

08

Влияние случайного потенциала на оптические свойства полупроводниковых $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ нанокристаллов

© Д.М. Седрамян, П.Г. Петросян, Л.Н. Григорян

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

(Поступило в Редакцию 13 марта 2014 г.)

Получены полупроводниковые нанокристаллы $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ в силикатном стекле с разной степенью совершенства кристаллической решетки. Показано, что наблюдаемые особенности в спектрах оптического пропускания и фотолюминесценции в начальном этапе термообработки невозможно объяснить только диффузионным ростом нанокристаллов. Необходимо учитывать, что в начальной стадии образования нанокристаллов в них существуют структурные дефекты.

Введение

В последнее время в физике полупроводников развивается новая область, где исследуются оптические и электрические свойства мельчайших полупроводниковых кристаллов, размеры которых составляют несколько нанометров [1–3]. Особый интерес представляют полупроводниковые нанокристаллы в силикатном стекле, поскольку они уже нашли свое применение в оптоэлектронных устройствах [4–6].

По сравнению с объемными полупроводниками в нанокристаллах ограничивается движение электрона, что приводит к квантованию энергии. Возникают дискретные энергетические уровни, местоположение которых сильно зависит от размера и формы нанокристалла [7,8]. При вычислении энергетического спектра обычно учитывается распределение периодического потенциала и рассматриваются ограничения движения экситона в периодическом поле. Однако, как показывают исследования проведенные электронным микроскопом [9–11], в начальной стадии зародышеобразования в нанокристаллах присутствует несовершенная кристаллическая решетка. Таким образом, в нанокристалле существуют как периодический, так и случайно изменяющийся потенциал, который также дает вклад в формирование зонной структуры. Влияние случайного потенциала на зонную структуру, а следовательно, на оптические свойства полупроводниковых нанокристаллов на наш взгляд представляет практический и научный интерес.

В настоящей работе исследуется влияние случайного потенциала на оптические свойства полупроводниковых нанокристаллов $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ в силикатном стекле.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Нанокристаллы $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ в силикатном стекле были получены по технологии, описанной в работе [12]. Образцы отличались друг от друга средними размерами

нанокристаллов. Выращивание полупроводниковых нанокристаллов разных размеров и разной степени совершенства кристаллической решетки осуществлялось путем установления температуры и времени последующей термообработки силикатного стекла. Термообработка образцов происходила в программно-управляемой печи при температуре 530°C . Данная температура термообработки достигалась в течение одного часа, после чего образцы оставались при данной температуре. Отжиг стекол приводил к их окрашиванию в цвет от светло-желтого до темно-красного.

Спектры пропускания и фотолюминесценции исследовались в диапазоне $300\text{--}900\text{ nm}$ с помощью спектрометров USB-4000 (Ocean optics Inc.) и Cary Eclipse fluorescence spectrometer.

На рис. 1 приведены спектры пропускания образцов, измеренные до и после проведения различ-

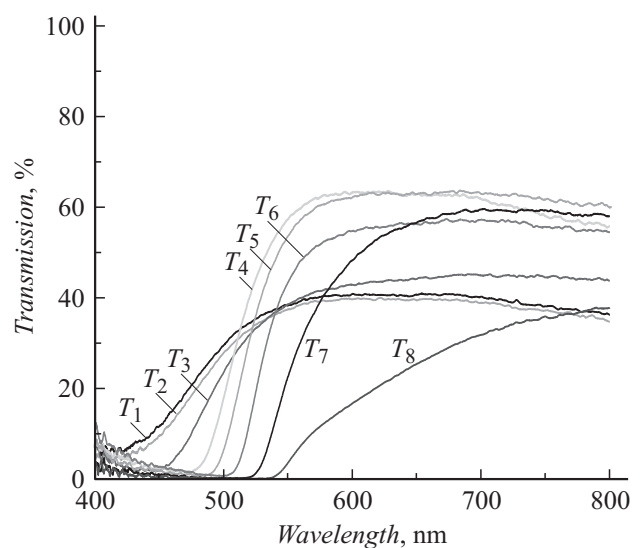


Рис. 1. Спектры пропускания силикатных стекол, содержащих полупроводниковые $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ нанокристаллы (образец T_1 — без термообработки, образцы T_2, T_3, \dots, T_8 отжигались при 530°C соответственно $t_2 = 5\text{ min}$, $t_3 = 15\text{ min}$, $t_4 = 35\text{ min}$, $t_5 = 65\text{ min}$, $t_6 = 125\text{ min}$, $t_7 = 245\text{ min}$, $t_8 = 425\text{ min}$).

