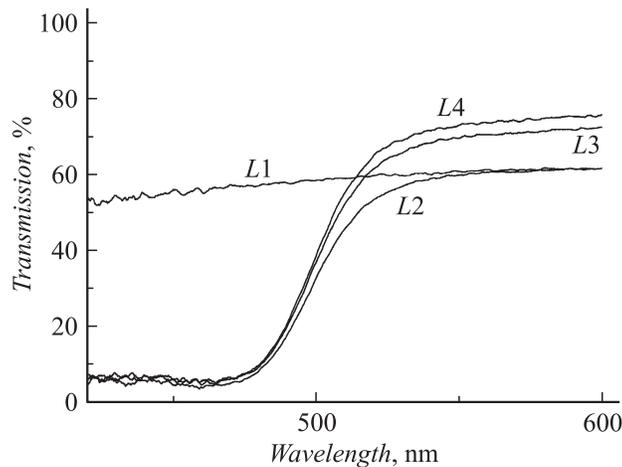


Рис. 1. Спектры пропускания силикатных стекол, содержащих полупроводниковые $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ нанокристаллы ($L1$ — без термообработки, $L2$ — с термообработкой при температуре 560°C в течение 5 min, $L3$ и $L4$ подвергались дополнительной термообработке при температуре 420°C в течение 15 и 40 min соответственно).

пропускания можно связать с увеличением степени совершенства кристаллической решетки нанокристаллов. Таким образом, образование нанокристаллов $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ с совершенной кристаллической решеткой в силикатном стекле происходит не сразу. Образование совершенной кристаллической решетки требует длительной термообработки.

Структурные изменения, происходящие в нанокристаллах, должны проявляться и в спектрах фотолюминесценции. Для исследования спектров фотолюминесценции были подготовлены образцы трех типов. Первые два образца Ut-5 и Ut-4 подвергались термообработке при температуре 560°C соответственно 3 и 22 min, а третий образец Ut-6 после термообработки при 560°C в течение 3 min подвергался дополнительной термообработке при 420°C 90 min. На рис. 2 приведены спектры

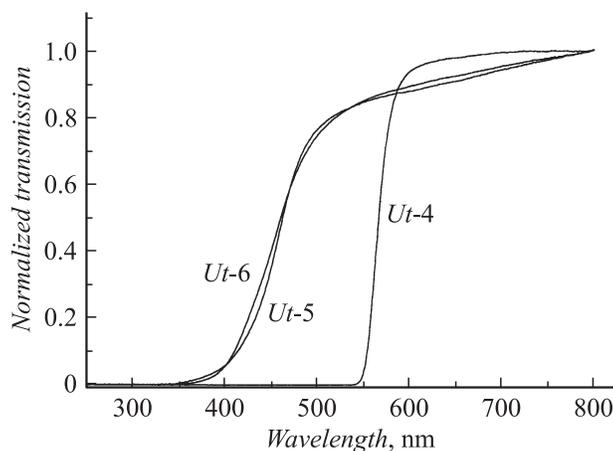


Рис. 2. Спектры пропускания силикатных стекол, содержащих полупроводниковые $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ нанокристаллы.

пропускания этих образцов. Для измерения спектра фотолюминесценции в диапазоне 500–900 nm накачка осуществлялась непрерывным аргоновым лазером (488 nm), а мощность лазера изменялась от 0.7 до 12 mW. На рис. 3 представлены спектры фотолюминесценции исследуемых силикатных стекол. Как видно из полученных спектров, на начальном этапе образования зародышей фотолюминесценция очень слаба (рис. 3, *a*). Этот результат можно объяснить тем, что на этом этапе еще не образовалась совершенная кристаллическая решетка, и в этих условиях рекомбинация является безызлучательной. Для образца Ut-6, который подвергался дополнительной термообработке при низкой температуре (как было отмечено ранее, степень совершенства кристаллической решетки которой выше), наблюдается увеличение интенсивности фотолюминесценции на один порядок (рис. 3, *b*). Интенсивность фотолюминесценции намного выше у тех образцов, которые подвергались длительной термообработке при температуре 560°C (рис. 3, *c*). В спектре фотолюминесценции вблизи 550 и 760 nm видны два максимума. Один из максимумов находится в области края поглощения, что соответствует рекомбинации носителей заряда на нижние энергетические уровни или между мелкими ловушками. Об этом свидетельствуют исследования спектров пропускания и фотолюминесценции при температуре жидкого азота. Понижение температуры приводит к одинаковому смещению как края поглощения, так и первого максимума в сторону коротковолновой области спектра.

