

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК SiO_2 , АКТИВИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ НАНОКРИСТАЛЛАМИ CdS

Гуревич С. А., Екимов А. И., Кудрявцев И. А.,
Осинский А. В., Скопина В. И., Чепик Д. И.

Предлагается метод получения пленок SiO_2 , активированных полупроводниковыми нанокристаллами CdS . Метод основан на напылении пленки из двух независимых источников. Исследованы спектры поглощения, люминесценции и резонансного комбинационного рассеяния. Показано, что в результате термообработки в пленке происходят образование и рост полупроводниковых нанокристаллов CdS хорошего качества.

Введение. В настоящее время наблюдается значительный интерес к исследованию свойств прозрачных сред — стекол, жидкостей, диэлектрических пленок, в которых диспергированы полупроводниковые нанокристаллы, имеющие характерные размеры порядка 1—10 нм [¹⁻⁴]. Оптические, нелинейные оптические и электрооптические свойства таких сред в значительной мере определяются эффектами размерного квантования носителей в нанокристаллах. Эти материалы перспективны для создания эффективных модуляторов света, новых элементов интегральной и нелинейной оптики.

Известно несколько способов получения полупроводниковых нанокристаллов. Наиболее распространенной является технология выращивания из пересыщенного твердого раствора полупроводникового материала в стекле [⁵]. Наряду со сравнительно высоким качеством получаемых нанокристаллов недостаток этой технологии состоит в том, что концентрация полупроводниковой фазы, определяемая растворимостью полупроводника в стекле при температурах варки, оказывается незначительной, как правило, менее 1 % и плохо контролируемой. Помимо названного, используются и другие методы получения нанокристаллов: технология, основанная на выпадении нерастворимой полупроводниковой фазы при химической реакции в жидкостях [⁶], золь-гельная технология [⁷] и ионно-плазменное напыление в высокочастотном разряде [⁸].

Методом ионно-плазменного напыления, который использовался и в данной работе, обычно получают тонкие пленки оксидов, содержащие в виде примеси компоненты полупроводникового материала. Формирование нанокристаллов происходит частично в процессе напыления, но главным образом в результате последующей термической обработки напыленных пленок. При напылении в качестве источника материалов использовались предварительно изготовленные мишени из стекла, активированного полупроводником [⁹], а также составные мишени [¹⁰]. В последнем случае имеются достаточно широкие возможности выбора концентрации полупроводника в материале пленки. Однако если полупроводниковый материал содержит несколько компонент, при распылении составной мишени возникают трудности с сохранением стехиометрии, которые обусловлены существенным различием оптимальных условий распыления сложных полупроводников и оксидов (стекло). С учетом этого в настоящей работе нами была разработана методика получения активированных полу-

проводником (CdS) диэлектрических пленок (SiO_2) путем одновременного напыления из двух независимых источников. Благодаря этому получена высокая степень стехиометрии состава полупроводника в широком диапазоне изменения концентрации полупроводниковой фазы. Анализ спектров оптического поглощения, люминесценции и резонансного комбинационного рассеяния света показывает, что в полученных пленках SiO_2 после термообработки были сформированы нанокристаллы CdS высокого качества.

1. Методика получения

Получение пленок SiO_2 , содержащих компоненты полупроводника CdS, осуществлялось на установке ионно-плазменного напыления SCM-450 «Alcatel». В вакуумной камере установки были расположены два источника типа планарного магнетрона, разработанных для мишеней диаметром 100 мм. Полупроводниковая мишень изготавливалась методом холодного прессования мелкодисперсного порошка CdS полупроводниковой чистоты. Оксидная мишень состояла из высокочистой двуокиси кремния (99.999 % SiO_2). Нанесение пленок осуществлялось в условиях ВЧ разряда при последовательном прохождении подложки над каждым из магнетронов.

В качестве подложек использовались кремний и оптический кварц, прошедшие предварительную химическую обработку. Благодаря ионной очистке подложек в камере установки непосредственно перед напылением были получены высокое качество границы пленка—подложка и хорошая адгезия.

Для получения оксидной пленки высокого оптического качества нами был выбран диапазон плотности мощности ВЧ разряда на SiO_2 -мишени 6—12 Вт/см². При этом скорость напыления составляла 115—180 Å/мин, в условиях, когда подложка находилась над источником. Диапазон плотностей ВЧ мощности на CdS-мишени выбирался исходя из условия получения стехиометрического состава полупроводниковой фазы и составлял 0.7—1.2 Вт/см². Этому диапазону соответствовала скорость напыления на неподвижную подложку 20—80 Å/мин. Нанесение пленок двуокиси кремния с компонентами сульфида кадмия осуществлялось в процессе вращения держателя подложек со скоростью 5—15 об/мин. В этом режиме общая скорость напыления менялась от 20 до 60 Å/мин. Толщина полученных пленок составляла 2—3 мкм.