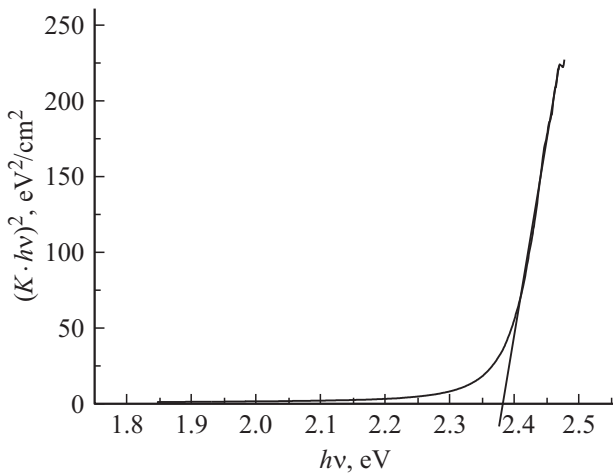


Рис. 2. Зависимость $K = f(h\nu)^2$ от энергии подающего фотона для образца T_6 .

ных по длительности термообработок в воздушной среде (образец T_1 — без термообработки, образцы T_2, T_3, \dots, T_8 отжигались при 530°C соответственно $t_2 = 5 \text{ min}$, $t_3 = 15 \text{ min}$, $t_4 = 35 \text{ min}$, $t_5 = 65 \text{ min}$, $t_6 = 125 \text{ min}$, $t_7 = 245 \text{ min}$, $t_8 = 425 \text{ min}$). Как видно, термообработка приводит к образованию резкого края поглощения, и происходит сдвиг края поглощения в сторону длинных волн. Дополнительная термообработка вызывает также изменение прозрачности образцов в области пропускания. Сначала она увеличивается, а потом уменьшается. Изменение формы спектра пропускания и сдвиг края обусловлены образованием нанокристаллов и их дальнейшим диффузионным ростом [13]. С помощью спектров пропускания можно определить средний размер полупроводниковых нанокристаллов. Из полученных спектров пропускания вычислялась спектральная зависимость коэффициента поглощения $K = K(h\nu)$. Экспериментально установлено, что в диапазоне $350\text{--}700 \text{ nm}$ отражение незначительное (менее 4%), и поэтому при определении $K = K(h\nu)$ отражение можно не учитывать.

Так как полупроводниковое соединение $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ имеет прямозонную структуру, то спектральная зависимость коэффициента поглощения определяется следующим выражением [14]:

$$K = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (1)$$

где $A = \text{const}$, которая зависит от эффективных масс электронов и дырок, $h\nu$ — энергия падающего света, E_g — энергия ширины запрещенной зоны. На рис. 2 приведен пример зависимости $K = f(h\nu)^2$ от энергии падающего фотона. Исследование спектров поглощения показывают, что спектры имеют экспоненциальный участок при $h\nu < E_g$, а при $h\nu > E_g$ наблюдается корневая зависимость. Пересечение прямолинейного участка зависимости $K = f(h\nu)^2$ от $h\nu$ с осью абсцисс дает возможность определить величину $h\nu_{0.1}$, которая соответствует переходам между первыми энергетическими

уровнями для электронов и дырок, возникших из-за квантового размерного эффекта. В случае сферических квантовых точек, когда их размеры меньше или соизмеримы с радиусом экситона, величина $h\nu_{0.1}$ определяется формулой [15]

$$h\nu_{0.1} = E_{g0} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2}, \quad (2)$$

