

# Температурная зависимость оптической энергетической щели квантовых точек $CdS_xSe_{1-x}$

© В.П. Кунец<sup>†</sup>, Н.Р. Кулиш, Вас.П. Кунец, М.П. Лисица, Н.И. Малыш

Институт полупроводников Национальной академии наук Украины,  
03028 Киев, Украина

(Получена 14 мая 2001 г. Принята к печати 20 июня 2001 г.)

В диапазоне 4.2–500 К исследована температурная зависимость оптической энергетической щели  $E_g(T)$  квантовых точек  $CdS_xSe_{1-x}$ , синтезированных в боросиликатной стеклянной матрице. Показано, что при  $\bar{r} > a_B$  ( $\bar{r}$  — средний радиус точек,  $a_B$  — радиус боровской орбиты экситона в массивном кристалле) она повторяет зависимость  $E_g(T)$  массивных кристаллов и описывается формулой Варшни во всем исследованном диапазоне температур. При переходе к точкам с  $\bar{r} < a_B$  наблюдается уменьшение коэффициента температурного изменения ширины запрещенной зоны и отклонение от зависимости Варшни в интервале температур 4.2–100 К. Наблюдаемые особенности объясняются уменьшением результирующего макроскопического потенциала электрон-фононного взаимодействия и модификацией колебательного спектра точек при уменьшении их объема.

Ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ) большинства массивных полупроводников уменьшается с ростом температуры, что обусловлено: а) взаимным отталкиванием уровней в зонах при увеличении электрон-фононного взаимодействия (слагаемые Фэна 2-го порядка в теории возмущений); б) тепловым расширением решетки (ангармонизм колебаний) и соответствующей зависимостью энергетической щели от постоянной решетки; в) сглаживанием периодического потенциала, описываемого фактором Дебая–Уоллера; г) взаимодействием межзонных состояний (слагаемые Фэна для межзонной связи) [1–4]. Зависимость  $E_g(T)$  массивных полупроводников детально исследована. Установлено, что наибольший вклад в изменение  $E_g$  вносят первые два механизма.

Данные об энергетической щели полупроводниковых квантовых точек в литературе разрознены, а по ее температурной зависимости — практически отсутствуют. Так, для описания  $E_g(T)$  самоорганизованных квантовых точек InAs в работе [5] использовалась эмпирическая формула Варшни [6], а точек InAs/GaAs — подобное соотношение [7]. Величина  $E_g$  квантовых точек  $CdS_xSe_{1-x}$ , синтезированных в стеклянной боросиликатной матрице, определялась лишь при нескольких фиксированных температурах: 4.2, 77 и 300 К [8]. В то же время температурные исследования несут информацию о процессах электрон-фононного взаимодействия, которые в квантовых точках имеют свои особенности из-за малых размеров и, следовательно, малого числа атомов, влияния границ раздела, механических напряжений и т. д.

Цель работы состояла в исследовании особенностей температурной зависимости оптической энергетической щели квантовых точек  $CdS_xSe_{1-x}$  с  $\bar{r} > a_B$  ( $\bar{r}$  — средний радиус точек,  $a_B$  — радиус боровской орбиты экситона в массивном кристалле), близких по свойствам к массивным кристаллам, и точек с  $\bar{r} < a_B$ , в которых имеют место квантово-размерные эффекты.

Параметры исследуемых точек и массивных кристаллов того же компонентного состава приведены в табли-