Интенсивное излучение в спектре люминесценции в диапазоне 650–850 nm обусловлено или рекомбинацией носителей заряда внутри полупроводниковых нанокристаллов, или на границе нанокристалл–силикатное стекло [14]. Известно, что носители заряда захвачены на ловушках, которые локализованы на границе раздела полупроводник–матрица или на поверхности полупроводника. Поверхностные ловушки могут быть связаны с вакансиями Cd^{2+} , S^{2-} , Se^{2-} , свободными связями или адсорбированными атомами кислорода на поверхности полупроводника. Заряд, локализованный на этих ловушках, может значительно изменять электронное состояние и волновую функцию в нанокристаллах.

2. Спектральные зависимости температурного коэффициента поглощения

Были исследованы температурные зависимости спектров пропускания и отражения образцов в диапазоне 20– 400°C [10]. В указанном диапазоне температур в спектрах не наблюдается остаточное изменение. Из полученных спектров были вычислены спектральные зависимости коэффициента поглощения, а также температурные зависимости коэффициента поглощения при фиксированной длине волны. Полученные результаты показывают, что температурная зависимость коэффициента поглощения при фиксированной длине волны ближе к линейной. Из этих зависимостей был определен температурный коэффициент поглощения ($\frac{dK}{dT}$) для