При нанесении пленок температура подложек не превышала 100° С и определялась преимущественно мощностью ВЧ разряда, что позволяло ограничить миграцию серы по поверхности пленки, а также уменьшить размер полупроводниковых кластеров, образующихся в процессе напыления.

Концентрация компонентов полупроводниковой фазы измерялась методом рентгеновского микроанализа. Измерения проводились в пленках, нанесенных на проводящую кремниевую подложку. Весовое содержание CdS в активированных полупроводником оксидных пленках изменялось в диапазоне от 4 до 25 %. Отклонение от стехиометрического состава CdS не превышало 8 %.

Выращивание полупроводниковых нанокристаллов в полученных пленках производилось в процессе термообработки образцов в открытом реакторе в диапазоне температур 625—1050° С. Время отжига варьировалось от 20 мин до 4 ч.

2. Оптические свойства

Для исследования оптических свойств полупроводниковых нанокристаллов CdS нами были использованы образцы пленок, нанесенные на подложки из оптического кварца, который прозрачен в видимой и ультрафиолетовой частях спектра.

На рис. 1 приведены спектры поглощения ($T=80$ К) серии образцов с концентрацией полупроводниковой фазы 23 %, полученные при разных режимах

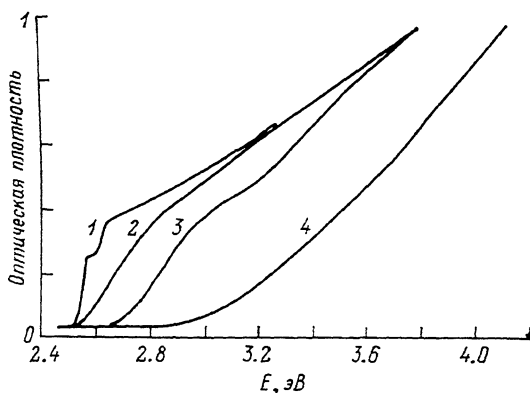


Рис. 1. Низкотемпературные ($T=80$ К) спектры поглощения полупроводниковых нанокристаллов CdS при различных режимах термообработки пленки.

1 — 1050 °C, 4 ч; 2 — 900 °C, 4 ч; 3 — 700 °C, 30 мин; 4 — нетермообработанный образец.

отжига, а также спектр исходного — нетермообработанного образца. Наблюдаемый край поглощения в нетермообработанной пленке (спектр 4), по-видимому, обусловлен поглощением света малыми кластерами CdS, а также примесными центрами, роль которых играют не связанные атомы Cd и S. Как видно из рисунка, в результате термообработки в спектрах происходят изменения — появляется дополнительное поглощение в длинноволновой части спектра, край которого сдвигается в коротковолновую сторону при уменьшении температуры отжига. Как известно, этот сдвиг обусловлен квантово-размерным эффектом [11] и связан с уменьшением среднего размера нанокристаллов при понижении температуры термообработки. В спектре образца с наибольшим средним радиусом нанокристаллов (спектр 1) наблюдается экситонная структура края поглощения, которая связана со спин-орбитальным расщеплением валентной зоны. Спектральное положение этих особенностей хорошо совпадает с соответствующим положением экситонных линий в спектрах поглощения объемных кристаллов CdS. Таким образом, из анализа приведенных спектров поглощения можно сделать вывод, что в результате термообработки в пленке происходят образование и рост полупроводниковых нанокристаллов CdS.

Кроме спектров поглощения, нами также исследовались спектры люминесценции активированных пленок. Измерения проводились при температуре

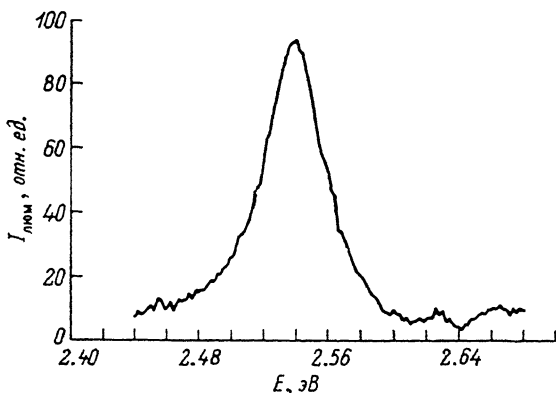


Рис. 2. Спектр люминесценции образца, термообработанного при температуре 1050 °C, 4 ч, измеренный при возбуждении импульсным азотным лазером.

Температура измерения $T=77$ К.