це. Ширина запрещенной зоны точек определялась из спектров поглощения, которые измерялись стандартным способом и обрабатывались по методике [8,10]. Температура образцов контролировалась медь-константановой и хромель-алюмелевой термопарами и на протяжении времени измерений поддерживалась постоянной с погрешностью < 2 К. Для точек с  $\bar{r} > a_B$  за величину  $E_g$  принималось значение энергетической щели между дном зоны проводимости и потолком валентной зоны (рис. 1, а), а для точек с  $\bar{r} < a_B$  — расстояние между наименьшими дырочным и электронным квантово-размерными уровнями  $E_{01}^h$  и  $E_{01}^e$  (рис. 1, б). В спектрах коэффициента поглощения  $K$  этим энергетическим щелям соответствуют: в первом случае — точка пересечения зависимости  $K(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - E_g)^{1/2}$  с осью абсцисс, а во втором — первый квантово-размерный максимум поглощения [11], если не учитывать поправку на асимметрию распределения точек по размерам. Случайная

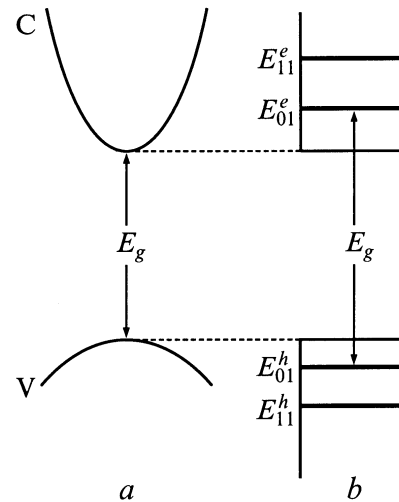


Рис. 1. Ширины: а — запрещенной зоны  $E_g$  массивного кристалла и б — соответствующей энергетической щели квантовой точки с  $\bar{r} < a_B$  (б).

<sup>†</sup> E-mail: kunets@qdots.semicond.kiev.ua

Параметры квантовых точек и массивных кристаллов  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 

Параметр	$\text{CdS}_{0.13}\text{Se}_{0.87}$		$\text{CdS}_{0.32}\text{Se}_{0.68}$	
	квантовые точки	массивный кристалл	квантовые точки	массивный кристалл
$\bar{r}$ , нм	7.63	—	2.90	—
$a_B$ , нм	—	5.09	—	4.48
$\partial E_g/\partial T$ , $10^{-4}$ эВ/К	$-4.40 \pm 0.10$	$-4.64^*$	$-2.80 \pm 0.15$	$-4.73^*$
$\beta$ , К	143	143	—	163
$\theta$ , К	—	$240^*$ [9]	—	$258^*$ [9]

Примечание. \* Данные получены линейной интерполяцией между параметрами CdS и CdSe.

погрешность определения  $E_g$  по спектрам поглощения не превышала 0.01 эВ. В исследуемых структурах имеет место дисперсия размеров, поэтому приведенные в работе зависимости соответствуют квантовым точкам среднего размера.

Экспериментальная зависимость  $E_g(T)$  для стекла КС-19 с квантовыми точками  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  ( $\bar{r} \approx 7.63$  нм) показана на рис. 2, а (точки). Там же штриховой линией приведена соответствующая расчетная зависимость для массивного кристалла. Для стекла КС-19 при  $\bar{r} > a_B$  (см. таблицу) энергетический спектр точек подобен спектру массивных кристаллов, а зависимость  $E_g(T)$  описывается формулой Варшни [6]

$$E_g = E_0 - \alpha T^2(T + \beta)^{-1} \quad (1)$$

во всем исследованном диапазоне температур (рис. 2). В (1)  $E_0 = E_g$  при  $T = 0$  К;  $\alpha$  и  $\beta$  — константы, причем  $\alpha$  обычно сопоставляется с температурным коэффициентом изменения ширины запрещенной зоны  $\partial E_g/\partial T$ , а  $\beta$  — с температурой Дебая  $\theta$ . Из (1) видно, что при  $T \ll \beta$   $\Delta E_g \propto T^2$ , а при  $T \gg \beta$   $\Delta E_g \propto T$ . Эти особенности хорошо видны из рис. 2, а: при низких температурах зависимость  $E_g(T)$  нелинейна, а при высоких — величина  $E_g$  линейно уменьшается с ростом  $T$ . На рис. 2, б та же зависимость представлена в виде  $E_g = f[T^2/(T + \beta)]$ , что позволяет определить коэффициенты  $\alpha \approx \partial E_g/\partial T$  и  $\beta$  с относительной погрешностью < 6% и < 10% соответственно. Они оказались близкими к соответствующим значениям массивных кристаллов того же компонентного состава (см. таблицу и сплошную линию на рис. 2, а).