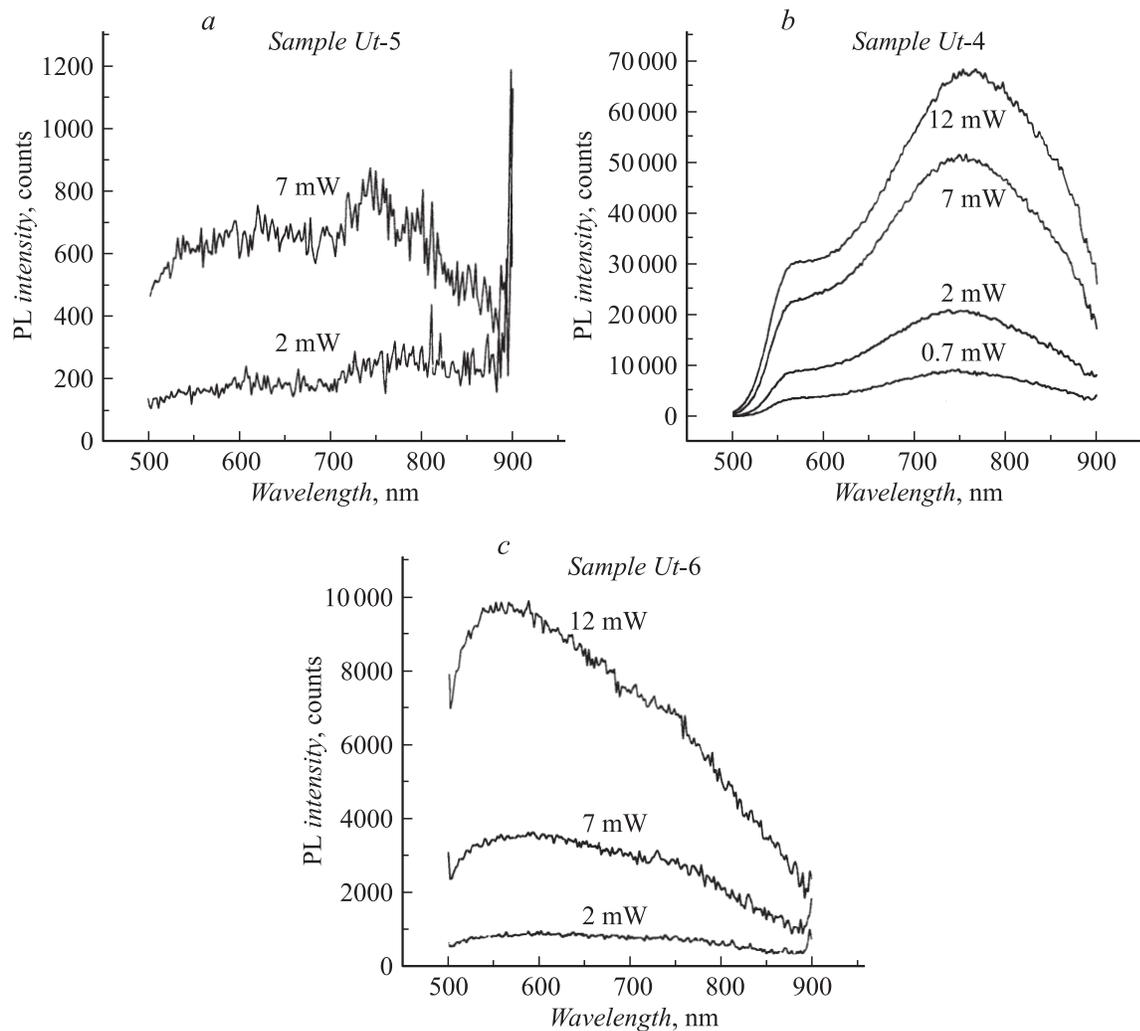


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции силикатных стекол, содержащих полупроводниковые $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ нанокристаллы.

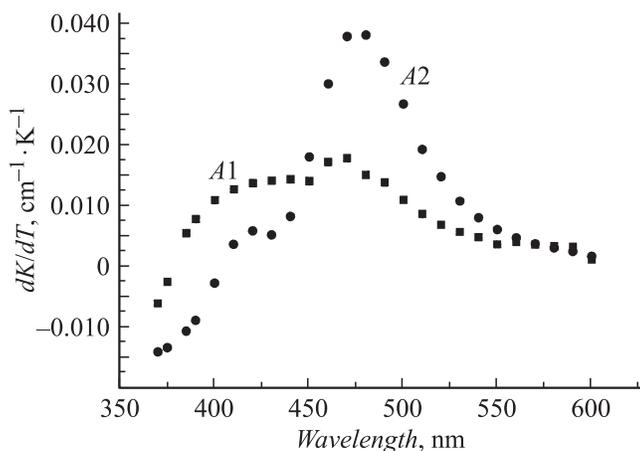


Рис. 4. Зависимость температурного коэффициента поглощения от длины волны (A1 — до термообработки, A2 — после термообработки при 420°C в течение 65 min).

разных длин волн. На рис. 4 приведены зависимости температурного коэффициента поглощения от длины волны. Как видно из полученных графиков, до термообработки в спектральной зависимости температурного коэффициента поглощения нет выраженного максимума, а при дальнейшей термообработке он проявляется. Такой характер поведения температурного коэффициента поглощения также можно объяснить образованием энергетических уровней в нанокристаллах при низкотемпературной термообработке. Как показывают исследования, проведенные с помощью электронного микроскопа [11–13], образование структуры нанокристаллов в процессе термообработки происходит поэтапно. На начальном этапе термообработки возникает упорядоченная структура, но кристаллическая решетка не полностью образована, так как в электронограммах наблюдаются отражения от отдельных кристаллических плоскостей. На втором этапе термообработки в электронограммах наблюдаются отражения от всех кристаллических плоскостей, однако максимумы еще размазаны. Это говорит о том, что кристаллическая решетка несовершенна. Дальнейшая

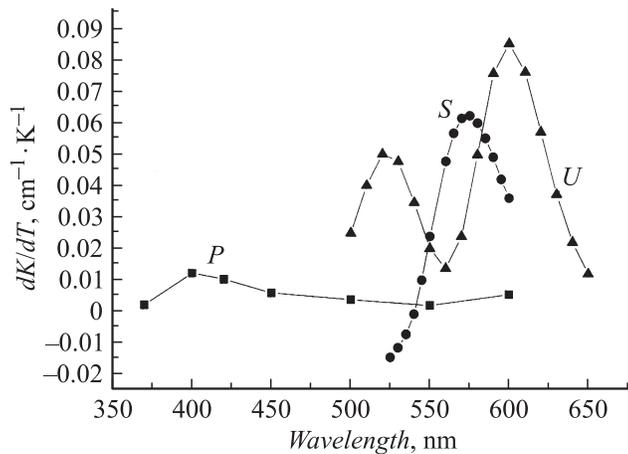


Рис. 5. Спектральные зависимости температурных коэффициентов поглощения образцов, отличающихся длительностью термообработки при 560°C (P 3.5 min, S 30 min, U 107 min).