где E_{g0} — ширина запрещенной зоны массивного образца, $\mu = \frac{m_n m_p}{m_n + m_p}$, R — средний радиус квантовой точки. С помощью выражения (2) были определены средние радиусы нанокристаллов в образцах, отличающихся друг от друга длительностью термообработки. При определении среднего радиуса нанокристаллов необходимо знать E_{g0} , которая зависит от величины x в соединении $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$. Хорошо известно, что в процессе фазового распада можно выделить три стадии — зародышеобразование, диффузионный рост и коалесценция, которая является завершающей стадией процесса, когда кристаллы больших размеров увеличиваются за счет поглощения маленьких [16,17]. С увеличением длительности термообработки в конечном счете можно получить кристаллы с такими размерами, в которых можно пренебречь эффектом размерного квантования. В таких образцах энергия ширины запрещенной зоны стремится к E_{g0} . Экспериментально показано, что после длительной термообработки энергия ширины запрещенной зоны стремится к значению 2 eV .

Ширина области корневой зависимости коэффициента поглощения обусловлена параболическостью зависимости энергии носителей заряда от волнового вектора $E(k)$. Чем больше размеры нанокристаллов, тем ближе его энергетический спектр к спектру массивного образца $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, а это означает, что с ростом размеров нанокристаллов ширина области корневой зависимости должна увеличиваться. Ширина области корневой зависимости m определяется как $m = h\nu_0 - h\nu_\Delta$, где $h\nu_\Delta$ — энергия, начиная с которой наблюдается корневая зависимость, а $h\nu_0$ — максимальная энергия фотона, начиная

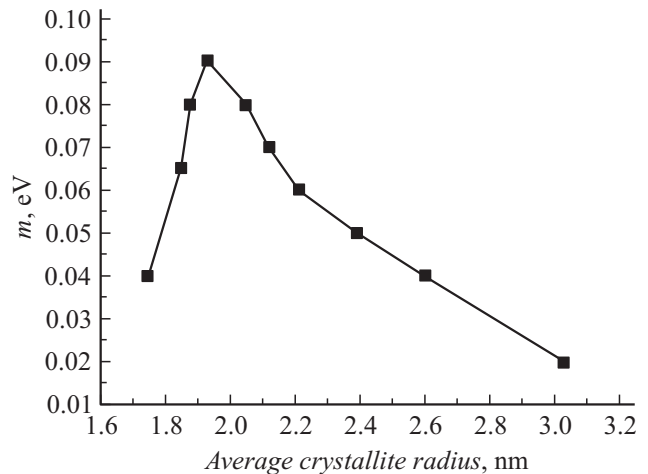


Рис. 3. Зависимость ширины области корневой зависимости от размеров нанокристаллов.

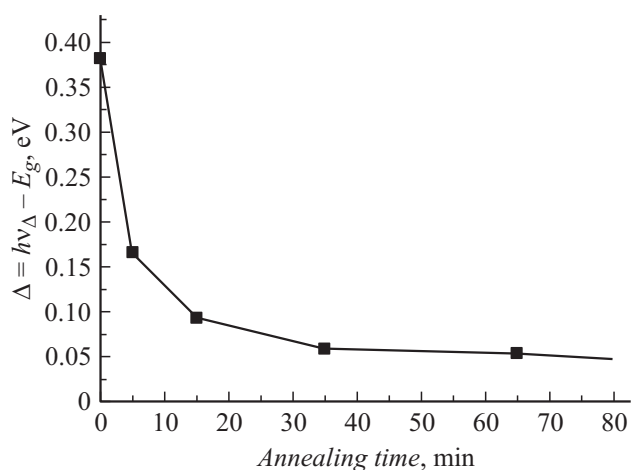


Рис. 4. Зависимость области Δ от времени термообработки.

с которой корневая зависимость исчезает. На рис. 3 показана зависимость ширины области корневой зависимости от размеров нанокристаллов. Как видно, ожидаемый рост происходит до определенного размера нанокристаллов, после чего ширина области корневой зависимости уменьшается. Отметим, что это умень-

шение происходит тогда, когда начинает уменьшаться прозрачность образцов в области пропускания.

