

05;06;12

Исследование кинетики роста микрокристаллов $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ в силикатном стекле

© П.Г. Петросян, Л.Н. Григорян

Ереванский государственный университет,
375025 Ереван, Армения
e-mail: ppetros@www.physdep.r.am

(Поступило в Редакцию 5 декабря 2001 г.)

Исследовались спектры пропускания композитного материала силикатное стекло– $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ в зависимости от времени термообработки. Показано, что наблюдаемый сдвиг края поглощения в сторону длинноволновой области спектра в начальном этапе термообработки обусловлен ростом числа критических зародышей, а дальнейший сдвиг спектра — ростом размеров полупроводниковых нанокристаллов.

В последнее время интенсивно исследуются оптические и электрические свойства полупроводниковых композитных материалов (КМ), представляющих собой полупроводниковые включения в диэлектрической матрице. В таких материалах в зависимости от размеров полупроводниковых включений могут наблюдаться эффекты, связанные с размерным квантованием энергетического спектра электронов и дырок. Известен ряд работ, посвященных оптическим свойствам КМ, содержащих элементарные и бинарные полупроводниковые соединения в виде включения [1–3].

В данной работе исследована кинетика роста микрокристаллов $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ в силикатном стекле. Измерялись спектры пропускания КМ в различных стадиях образования микрокристаллов $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ и с помощью наблюдаемых особенностей в спектре, в частности с помощью сдвига края оптического поглощения, исследовалась кинетика роста микрокристаллов в силикатном стекле.

Изготовление КМ силикатное стекло– $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ проводилось по известной технологии варки стекла, в исходный состав которого были введены полупроводниковые фазы CdSe и CdS в концентрациях порядка одного весового процента. Процесс варки проводился при температурах 1350–1400°С. Концентрация полупроводниковой фазы определялась предельной растворимостью полупроводника в стекле при температуре варки и составляла несколько десятых долей процента [1]. При быстром охлаждении такого расплава образуется пересыщенный твердый раствор полупроводника в силикатном стекле. Такая метастабильная фаза при комнатной температуре может существовать сколь угодно долго, однако при повышении температуры начинается ее распад и флуктуационное образование зародышей полупроводниковых микрокристаллов и происходит их дальнейший рост за счет диффузии полупроводникового вещества из пересыщенного твердого раствора.

Исследуемые образцы представляли собой плоскопараллельные, полированные с обеих сторон пластинки с толщиной до 1 мм. Спектры пропускания исследовались в диапазоне 200–700 нм с помощью оптического универсального вычислительного комплекса КСВУ-23.

Образцы КМ силикатное стекло– $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ после изготовления подвергались термообработке в воздухе. Установлено, что даже длительная термообработка ниже 400°С не приводит к заметному изменению спектров пропускания. При температуре термообработки выше 400°С наблюдается сдвиг края поглощения в сторону длинноволновой области спектра. При заданной температуре обработки с увеличением времени отжига сдвиг края поглощения постепенно замедляется и после некоторого времени практически прекращается. Дальнейший сдвиг края поглощения можно получить лишь увеличением температуры термообработки.

Для выяснения роли стеклянной матрицы в трансформации спектров КМ нами измерялись также спектры пропускания силикатного стекла, не содержащего полупроводниковые включения. На рис. 1 приведены спектры пропускания силикатного стекла (кривые 1–3) и КМ силикатное стекло– $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ (кривые 4–9) в зависимости от времени термообработки.

Исследования показали, что длительная термообработка силикатного стекла при 570°С может привести к сдвигу края пропускания силикатного стекла до 340–350 нм. В области же спектра от 350 до 700 нм стеклянная матрица практически является прозрачной, поэтому можно заключить, что сдвиг края поглощения КМ в области длин волн больше 350 нм обусловлен только присутствием полупроводниковой фазы в стекле. Как видно из рис. 1, в спектрах пропускания КМ силикатное стекло– $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ наблюдается длинный хвост при термообработке длительностью до 40 мин. По ходу увеличения времени термообработки хвост в спектре пропускания укорачивается и при обработке более 40 мин отчетливо наблюдается (кривые 6–9) краевое поглощение света.

Мы предполагаем, что после начального этапа термообработки в силикатном стекле образуются вкрапления полупроводникового твердого раствора $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ такого размера, в которых проявляется зонная структура полупроводника.