На рис. 3 приведены температурные зависимости энергетической щели стекол, содержащих точки  $\text{CdS}_{0.32}\text{Se}_{0.68}$  с  $\bar{r} < a_B$ . Их энергетический спектр состоит из набора дискретных уровней, а энергия размерного квантования составляет  $\sim 0.25$  эВ [11]. Зависимость  $E_g(T)$  в этом случае линейна во всем исследованном интервале температур и не описывается формулой (1) в диапазоне 4.2–100 К (рис. 3, б). При этом коэффициент  $\lambda \approx \partial E_g/\partial T$  оказывается значительно меньше, чем в массивном кристалле и в стекле с точками  $\bar{r} > a_B$  (см. таблицу). Это также хорошо видно из рис. 3, а, где штриховой линией показана соответствующая зависимость  $E_g(T)$ , рассчитанная для массивного кристалла по формуле (1).

Для полярных полупроводников CdS и CdSe основными механизмами уменьшения  $E_g$  с ростом  $T$  считаются электрон-фононное взаимодействие и дисторсия кристаллической решетки. Вместе с тем известно [12], что температурная зависимость термического коэффициента объемного расширения  $\gamma(T)$  этих кристаллов носит

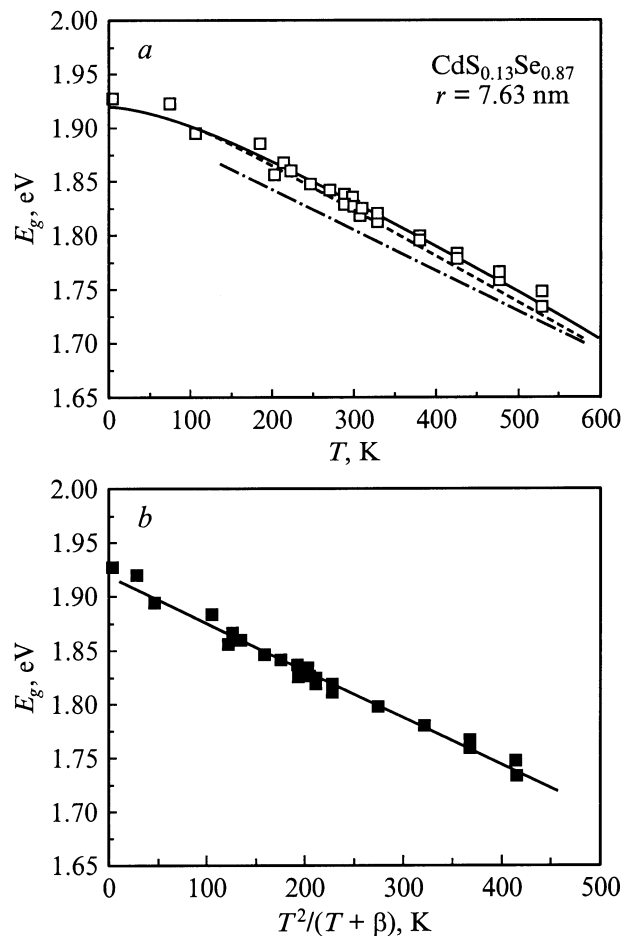
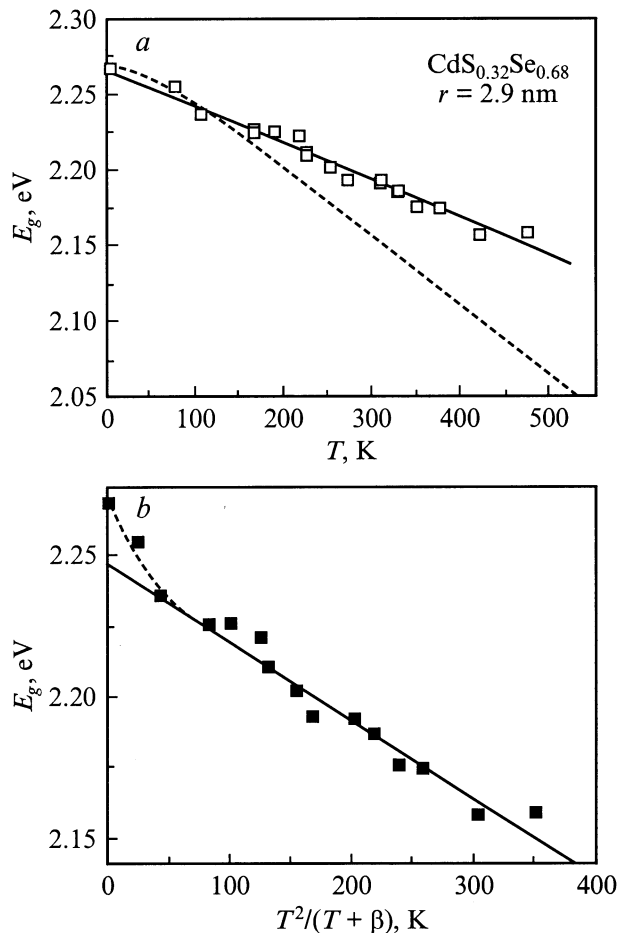