Наблюдается отклонение от корневой зависимости $K = f(h\nu)$ и в области низких частот. В зависимости от времени термообработки область Δ ($\Delta = h\nu_{\Delta} - E_g$, где $h\nu_{\Delta}$ — энергия фотона, соответствующая выходу кривой $K = f(h\nu)^2 = f(h\nu)$ на прямолинейный участок), характеризующая величину этого отклонения, уменьшается (рис. 4). В полупроводниках экспоненциальная зависимость коэффициента поглощения при энергиях $h\nu < E_g$ обусловлена нарушением периодичности потенциала кристаллической решетки. Величина Δ , которая характеризует степень размытости края поглощения, в нашем случае может быть обусловлена как дисперсией радиуса нанокристаллов, так и наличием в ней точечных дефектов [18]. Уменьшение величины Δ на начальном этапе термообработки свидетельствует о том, что в процессе термообработки увеличивается степень идеальности кристаллической решетки.

Структурные изменения, происходящие в нанокристаллах, должны проявляться также в спектрах фотолюминесценции. Нами были исследованы спектры фотолюминесценции образцов, которые отличались друг от друга длительностью дополнительной термообработки при 530°C. Для измерения спектра фотолюминесценции

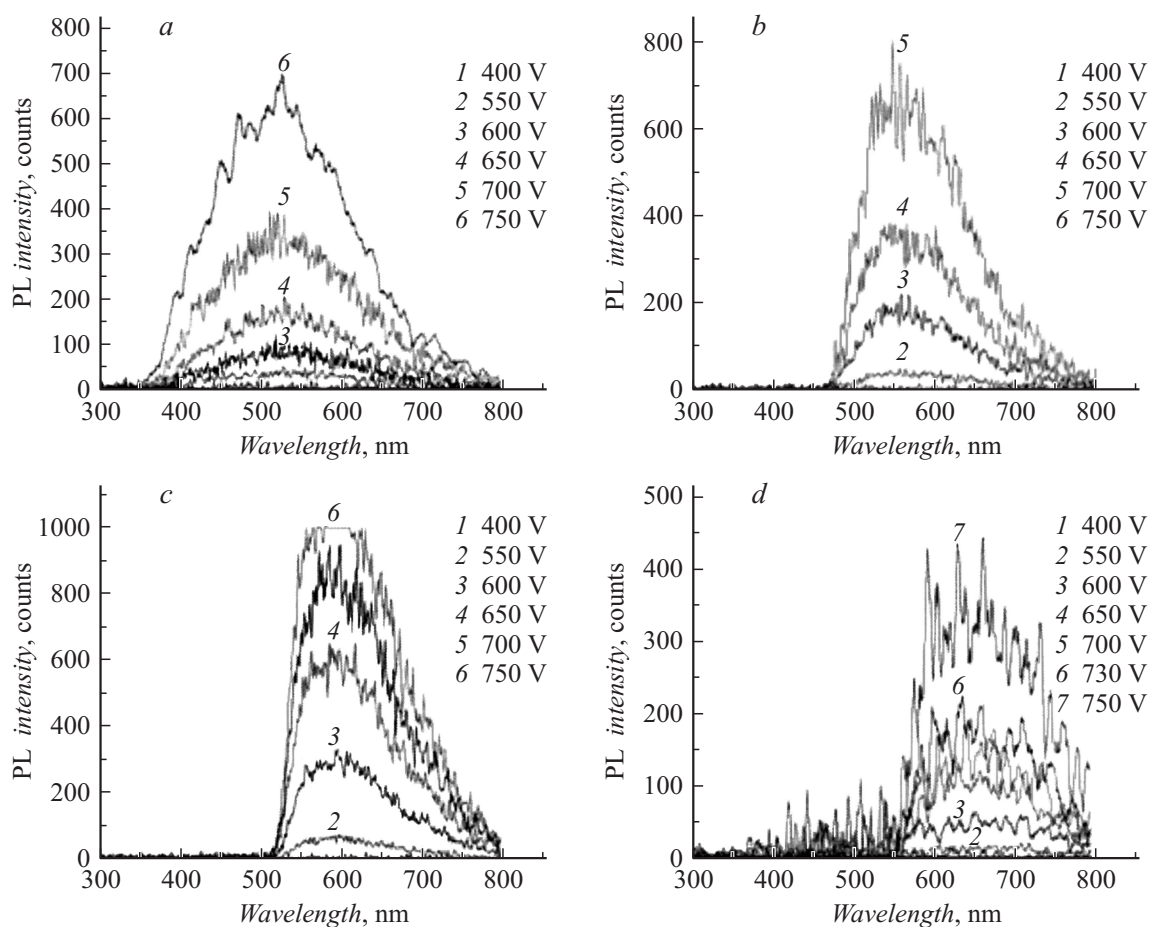


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции силикатных стекол с нанокристаллами CdS_xSe_{1-x} (a — до термообработки, b, c, d — после термообработки) при 530°C соответственно 5, 35, 125, 425 min.

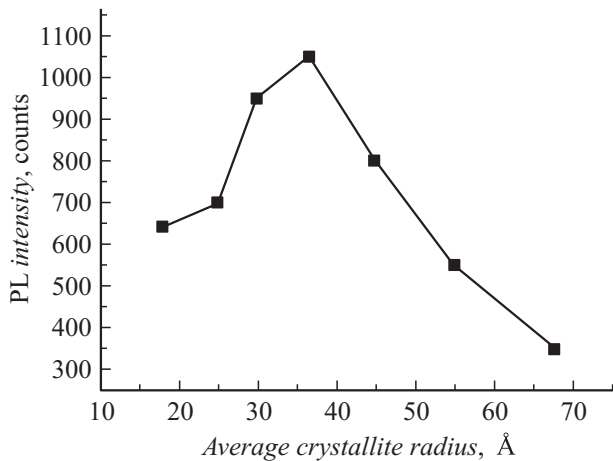


Рис. 6. Зависимость максимальной интенсивности фотолюминесценции от среднего размера нанокристаллов.

в диапазоне 300–900 nm накачка осуществлялась с помощью ртутной лампы (250 nm).