термообработка приводит к сужению дифракционных колец, что свидетельствует о повышении совершенства кристаллической решетки. До тех пор пока кристаллическая решетка несовершенна, энергетические уровни в нанокристаллах смазаны. С образованием кристаллической решетки энергетические уровни сужаются, что проявляется в возникновении максимумов в спектральной зависимости температурного коэффициента поглощения.

Были исследованы также спектральные зависимости температурных коэффициентов поглощения ($\frac{dK}{dT}$) для образцов, которые отличались друг от друга длительностью термообработки при 560°C. На рис. 5 показаны спектральные зависимости температурных коэффициентов поглощения этих образцов. Как видно из рисунка, термообработка приводит к образованию максимумов в спектрах, которые смещаются в сторону длинных волн с увеличением длительности термообработки. Отметим, что если образцы подвергались термообработке дольше 40 min, то в зависимостях $\frac{dK}{dT}$ от длины волны появляется второй максимум, который расположен в области коротких волн.

В работе [15] теоретически была получена спектральная зависимость коэффициента поглощения для диэлектрической матрицы, содержащей полупроводниковые нанокристаллы кубической формы с гауссовым распределением по размеру. Имея эту зависимость, была вычислена спектральная зависимость температурного коэффициента поглощения

$$\frac{dK}{dT} = -\frac{\beta\alpha\sqrt{\mu}}{\sqrt{2}\pi\hbar\sqrt{\hbar\omega - E_g}} \sum_{(n^2)} \frac{g(n^2)(n/x - 1)}{\xi^3 n x^2} e^{-\frac{(n/x-1)^2}{2\xi^2}}, \quad (1)$$

где $\xi = \frac{D}{a_0} = \frac{\sqrt{((a-a_0))^2}}{a_0}$, $x^2 = \frac{\hbar\omega - E_g}{\pi^2\hbar^2/(2\mu a_0^2)}$, a_0 — средний размер нанокристаллов, $\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$, $\beta = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\right) \left(\frac{A\mu}{\pi^2\hbar^2}\right)$, $A = 2\pi e^2 |P_n|^2 / (m_0^2 \varepsilon_r^{1/2} \varepsilon_0 c \omega)$, P_n — элемент матрицы импульса, ε_r — диэлектрическая постоянная мас-

сивного полупроводника, $g(n^2)$ — степень вырождения, которая определяется $n^2 = \sum_i n_i^2$, $i = 1, 2, 3$ ($n_i = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$). При вычислении спектральной зависимости коэффициента поглощения были учтены поглощения на четырех нижних уровнях, которые получаются при значениях $n^2 = 3$ ($n_1 = n_2 = n_3 = 1$), $n^2 = 6$ ($n_1 = 1, n_2 = 1, n_3 = 2$), $n^2 = 9$ ($n_1 = 1, n_2 = 2, n_3 = 2$), $n^2 = 11$ ($n_1 = 1, n_2 = 1, n_3 = 3$). Спектральные зависимости коэффициента поглощения, которые получены экспериментально, были сопоставлены с теоретической зависимостью в соответствии с формулой (1). На рис. 6 приведено это сопоставление. При аппроксимации было принято $E_g = 1.85$ eV, а a_0 , β и ξ являлись параметрами. С помощью сопоставления теоретических и экспериментальных кривых были получены зависимости среднего размера и дисперсии нанокристаллов от времени термообработки. На рис. 7 приведена зависимость размера нанокристаллов от времени термообработки при 560°C (квадраты).

Для сравнения одновременно был определен средний размер нанокристаллов с помощью ширины запрещенной зоны, которая была вычислена из края поглощения в соответствии с формулой

$$E_g = E_{g0} + E_R \left(\frac{R_B \pi}{a_0}\right)^2, \quad (2)$$

где E_{g0} — ширина запрещенной зоны массивного полупроводника, R_B — радиус Бора для объемного экситона, E_R — постоянная Ридберга. На рис. 7 приведена зависимость среднего размера нанокристаллов