Рис. 2. Температурные зависимости оптической ширины запрещенной зоны квантовых точек  $\text{CdS}_{0.13}\text{Se}_{0.87}$  с  $\bar{r} > a_B$ . Точки (а, б) — эксперимент, сплошные линии (а, б) — расчет по формуле Варшни (1) при  $\alpha = -4.40 \cdot 10^{-4}$  эВ · К<sup>-1</sup>,  $\beta = 143$  К, штриховая линия (а) — расчет по формуле (1) для монокристалла, штрихпунктирная (а) — та же зависимость после учета гидростатического давления матрицы стекла.



**Рис. 3.** Температурные зависимости оптической ширины запрещенной зоны квантовых точек  $CdS_{0.32}Se_{0.68}$  с  $\bar{r} < a_B$ . Точки (a, b) — эксперимент, сплошная линия на рис. a — усреднение по методу наименьших квадратов; штриховая линия на рис. a — расчет по формуле Варшни (1) для массивного кристалла, сплошная линия на рис. b — расчет по формуле Варшни для квантовых точек.

ярко выраженный нелинейный характер. В интервале температур 4.2–200 К коэффициент  $\gamma$  становится отрицательным, а зависимость  $\gamma(T)$  имеет экстремум. В то же время зависимость  $E_g(T)$  в этом интервале температур монотонно изменяется, что свидетельствует о незначительном вкладе дисторсии решетки в уменьшение  $E_g$  с ростом  $T$ . По данным различных источников, доля ангармонизма колебаний в изменении  $E_g$  с температурой составляет от 1 до 25% [6, 13, 14].

В отличие от массивных кристаллов в квантовых точках необходимо учитывать влияние ангармонизма на величину энергии размерного квантования, которая зависит от радиуса точки, и изменение ширины запрещенной зоны, связанное с изменением давления матрицы [15]. Так, например, для квантовых точек  $CdSe$  с  $r = 3.00$  нм увеличение температуры от 200 до 300 К (в интервале, где коэффициент  $\gamma$  большой) вызывает увеличение радиуса вдоль  $C$ -оси на 0.02%. Если учесть зависимость

наинизших энергетических уровней  $E_{01}^e(E_{01}^h)$  от размера, то это приведет к уменьшению  $E_g$  примерно на 0.0001 эВ. В действительности, в указанном диапазоне температур  $\Delta E_g \approx 0.03$  эВ, т.е. относительный вклад дисторсии решетки составляет 0.33%, что коррелирует с данными для массивных кристаллов [13, 14]. Таким образом, можно считать, что основной вклад в зависимость  $E_g(T)$  квантовых точек  $CdS_xSe_{1-x}$  в боросиликатной стеклянной матрице, как и в случае массивных кристаллов, вносит электрон-фононное взаимодействие.