На рис. 5 приведены спектры фотолюминесценции силикатных стекол с нанокристаллами $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, при различных мощностях возбуждающего излучения. Мощность излучения регулировалась с помощью напряжения питания ртутной лампы. Как видно из полученных спектров, в начальном этапе термообработки фотолюминесценция слабая, что можно объяснить тем, что в начальном этапе термообработки совершенная кристаллическая решетка не образована и в таких условиях рекомбинация безызлучательная. С увеличением длительности термообработки интенсивность фотолюминесценции сначала увеличивается, а потом уменьшается. На рис. 6 приведена зависимость максимальной интенсивности фотолюминесценции от среднего размера нанокристаллов при напряжении 750 V питания ртутной лампы. Как край поглощения, так и край в спектре фотолюминесценции, которые соответствуют рекомбинации носителей заряда на нижние энергетические уровни или между мелкими ловушками, с увеличением времени термообработки смещаются в длинноволновую область спектра. Излучение в спектрах фотолюминесценции при длинах волны больших, чем длина волны, соответствующей краю поглощения, обусловлено рекомбинацией носителей заряда, захваченных на ловушках [19]. Ловушки локализованы на границе раздела полупроводник–силикатное стекло 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.

Уменьшение прозрачности в области пропускания, ширины корневой зависимости, а также максимального значения интенсивности люминесценции в образцах с большими размерами нанокристаллов, по всей вероятности, обусловлено тем, что в процессе многократной термообработки одного и того же образца на границе

раздела полупроводник–матрица или на поверхности полупроводника возникают новые дефекты. Для обоснования этого предположения требуются дополнительные исследования, что нами планируется осуществить в дальнейшем.