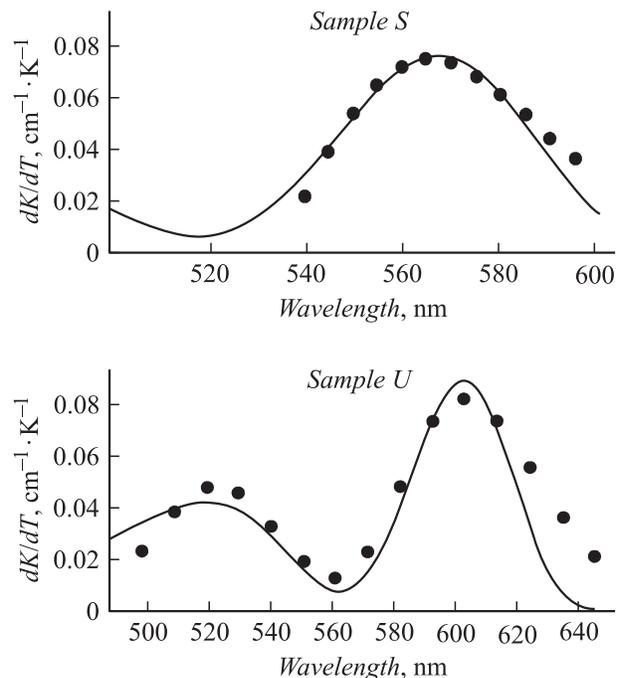


Рис. 6. Теоретическая аппроксимация спектральной зависимости температурного коэффициента поглощения для двух образцов.

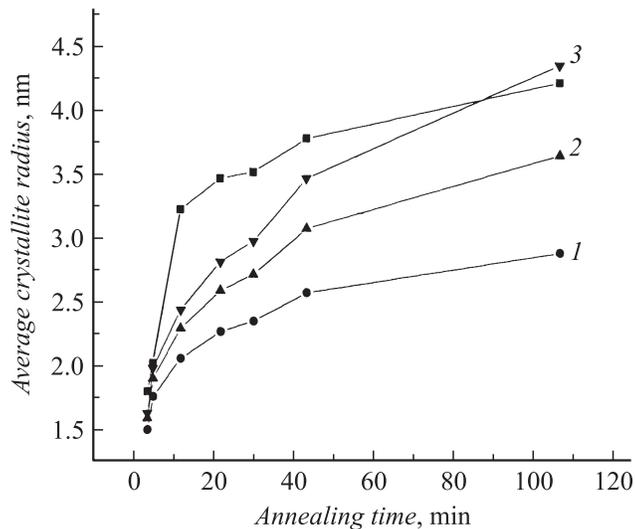


Рис. 7. Зависимость среднего размера нанокристаллов от длительности термообработки при разных значениях E_{g0} (1 — 1.85, 2 — 1.9, 3 — 1.95 eV).

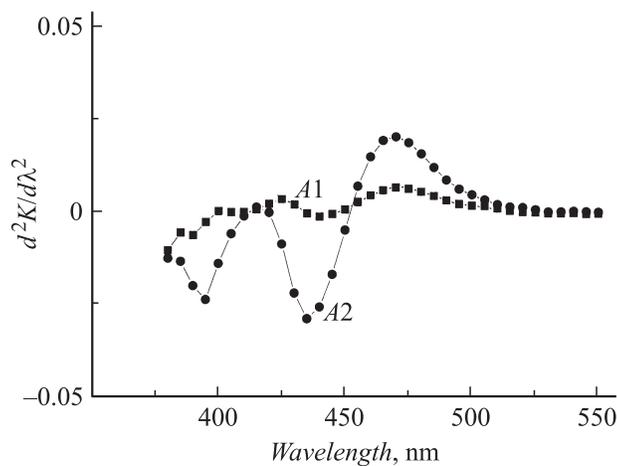


Рис. 8. Спектральная зависимость $d^2K/d\lambda^2$.