На рис. 2, a штрихпунктирной линией показана также зависимость  $E_g(T)$ , рассчитанная с учетом гидростатического сжатия точек матрицей стекла [15]. Значение  $\partial E_g/\partial T$  в этом случае оказывается несколько меньшим ( $-4.35 \cdot 10^{-4}$  эВ/К) в сравнении со значением, полученным без учета давления ( $-4.40 \cdot 10^{-4}$  эВ/К), т.е. относительный вклад этого эффекта составляет  $\sim 1.5\%$ .

Таким образом, как видно из рис. 2 и 3, при переходе от точек с  $\bar{r} > a_B$  к точкам с  $\bar{r} < a_B$  коэффициент  $\partial E_g/\partial T$  уменьшается, а зависимость  $E_g(T)$  становится линейной в широком диапазоне температур, в том числе и при низких температурах (4.2–100 К).

Уменьшение коэффициента  $\partial E_g/\partial T$  в принципе могло бы быть вызвано уменьшением величины электрон-фононного взаимодействия. Однако с уменьшением радиуса точек до радиуса полярона в массивном кристалле константа электрон-фононного взаимодействия возрастает [16], что противоречит высказанному предположению. Вместе с тем очевидно, что уменьшение объема точки уменьшает полное число атомов (элементарных ячеек или осцилляторов), принимающих участие в колебаниях (фактор I), и ведет к пространственному ограничению периодичности упругих свойств кристаллической решетки (фактор II).

При достаточно больших размерах кристалла граничные условия (фактор II) слабо влияют на спектр колебаний и могут не учитываться при анализе процессов рассеяния. Такие условия легко реализуются уже для макрокристаллов с диаметром  $\sim 1$  мкм, колебательный спектр которых идентичен спектру массивных кристаллов. В квантовой точке с  $r \approx a_B$  граничные условия играют значительную роль. Если бы поверхностные атомы противоположных граней точки в форме куба колебались в фазе, то это было бы эквивалентно выполнению циклических граничных условий Борна–Кармана и влияния границы раздела (размерных эффектов) на *колебательный* спектр не было бы. Однако даже в этом случае он модифицировался бы под влиянием фактора I, т.е. за счет уменьшения числа элементарных осцилляторов.

В реальной ситуации условие циклическости граничных условий нарушается и волновой вектор фонона  $q$  ограничивается со стороны малых значений, т.е.

$$\frac{2\pi}{d} = \frac{\pi}{r} \leq q \leq \frac{\pi}{a}, \quad (2)$$

где  $d$  — диаметр точки,  $a$  — постоянная решетки. Из (2) видно, что для массивного кристалла ( $r \rightarrow \infty$ )  $q_{\min} \rightarrow 0$ ,