На рис. 7 приведена зависимость среднего размера нанокристаллов от времени термообработки при 530°C. Средний радиус нанокристаллов определялся в приближении, что зоны электронов и дырок имеют параболическую форму и не учитывается взаимодействие электрона и дырки, по формуле (2). Известно, что после образования зародышей нанокристаллов происходит их диффузионный рост. В процессе диффузионного роста зависимость среднего радиуса от времени термообработки выражается формулой [11,17]

$$R(t) = R_0 + \sqrt{2D \frac{C_0 - C_e}{C_p - C_e} t}, \quad (3)$$

где C_0 — концентрация полупроводниковой фазы в матрице в начале процесса, C_e — равновесная концентрация полупроводниковой фазы в матрице, C_p — концентрация полупроводника в нанокристалле, D — эффективный коэффициент диффузии. Экспериментально полученная зависимость среднего радиуса нанокристаллов от времени термообработки была аппроксимирована $R(t) = R_0 + k\sqrt{t}$ формулой, и для R_0 и k были получены следующие величины: $R_0 = 18.3 \text{ Å}$, $k = 0.5 \text{ Å/min}^{1/2}$. Как видно из рис. 6, корневая зависимость наблюдается при $t > 50 \text{ min}$. Резкий рост размеров нанокристаллов на начальном этапе термообработки невозможно объяснить процессом диффузии.

В работе [20] рассмотрена задача нахождения энергии основного состояния квантовой частицы цилиндрической формы, диспергированных в прозрачной диэлектрической матрице. Предполагается, что внутри наноструктуры имеется точечный дефект, который задается в виде δ -потенциала, и была найдена зависимость края поглощения спектра от местонахождения и мощности δ -потенциала. Нанокристалл в диэлектрической матрице

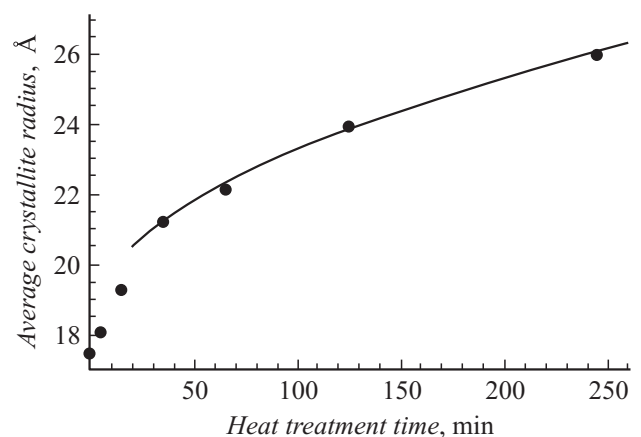


Рис. 7. Зависимость среднего размера нанокристаллов от времени термообработки при 530°C.

представляет собой трехмерную бесконечную потенциальную яму для носителей заряда. В подавляющем числе работ, где определяется энергетический спектр носителей заряда в нанокристаллах, предполагается, что нанокристаллы имеют шарообразную форму. В этом случае определение энергетических уровней сводится к решению стандартной задачи стационарного движения частицы в сферически симметричной прямоугольной яме бесконечной глубины. Край поглощения (если $R \ll a_B$, где a_B — боровский радиус экситона), который определяется переходами между основными квантовыми уровнями для электронов и дырок, вычисляется формулой (2).

Как показывают исследования, проведенные с помощью электронного микроскопа [21], нанокристаллы CdS_xSe_{1-x} в силикатном стекле имеют не шарообразную форму, а растянуты в одном направлении. С помощью дифракции рентгеновских лучей показано, что частицы CdS_xSe_{1-x} в силикатном стекле имеют гексагональную структуру с постоянными решетки $a = 4.16 \text{ \AA}$, $c = 6.76 \text{ \AA}$. Если полагать, что растущие нанокристаллы повторяют форму элементарной ячейки, то можно считать, что они имеют почти цилиндрическую форму с отношением диаметра основания на высоту как a/c . В работе [20] рассчитан энергетический спектр для цилиндрических нанокристаллов и показано, что, если точечный дефект находится на торцевой поверхности цилиндра, то вид энергетического спектра такой, как у образца без дефекта. В этом случае край поглощения определяется выражением

$$hv_{0.1} = E_{g0} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\lambda_{10}^2}{r^2} + \frac{\pi^2}{a^2} \right), \quad (4)$$

где $\lambda_{0.1} \approx 2.405$, r и d — радиус основания и высота цилиндра соответственно.