от длительности термообработки при разных значениях E_{g0} . Как следует из рис. 7, при одинаковом значении ширины запрещенной зоны средний размер нанокристаллов, определенный с помощью края поглощения, почти в 1.5 раза меньше, чем средний размер, который был определен с помощью спектральной зависимости температурного коэффициента поглощения. Аналогичный результат получается из исследования зависимости $\frac{d^2K}{d\lambda^2} = f(\lambda)$. Исследование зависимости $\frac{d^2K}{d\lambda^2} = f(\lambda)$ для образцов A1 и A2 показывает, что возникновение энергетических уровней происходит в процессе термообработки. Из рис. 8 видно, что после низкотемпературной обработки в зависимости $\frac{d^2K}{d\lambda^2}$ от λ появляются максимумы на длинах волн 415 и 470 nm. Если принять, что эти длины волн соответствуют двум нижним энергетическим уровням в нанокристалле, то средний размер нанокристаллов, определенный из этих данных,

будет равен 25 Å, в то время как средний размер нанокристаллов, определенный с помощью края поглощения, составляет 18 Å. Чтобы устранить это расхождение, необходимо, согласно формуле (2), брать большее значение для энергии запрещенной зоны массивного полупроводника E_{g0} . Этот результат также можно объяснить усовершенствованием кристаллической решетки во время термообработки. Образование кристаллической решетки во время термообработки, с одной стороны, вызывает сужение энергетических зон (что может стать причиной увеличения энергии запрещенной зоны), с другой стороны, к росту нанокристаллов (что приводит к уменьшению энергии запрещенной зоны). В итоге из-за увеличения идеальности решетки суммарное изменение энергии запрещенной зоны $E_g - E_{g0}$ может возрастать. В соответствии с (2) это приведет к уменьшению численного значения средних размеров a_0 кристаллов. Для получения совпадающих значений для a_0 , вычисленных двумя разными способами — из данных по спектральной зависимости температурного коэффициента поглощения и края поглощения, необходимо увеличить E_{g0} настолько, насколько возрастает ширина запрещенной зоны из-за образования кристаллической решетки. В данном случае это возрастание почти равняется 0.1 eV.

В пользу предположения об увеличении степени совершенства кристаллической решетки при термообработке говорит и другой факт. Из приведенных на рис. 9 данных следует, что термообработка при 560°C приводит к уменьшению дисперсии на начальном этапе термообработки, после чего происходит насыщение. Похожее поведение дисперсии наблюдается и при термообработке образцов при 420°C, несмотря на то что при этой температуре изменение размеров нанокристаллов незначительно. Уменьшение дисперсии при низких температурах термообработки также может быть объяснено увеличением идеальности кристаллической решетки. На начальном этапе образования нанокристаллов, когда энергетические уровни „размазаны“, край поглощения

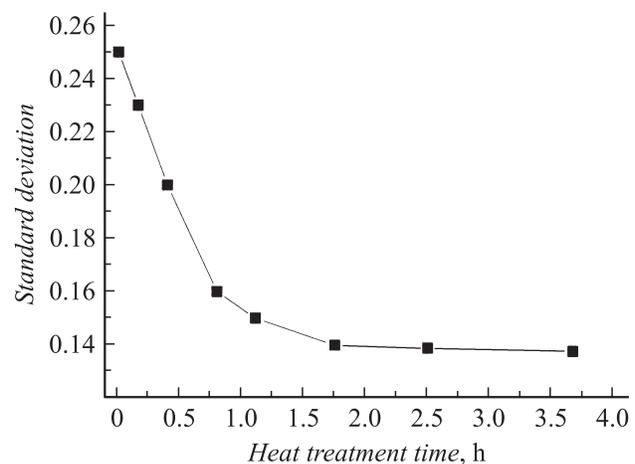


Рис. 9. Зависимость дисперсии размеров нанокристаллов от длительности термообработки.

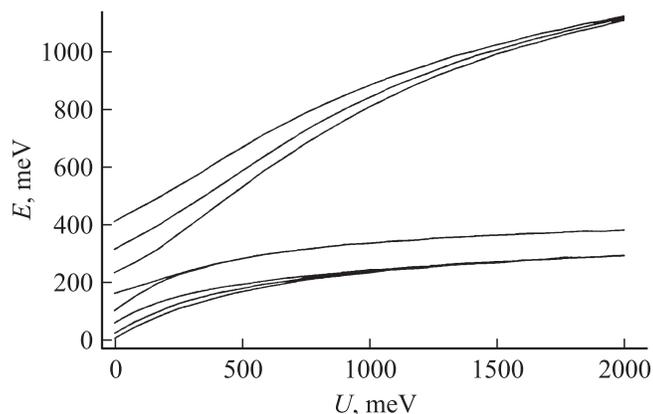


Рис. 10. Зависимость ширины разрешенных зон нанокристаллов от величины периодического потенциала.