Для нахождения края поглощения была определена спектральная зависимость коэффициента поглощения $\alpha = \alpha(\hbar\omega)$. Зависимость $\alpha = \alpha(\hbar\omega)$ описывается

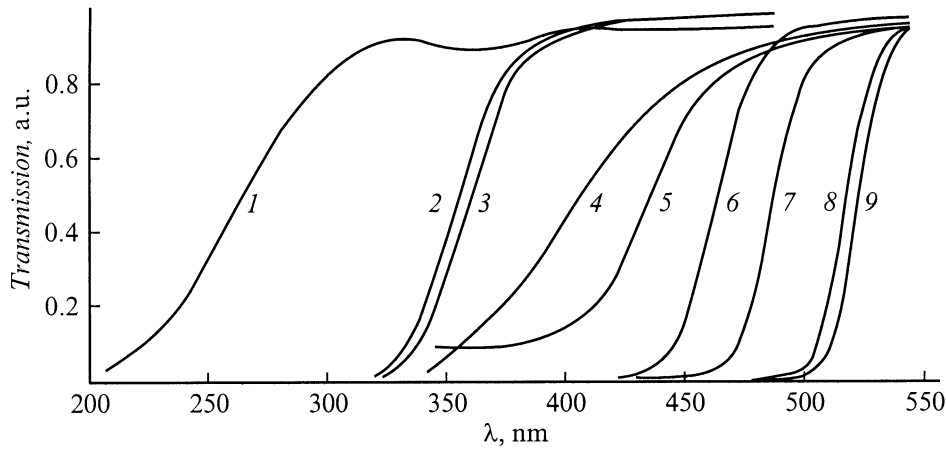


Рис. 1. Спектры пропускания силикатного стекла (1–3; температура термообработки $T = 570^\circ\text{C}$; время термообработки, min: 1 — 0, 2 — 2, 3 — 60) и КМ силикатное стекло– $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ (4–9; $T = 450^\circ\text{C}$; время термообработки, min: 4 — 0, 5 — 15, 6 — 40, 7 — 60, 8 — 120, 9 — 180).

зависимостью $(\hbar\omega - E_g)^{1/2}$, что, как известно, соответствует прямым разрешенным переходам. Используя такую аппроксимацию, мы определили край поглощения, что совпадает с шириной запрещенной зоны полупроводникового твердого раствора. Сдвиг края поглощения КМ силикатное стекло– $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ обусловлен присутствием полупроводниковых микрокристаллов в матрице, которые образуются в процессе фазового распада пересыщенного твердого раствора. Обычно отличаются три стадии фазового распада: зародышеобразование, диффузионный рост полупроводниковых кристаллов и коалесценция [1].

Сдвиг спектра пропускания исследуемых образцов в начальном этапе термообработки (до 40 min) мы связываем с процессом зародышеобразования, а дальнейший сдвиг спектра объясняется с помощью диффузионного роста зародышей [4].

В пользу выделения этапа зародышеобразования свидетельствует и тот экспериментальный факт, что при термообработке 550°C сдвиг края поглощения КМ силикатное стекло– $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ от 380 до 600 nm происходит за считанные минуты, что нельзя связывать с диффузионными процессами.

В процессе диффузионного роста, согласно [5], радиус кристаллитов R изменяется со временем (t) по закону

$$R(t) = \left[\frac{2Dt(C_0 - C_e)}{C_p - C_e} \right]^{1/2},$$

где C_0 — концентрация полупроводниковой фазы в матрице в начале процесса, C_e — равновесная концентрация полупроводниковой фазы в матрице, C_p — концентрация полупроводника в микрокристалле, D — эффективный коэффициент диффузии.

Хорошо известно, что в полупроводниковых кристаллах достаточно малых размеров (порядка нанометров) наблюдается размерное квантование энергетического

спектра электронов и дырок, что приводит к коротковолновому сдвигу края поглощения относительно его положения в объемном полупроводнике. Принимая, что и в данном случае сдвиг края оптического пропускания происходит за счет размерного квантования, средний радиус нанокристаллов можно определить в приближении, что зоны электронов и дырок имеют параболическую форму с массами m_e и m_h и не учитывается взаимодействие электрона и дырки, по формуле [6]

$$R = \frac{\hbar\pi}{\sqrt{2\mu(\hbar\omega_0 - E_g)}},$$

где $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$ — приведенная масса, E_g — ширина запрещенной зоны объемного полупроводника, \hbar — постоянная Планка.