Используя выражение (4) и зная отношение a/c были определены размеры цилиндрических нанокристаллов. Для сравнения этих размеров с размерами (R), определенными для шарообразных нанокристаллов из выражения (2), вместо цилиндра взяли такого же объема шар радиусом R^* . Как показали расчеты, отношение R/R^* практически не зависит от времени термообработки и близко к единице.

Когда в нанокристалле существует точечный дефект, то выражение (4) принимает следующий вид:

$$hv_{0.1} = E_{g0} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\lambda_{10}^2}{r^2} + \frac{y^2}{d^2} \right), \quad (5)$$

где величина y зависит как от мощности, так и от местонахождения δ -потенциала. Расчеты показывают, что для данной мощности дефекта y принимает максимальную величину, когда дефект находится в центре цилиндра. В соответствии с вышеуказанной теорией была вычислена величина смещения края поглощения, когда в центре цилиндрического нанокристалла находится дефект и когда он отсутствует. Показано, что это смещение

для образцов CdS_xSe_{1-x} ($r = 17.1 \text{ \AA}$, $d = 27.8 \text{ \AA}$), объем которых равен объему шара с радиусом $R = 18.3 \text{ \AA}$, может составлять до 0.85 eV .

Для того чтобы объяснить наблюдаемые особенности в спектрах пропускания, предполагается, что в начальной стадии образования нанокристаллов в них существуют структурные дефекты. Присутствие этих дефектов проявляется в виде случайного потенциала, который накладывается на периодический потенциал кристаллической решетки. Дальнейшая термообработка приводит к увеличению степени идеальности кристаллической решетки.

Как показывают теоретические расчеты [20], исчезновение дефектов без изменения размеров нанокристаллов может привести к сдвигу края поглощения до 0.85 eV , в нашем эксперименте термообработка до 50 min приводит к смещению края поглощения до 0.3 eV . Такое смещение невозможно объяснить диффузионным ростом нанокристаллов, так как при 530°C коэффициент диффузии в силикатном стекле достаточно маленький.

В работе [22] нами были исследованы спектральные зависимости температурных коэффициентов поглощения dK/dT для образцов, которые отличались друг от друга длительностью термообработки при 560°C . В работе [23] теоретически была получена спектральная зависимость коэффициента поглощения для диэлектрической матрицы, содержащей полупроводниковые нанокристаллы с гауссовским распределением по размеру. Имея эту зависимость, была вычислена спектральная зависимость температурного коэффициента поглощения. С помощью сопоставления теоретических и экспериментальных кривых были получены зависимости дисперсии нанокристаллов от времени термообработки (рис. 8). В пользу предположения об увеличении степени совершенства кристаллической решетки при термообработке также говорит зависимость дисперсии нанокристаллов от времени термообработки. Из приведенных на рис. 8 данных следует, что термообработка при 560°C приводит к уменьшению дисперсии в начальном этапе термообработки, после чего происходит насыщение. Похожее

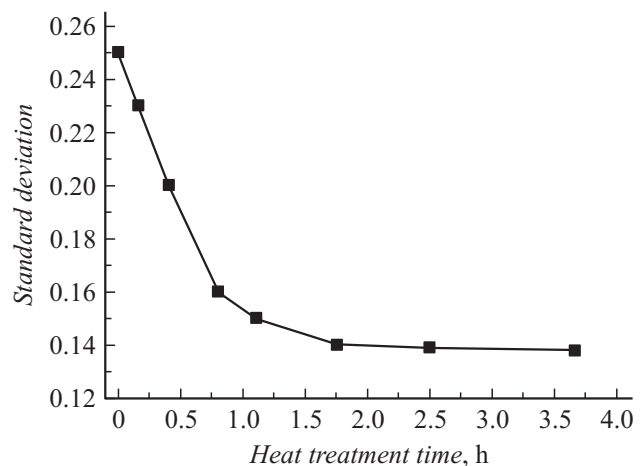


Рис. 8. Зависимости дисперсии нанокристаллов от времени термообработки.