не может быть резким, и в таких системах поглощение эквивалентно поглощению в системах с большей дисперсией размеров нанокристаллов.

Для обоснования предположения о влиянии степени кристалличности наноструктур на спектры пропускания исследуемых образцов нами предложена простая модель, позволяющая следить за изменениями энергий электронных состояний при возрастании степени идеальности наноструктуры. Представим нанокристалл как одномерную решетку из нескольких прямоугольных потенциальных барьеров (как в известной модели Кронига–Пенни), помещенную на дне бесконечно глубокой квантовой ямы шириной 20–30 Å. Рост совершенства кристалла свяжем с увеличением периодического потенциала (высоты барьера) над случайным потенциалом матричной среды. Энергетические уровни связанных состояний, возникающие при этом, определялись по методу [16], сводящемуся к решению некоторого трансцендентного уравнения относительно энергий электронных состояний. Уравнение для энергетического спектра решалось при заданных значениях ширины барьера, межбарьерного расстояния (постоянная решетки) и числа барьеров. На рис. 10 приведена зависимость энергии электронных состояний от величины периодического потенциала для наноструктуры, состоящей из четырех барьеров. Из рисунка видно, что с увеличением высоты барьеров ширина разрешенных зон постепенно уменьшается, превращаясь в энергетические уровни. Причем подходящим выбором параметров модели удастся получить сдвиг нижнего энергетического уровня на 0.1 eV, что соответствует экспериментально найденному значению.

Заключение

Таким образом, на основе исследования спектральной зависимости температурного коэффициента поглощения силикатных стекол, содержащих полупроводниковые $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ нанокристаллы в диапазоне температур 20–300°C, показано, что при объяснении оптиче-

ских свойств указанных материалов необходимо учитывать также увеличение степени совершенства кристаллической решетки во время термообработки. Предложена теоретическая модель, которая позволяет вычислить изменения энергетического спектра нанокристаллов в зависимости от степени совершенства кристаллической решетки.

Список литературы

- [1] Алферов Ж.И. // ФТП. 1998. Т. 32. Вып. 1. С. 3–19.
- [2] Masumoto Y., Takagahara T. // Semiconductor Quantum Dots. Berlin: Springer, 2002. 486 p.
- [3] Асрян Л.В., Суриц Р.С. // ФТП. 2004. Т. 38. Вып. 1. С. 3–26.
- [4] Peng X., Manna L., Yang W., Wickham J., Scher E., Kadavanich A., Alivisatos A.P. // Nature. 2000. Vol. 404. P. 59.
- [5] Morgan N.Y., Leatherdale C.A., Drndic M., Jarosz Mirna V., Kastner Marc A., Bawendi M. // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66. P. 075 339.
- [6] Бондарь И.В., Гурин В.С., Соловей Н.П., Молочко А.П. // ФТП. 2007. Т. 41. Вып. 8. С. 959–965.
- [7] Ekimov A.I., Efros A.L. // Phys. Status Solidi. B. 1988. Vol. 150. P. 627–631.
- [8] Суздалев И.П. Нанотехнология физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
- [9] Grigoryan L., Petrosyan P., Petrosyan S., Bellani V., Maglia F. // Eur. Phys. J. B. 2003. Vol. 34. P. 415–419.
- [10] Grigoryan L., Petrosyan P., Petrosyan H., Bellani V. // Opt. Commun. 2008. Vol. 281. P. 5838–5841.
- [11] Бреховских С.М., Никонов Ю.П., Нейч А.И. // ФХС. 1977. Т. 3. Вып. 2. С. 172–176.
- [12] Brus L.E. // Nanostruct. Mater. 1992. Vol. 1. P. 71–81.
- [13] Gyrevich S.A., Ekimov A.L., Kudryavcev I.A., Lublinskaya O.G., Osinski A.B. // Semiconductor. 1994. Vol. 28. P. 830–836.
- [14] Nemeš P., Maly P. // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 87. N 7. P. 3342.
- [15] Wei-Yu Wu, Schuiman J.N., Hsu T.Y., Efron Uzi // Appl. Phys. Lett. 1987. Vol. 51. P. 710–712.
- [16] Sedrakian D., Khachatryan A. // Physica E. 2003. Vol. 19. P. 309–313.