Далее можно построить зависимость среднего радиуса нанокристаллов $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ от времени термообработки (рис. 2). Ширина запрещенной зоны объемного $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ определяется на основе измерения спектров пропускания таких же образцов, которые подвергались

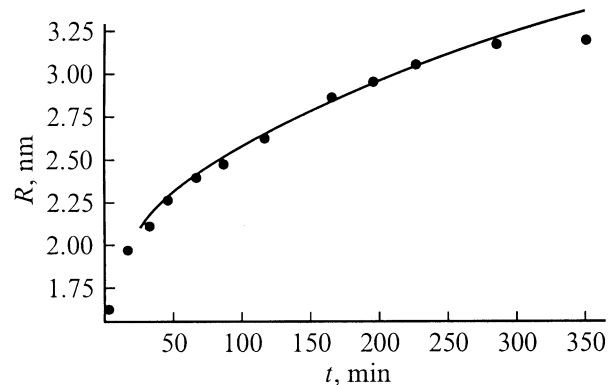


Рис. 2. Зависимость среднего радиуса нанокристаллов $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ от времени термообработки.

длительной термообработке при более высокой температуре (например, $570^\circ C$). При этом можно считать, что полупроводниковые включения увеличиваются настолько, что их характерный размер становится больше длины волны Де Бройля в материале $CdSe_{1-x}S_x$, вследствие чего эффектом размерного квантования можно пренебречь. Ширина запрещенной зоны объемного $CdSe_{1-x}S_x$ в этом случае составляет $E_g = 2\text{ eV}$. В работе [7] в результате систематического исследования оптических свойств твердого раствора $CdSe_{1-x}S_x$ была получена зависимость оптической ширины запрещенной зоны от состава твердого раствора

$$E_g = 1.89 + 0.16x + 0.41x^2. \quad (1)$$

Используя выражение (1), при $E_g = 2\text{ eV}$ получаем $x = 0.36$. После начального этапа кристаллизации наблюдается линейная зависимость радиуса включения от квадратного корня из времени термообработки: зависимость $R = R(t)$ можно приблизительно описать эмпирическим выражением $R = (16 + 0.9t^{1/2})\text{ \AA}$ (t — измеряется в min). Из этого следует, что на начальном этапе роста образуются зародыши размером 16 \AA , далее начинается их диффузионный рост. Отклонение от корневой зависимости наблюдается лишь по истечении достаточно долгого времени (более 4 h). Причиной тому может послужить тот факт, что после длительной термообработки матрица обедняется и ее уже нельзя считать пересыщенным твердым раствором, для которого имеет место корневая зависимость $R = R(t)$. Согласно оценкам, в результате длительной термообработки при $450^\circ C$ размер зародышей достигает приблизительно 32 \AA .

Как было показано в [1], на первой стадии фазового распада средний размер образовавшихся устойчивых частиц практически равен критическому и не меняется, а происходит только увеличение их количества.

Сдвиг границы пропускания в длинноволновую область спектра при малых временах отжига можно объяснить исходя из теории Максвелла–Гарнетта. Согласно этой теории, длинноволновый сдвиг кривых пропускания при отжиге объясняется ростом поглощения по мере увеличения объемной доли микрокристаллов [8].

Согласно теории Максвелла–Гарнетта, зависимость коэффициента поглощения $\alpha(t)$ от длительности отжига можно представить в виде

$$\alpha = \frac{18\pi\epsilon_m^{3/2}f}{\lambda} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}, \quad (2)$$

где ϵ_1 и ϵ_2 — действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости полупроводниковых частиц; ϵ_m — диэлектрическая проницаемость матрицы; $f = (4/3)\pi N(t)R_0^3$ — объемная доля микрокристаллов, где $N(t)$ — концентрация зародышей, R_0 — средний радиус критических зародышей.

Для полупроводникового твердого раствора $CdSe_{1-x}S_x$ в работе [7] были получены дисперсионные

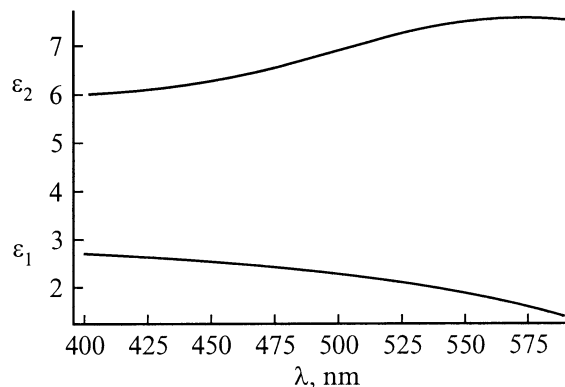


Рис. 3. Спектральные зависимости действительной (ϵ_1) и мнимой (ϵ_2) частей диэлектрической проницаемости $CdSe_{1-x}S_x$ ($x = 0.36$).