т. е. в нем могут генерироваться упругие волны большой длины, которые обычно описываются в континуальном приближении, а  $q_{\max} \rightarrow \pi/a$ , т. е. со стороны коротких волн длина волны фонона в твердом теле ограничена постоянной кристаллической решетки. Ограничение колебательного спектра квантовых точек со стороны длинных волн ( $q_{\min} > \pi/r$ ) является причиной того, что звуковые волны с  $\lambda \gg d$ , для которых  $q \rightarrow 0$ , в них не возбуждаются. Возбуждение такой волны было бы эквивалентно простому смещению точек в пространстве как целого, так как при  $\lambda \gg d$  смещением атомов, расположенных на расстоянии диаметра точки, можно пренебречь. Таким образом, пространственное ограничение периодичности упругих свойств кристаллической решетки квантовой точки (фактор II) ведет к ограничению колебательного спектра со стороны малых значений волнового вектора и связанному с этим уменьшению числа возможных колебательных состояний в данной колебательной моде. Необходимо помнить также, что число фононных состояний кристалла определяется числом элементарных ячеек  $N$  и числом атомов  $S$  на одну ячейку, т. е. равно  $3SN$ . В кристаллах  $A^{IV}B^{VI}$  элементарная ячейка содержит две молекулы (4 атома). Поэтому общее число фононных состояний равно  $12N$ . При уменьшении радиуса точки от  $\sim 7.6$  до  $\sim 3.0$  нм ее объем  $V$  (число элементарных ячеек или осцилляторов) уменьшается на 94%, что ведет к существенному уменьшению плотности колебательных состояний ( $\sim V/8\pi^3$ ).

Основным фононным механизмом рассеяния носителей заряда в точках  $CdS_xSe_{1-x}$  является рассеяние на объемных продольных оптических (LO) модах [16–18], которые легко регистрируются в спектрах комбинационного рассеяния света 1-го порядка в виде достаточно интенсивных пиков [19]. Менее эффективными являются процессы рассеяния на поверхностных оптических модах, а также на объемных и поверхностных акустических модах [18]. Значительное уменьшение числа элементарных осцилляторов (электрических диполей в случае LO-мод, фактор I) при переходе к точкам малых размеров ( $\bar{r} < a_B$ ) уменьшает величину суммарной электрической поляризации решетки. В итоге уменьшается величина результирующего макроскопического потенциала  $V_j(\mathbf{r})$ , который является дальнедействующим и входит в суммарный потенциал электрон-фононного взаимодействия наряду с компонентами, изменяющимися в масштабах постоянной решетки. Последнее ведет к изменению энергии носителя заряда. Уменьшение  $V_j(\mathbf{r})$  по сути эквивалентно уменьшению поля Лоренца, пропорционального  $\mathbf{P}/3\epsilon_0$ , где  $\mathbf{P}$  — суммарная поляризация. Величина поля в конкретной точке  $\mathbf{r}_0$  определяется вкладом от всех остальных осцилляторов, ограниченных объемом квантовой точки. В то же время величина электрической поляризации решетки наибольшая для состояний с  $q \rightarrow 0$ , число которых также уменьшается за счет эффектов пространственного ограничения (фактор II).

Таким образом, можно предполагать, что основной причиной уменьшения коэффициента  $\partial E_g/\partial T$  при пе-

реходе к квантовым точками малых размеров является уменьшение их объема и связанное с этим уменьшение числа элементарных ячеек (осцилляторов), а также изменения колебательного спектра точек при пространственном ограничении периодичности упругих свойств их кристаллической решетки. Оба фактора уменьшают результирующий макроскопический потенциал, через который электрон взаимодействует с решеткой.

Линейность зависимости  $E_g(T)$  для стекол, содержащих точки малого размера ( $\bar{r} < a_B$ ), в рамках модели, описываемой формулой Варшни, могла бы быть объяснена уменьшением температуры Дебая. Действительно, если в (1) положить  $\beta = 0$ , то расчетная зависимость  $E_g(T)$  станет линейной. Предположение о возможности уменьшения температуры Дебая до нуля ( $\theta \rightarrow 0$ ) высказывалось еще в работах [20,21], где теоретически исследовались случаи понижения мерности твердого тела и, в частности, цепочечные и слоистые кристаллы и было найдено, что при уменьшении или отсутствии взаимодействия между слоями вероятность распространения упругих волн перпендикулярно слоям уменьшалась и приближалась к нулю. Однако утверждение о стремлении  $\theta$  к нулю может рассматриваться в данном случае лишь как предположение, требующее дальнейшей экспериментальной проверки.