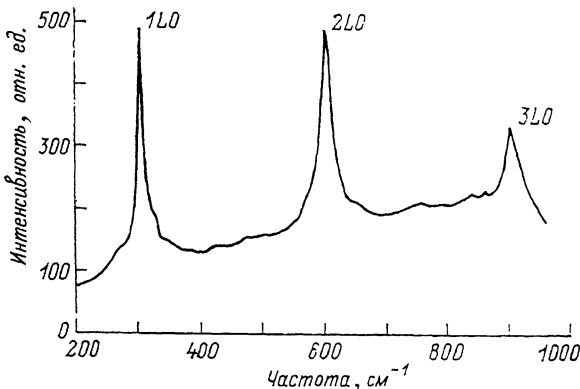


Рис. 3. РКРС спектр образца, термообработанного при температуре 1050 °С (4 ч).

77 К. На рис. 2 приведен спектр люминесценции образца, термообработанного при температуре 1050° С в течение 4 ч. Возбуждение люминесценции осуществлялось импульсным азотным лазером с длиной волны 337 нм, пиковой мощностью 3 кВт и длительностью импульса 10 нс. Спектральное положение наблюдаемой линии, а также кинетика затухания, которая не превышает длительности импульса возбуждения, указывают на межзонный характер рекомбинации в этом случае.

Для дополнительного подтверждения наличия в пленке SiO₂ полупроводниковых нанокристаллов CdS нами была использована методика резонансного комбинационного рассеяния света (РКРС). Спектры регистрировались с помощью двойного решеточного спектрофотометра ДФС-52 с разрешением 0.5 см⁻¹. Измерения проводились при T=300 К в геометрии на отражение. Возбуждение комбинационного рассеяния осуществлялось линией криптонового лазера с λ=4825 Å, излучение которого соответствовало резонансной области для образца, термообработанного при температуре 1050° С, 4 ч. На рис. 3 представлен спектр РКРС этого образца. Частоты пиков наблюдаемых фононных повторений составляют: 304 для первого, 605 для второго и 906 см⁻¹ для третьего повторений. Эти значения совпадают с данными для LO-повторений объемных образцов [12], а также с результатами исследований, проведенных на пленках стекол с CdS [13]. Отметим, что наблюдаемые в нашем случае три фононных повторения, а также интенсивный пик 2LO-обертона свидетельствуют о хорошем качестве кристаллической структуры частиц большого размера.

Заключение. Предлагаемая технология напыления из двух независимых источников пленок SiO₂, активированных сульфидом кадмия, позволяет получать образцы с различным содержанием полупроводниковой фазы в диапазоне от 4 до 25 вес%. Исследования их оптических свойств показали, что в результате термообработки в пленке происходит образование и рост полупроводниковых нанокристаллов CdS хорошего качества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Екимов А. И., Кудрявцев И. А., Иванов М. Г., Эфрос Ал. Л. // ФТТ. 1989. Т. 31. В. 3. С. 192—207.
- [2] Ekimov A. I., Efros Al. L., Shubina T. V., Skvortsov A. P. // J. Lum. 1990. V. 46. P. 97—100.
- [3] Saltiel S. M., van Wonterghem B., Rentzepis P. M. // Opt. Commun. 1990. V. 77. N 1. P. 57—64.
- [4] Morgan R. A., Seung-Han Park, Koch S. W., Peyghambarian N. // Semicond. Sci. Technol. 1990. V. 5. P. 544—548.
- [5] Голубков В. В., Екимов А. И., Онущенко А. А., Цехомский В. А. // ФХС. 1981. Т. 7. В. 4. С. 397—401.

- [6] Rosetty R., Nakahara S., Brus L. E. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 1086.
[7] Modes S., Lianos R. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 153. P. 351.
[8] Hayashi S. H., Fujii M., Yamamoto K. // Japan. J. Appl. Phys. 1989. V. 28. P. L 1416.
[9] Jerominek H., Pigeon M., Patela S., Jacubczyk Z., Delisle C., Tremblay R. // J. Appl. Phys. 1988. V. 63. N 3. P. 957—959.
[10] Keiji Tsunetomo, Hiroyuki Nasu, Haruyuki Kitayama, Akira Kawabuchi, Yukio Osaka, Ken Takiyama. // Japan. J. Appl. Phys. 1989. V. 28. N 10. P. 1928—1933.
[11] Екимов А. И., Онущенко А. А. // Письма ЖЭТФ. 1984. Т. 40. В. 8. С. 337—340.
[12] Briggs R. J., Ramdas A. K. // Phys. Rev. 1976. V. B13. P. 5518—5529.
[13] Jerominek H., Patela S., Pigeon M., Jakubczyk Z., Delisle C., Tremblay R. // J. Opt. Soc. Am. B. 1988. V. 5. N 2. P. 496—506.

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

Получена 6.08.1991
Принята к печати 9.08.1991