кривые для коэффициента преломления и поглощения в диапазоне $350\text{--}600\text{ nm}$. Полученные экспериментальные зависимости $n = n(\lambda)$ и $\alpha = \alpha(\lambda)$ при $x = 0.36$ с достаточной точностью можно описать следующими эмпирическими выражениями:

$$n = 2.49 + 0.29e^{-102(\lambda-0.57)^2}, \quad \alpha = 71.2 - 85.6\sqrt{\lambda}.$$

Используя соотношения $\epsilon_1 = n^2 - \alpha^2$ и $\epsilon_2 = 2n\alpha$, были определены спектральные зависимости действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости, что и приведено на рис. 3.

Принимая, что в начальном этапе термообработки наблюдаемый сдвиг спектра пропускания обусловлен увеличением числа возникающих критических зародышей, а их размер остался неизменным, экспериментальные кривые аппроксимировались выражением $I = I_0(1 - R)e^{-\alpha d}$ (экспериментально установлено, что $R \ll 1$), где коэффициент поглощения определяется выражением (2). На основе этой аппроксимации определялась концентрация зародышей в зависимости от времени термообработки. В таблице приведены эти значения.

На этапе диффузионного роста зародышей непосредственно после этапа зародышеобразования концентрация критических зародышей больше не меняется, происходит только увеличение их размеров. Если предположить, что сдвиг края поглощения в длинноволновую область спектра и на втором этапе термообработки

$t, \text{ min}$	$N, \text{ cm}^{-3}$	$R, \text{ \AA}$
0	$3.2 \cdot 10^{15}$	16
15	$5.2 \cdot 10^{15}$	16
40	$6.8 \cdot 10^{15}$	16
60	$6.8 \cdot 10^{15}$	21
120	$6.8 \cdot 10^{15}$	23
180	$6.8 \cdot 10^{15}$	24
280	$6.8 \cdot 10^{15}$	25.5

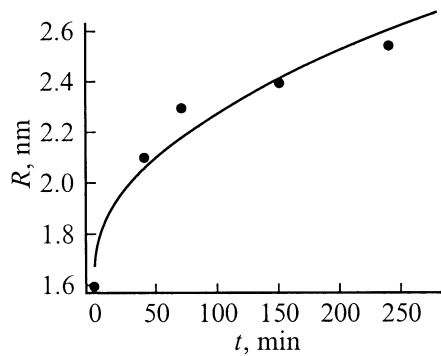


Рис. 4. Зависимость среднего радиуса нанокристаллов $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ от времени термообработки, рассчитанная согласно теории Максвелла–Гарнетта.

обусловлен только увеличением объемной доли микрокристаллов при неизменной концентрации зародышей ($N_i = 6.8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), то зависимость радиуса микрокристаллов от времени термообработки определяется аналогичной аппроксимацией. Значения R также приведены в таблице. Поскольку предполагалось, что на втором этапе рост кристаллов обусловлен диффузией, то должна наблюдаться корневая зависимость радиуса включения от времени термообработки. На рис. 4 приведена зависимость $R = R(t)$, которая наилучшим образом аппроксимируется эмпирическим выражением

$$R = (16.74 + 0.6\sqrt{t}) \text{ (\AA)}.$$

Таким образом, зависимости радиуса зародышей от времени термообработки, определенные вышеупомянутыми методами, с достаточной точностью описываются корневой зависимостью, которая характерна для этапа диффузионного роста микрокристаллов.