Работа частично финансировалась Международной соросовской программой поддержки образования в области точных наук (ISSEP), грант № EPU 052023.

## Список литературы

- [1] H.Y. Fan. Phys. Rev., **82**, 900 (1951).
- [2] Ch. Keffler, T.M. Hayes, A. Bienenstock. Phys. Rev. Lett., **21**, 1676 (1968).
- [3] Ph. Allen, V. Heine. J. Phys. C.: Sol. St. Phys., **9**, 2305 (1976).
- [4] Б. Ридли. *Квантовые процессы в полупроводниках* (М., Мир, 1986).
- [5] L. Brusaferrri, S. Sanguinetti, E. Grilli, M. Guzzi, A. Bignazzi. Appl. Phys. Lett., **69**, 3354 (1996).
- [6] Y.P. Varshni. Physica, **34**, 149 (1967).
- [7] F. Adler, M. Geiger, A. Bauknecht, D. Haase, P. Ernst, A. Dornen, F. Scholz, H. Schweizer. J. Appl. Phys., **83**, 1631 (1998).
- [8] N.R. Kulish, V.P. Kunets, M.P. Lisitsa. Superlat. Microstruct., **22**, 341 (1997).
- [9] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник под ред. С.А. Медведева (М., Наука, 1979) с. 48.
- [10] Н.Р. Кулиш, В.П. Кузнец, М.П. Лисица, Н.И. Малыш. Укр. физ. журн., **37**, 1141 (1992).
- [11] V.P. Kunets. Semiconductor Physics, Quant. Electron. & Optoelectron., **2**, 23 (1999).
- [12] В.С. Оскотский, И.Б. Кобяков, А.В. Солодухин. ФТТ, **22**, 1478 (1980).
- [13] Н.В. Фомин. ФТП, **15**, 1625 (1981).
- [14] А.Ф. Ревинский. Изв. вузов. Физика, вып. 8, 3 (1996).
- [15] В.П. Кузнец. Укр. физ. журн., **43**, 64 (1998).
- [16] J.S. Marini, B. Stebe, E. Kartheuser. Phys. Rev. B, **50**, 14 302 (1994).

- [17] E. Roca, C. Trallero-Giner, M. Cardona. Phys. Rev. B, **49**, 13 704 (1994).
- [18] Kasunori Oshiro, Koji Akai, Mitsuru Matsuura. Phys. Rev B, **58**, 7986 (1998).
- [19] V.P. Kunets, N.R. Kulish, M.P. Lisitsa, A. Mlayah, M.Ya. Valakh. Ukr. Phys. J., **45**, 164 (2000).
- [20] В.В. Тарасов. ЖФХ, **24**, 11 (1950).
- [21] Л.М. Тарасова, В.В. Тарасов. ДАН СССР, **107**, 719 (1956).

Редактор Т.А. Полянская

## Temperature dependence of the energy gap in $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ quantum dots

V.P. Kunets, N.R. Kulish, Vas.P. Kunets, M.P. Lisitsa, N.I. Malysh

Institute of Semiconductor Physics  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
03028 Kiev, Ukraine

**Abstract** The temperature dependence of the energy gap  $E_g(T)$  in  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  quantum dots synthesized in a borosilicate glass matrix has been investigated in the range of 4.2–500 K. A dependence similar to that for bulk crystals is observed for dots with  $\bar{r} > a_B$  ( $\bar{r}$  being an average radius of the dot and  $a_B$  the Bohr exciton radius in the bulk), which is described by Varshni formula within the whole temperature range. Deviations from the Varshni dependence in the range 4.2–100 K and smaller band-gap temperature coefficient are observed for dots with  $\bar{r} < a_B$ . Results are explained in terms of the decrease of the macroscopic electron-phonon potential and the modification of the vibration spectrum peculiar to the dot volume shrinkage.