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 совершенности кристаллической решетки. В начальном этапе образования нанокристаллов, когда энергетические уровни „размазаны“, край поглощения не может быть резким, и в таких системах поглощение эквивалентно поглощению в системах с большей дисперсией размеров нанокристаллов.

Заключение

Таким образом, получены полупроводниковые нанокристаллы $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ в силикатном стекле, исследованы их оптические спектры пропускания и фотолюминесценции в зависимости от степени совершенства кристаллической решетки. Показано, что смещение края поглощения в начальной стадии термообработки связано с увеличением степени совершенства кристаллической решетки в нанокристаллах, что подтверждают и теоретические расчеты.

Список литературы

- [1] *Alferov Zh.* // Rev. Mod. Phys., 2001. Vol. 73 (3). P. 767.
- [2] *Асрян Л.В., Сурис Р.С.* // ФТП. 2004. Т. 38. Вып. 1. С. 3–26.
- [3] *Peng X., Manna L., Yang W., Wickham J., Scher E., Kadavanich A., Alivisatos A.P.* // Nature. 2000. Vol. 404. P. 59.
- [4] *Masumoto Y., Takagahara T.* // Semiconductor Quantum Dots. Berlin: Springer, 2002.
- [5] *Morgan N.Y., Leatherdale C.A., Drndic M., Mirna V. Jarosz, Marc A. Kastner, 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. Stat. Sol. B. 1988. Vol. 150. P. 627–631.
- [8] *Суздаев И.П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: Ком. Книга, 2006.
- [9] *Бреховских С.М., Никонов Ю.П., Нейч А.И.* // Физика и химия стекла. 1977. Т. 3. Вып. 2. С. 172–176.
- [10] *Brus L.E.* // Nanosttruct. Mater. 1992. Vol. 1. P. 71–81.
- [11] *Gyrevich S.A., Ekimov A.L., Kudryavcev I.A., Lublinskaya O.G., Osinski A.B.* // Semiconductor. 1994. Vol. 28. P. 830–836.
- [12] *Grigoryan L., Petrosyan P., Petrosyan S., Bellani V., Maglia F.* // Eur. Phys. J. B. 2003. Vol. 34. P. 415–419.
- [13] *Grigoryan L., Petrosyan P., Petrosyan H., Bellani V.* // Opt. Commun. 2008. Vol. 281. P. 5838–5841.
- [14] *Кулиш Н., Кунец В., Лисица М.* // Укр. физ. журн. 1992. Т. 37. Вып. 8. С. 114.
- [15] *Kayanuma Y.* // Phys. Rev. 1988. Vol. 38. P. 9797.
- [16] *Лифшиц И., Слезов В.* // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. С. 479.
- [17] *Kampman R., Wagner R.* Decomposition of alloys: the early stages. Oxford, 1983.
- [18] *Forza A., Selloni A.* Tetrahedrally-bonded amorphous semiconductors. NY, London, 1985. P. 271.
- [19] *Nemes P., Maly P.* // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 87. N 7. P. 3342.
- [20] *Седракян Д., Бадалян Д., Седракян Л.* // Известия НАН Армении, Физика. 2014. Т. 49. Вып. 2. С. 71–81.
- [21] *Grigoryan L., Petrosyan P., Petrosyan S., Bellani V., Maglia F.* // Eur. Phys. J. B. 2003. Vol. 34. P. 415–419.
- [22] *Wei-Yu Wu, Schuiman J.N., Hsu T.Y., Uzi Efron* // Appl. Phys. Lett. 1987. Vol. 51. P. 710–712.
- [23] *Седракян Д., Петросян П., Григорян Л., Бадалян В.* // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 11. С. 100–105.