Длинноволновый сдвиг кривых пропускания при отжиге можно объяснить как с помощью размерного квантования в нанокристаллах, так и ростом поглощения по мере увеличения объемной доли микрокристаллов. Отнести сдвиг спектра пропускания только к одному из вышеуказанных двух механизмов мы считаем нецелесообразным. На начальном этапе зародышеобразования

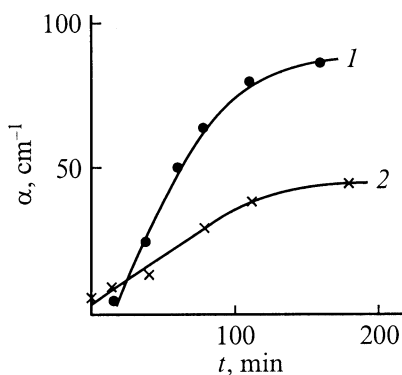


Рис. 5. Зависимость коэффициента поглощения от времени отжига для $\lambda = 450 \text{ nm}$. 1 — эксперимент, 2 — теория.

пока не сформировалась кристаллическая структура полупроводника, возникновение кластеров приводит к изменению эффективной диэлектрической проницаемости, что и смещает край пропускания в длинноволновую область спектра. После начального этапа термообработки, когда уже в кластерах формируется кристаллическая структура, на сдвиг спектра пропускания свое влияние начинает оказывать поглощение в самом кристалле.

Чтобы выяснить вклад вышеуказанных двух механизмов, сравнивались зависимости коэффициента поглощения от времени термообработки, полученные из эксперимента при $\lambda = 450 \text{ nm}$ и рассчитанные с помощью формулы (2) (рис. 5). Как видно из полученных зависимостей, на начальном этапе термообработки они достаточно близки, а это свидетельствует о том, что на начальном этапе сдвиг края пропускания можно объяснить увеличением объемной доли микрокристаллов в матрице. Различие в значениях коэффициента поглощения при временах отжига более 40 min указывает на то, что необходимо учитывать также поглощение в самом кристалле.

Методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами был определен размер микрокристаллов $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$. Измерения показали, что размер микрокристаллов в образцах, подвергнутых термообработке в течение 4 h, при 450°C составляет $R_0 = 42 \text{ \AA}$.

Как было показано в работе [6], размеры микрокристаллов, определенные в результате рентгеновских измерений, всегда получается больше среднего значения, поскольку те микрочастицы, у которых размер меньше среднего, практически не участвуют в рассеянии. Реальный средний размер микрокристаллов, согласно [6], определяется через $\bar{R} = 0.86R_0$, где \bar{R}_0 — значение, полученное в монодисперсном приближении с помощью рентгеновских измерений. В нашем случае \bar{R} будет 36 \AA , что находится в хорошем согласии со значением, определенным из эмпирического выражения (1).

Полученные результаты указывают на то, что на втором этапе термообработки наблюдаемый сдвиг в спектре пропускания происходит в основном за счет размерного квантования. Если предположить, что весь сдвиг обусловлен только эффектами размерного квантования, то для среднего размера микрокристаллов должен получиться меньший размер, чем в действительности, что и подтверждает проведенное измерение.

Таким образом, обобщая полученные результаты, можно заключить, что сдвиг края поглощения КМ силикатное стекло– $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ на начальном этапе (до 40 min, $T = 450^\circ\text{C}$) термообработки обусловлен ростом числа критических зародышей размером 16 \AA , а дальнейший сдвиг спектра — ростом размеров полупроводниковых нанокристаллов.

Авторы благодарят И.М. Гулиняна за помощь в проведении расчетов.

Список литературы

- [1] Гуревич С.А., Екимов А.И., Кудрявцев И.А. и др. // ФТП. 1994. Т. 32. Вып. 5. С. 830.
- [2] Hassan K.M., Sharma A.K., Narayan J. // Applied Phys. Lett. 1999. Vol. 75. N 9. P. 1222–1224.
- [3] Thielsh R., Bohme T., Reiche R., Schlafer D. // Mono Structured Materails, 1998. Vol. 10. N 2. P. 131–149.
- [4] Петросян П.Г., Григорян Л.Н. // Материалы второй Нац. конф. „Полупроводниковая микроэлектроника“. Изд-во Егу, 1977. С. 212.
- [5] Kampmann R., Wagner R. Decomposition of Alloys: the Early Stages. 91. Oxford, 1983.
- [6] Екимов А.И., Эфрос Ал.А. Материалы XII Зимней школы по физике полупроводников. Л., 1986. С. 65–106.
- [7] El-Nahass M.M., Jamjoum O., Howaity S.M.A.I // J. Mater. Sci. Lett. 1990. N 9. P. 79–82.
- [8] Bohren S.F., Haffman D.R. Absorption and Scattering of Ligth by Small Particles. New York: Willy J. and Sons, 1983.