

Применения силикатных стекол с полупроводниковыми нанокристаллами CdS_xSe_{1-x} в качестве оптических термометров и оптических фильтров с регулируемым краем поглощения

© П.Г. Петросян, Л.Н. Григорян, Г.А. Мусаелян

Ереванский государственный университет,
0025 Ереван, Армения

E-mail: ppetros@ysu.am

(Получена 26 июля 2017 г. Принята к печати 18 января 2018 г.)

Представлены экспериментальные результаты исследования температурной зависимости спектров оптического пропускания силикатных стекол, содержащих полупроводниковые нанокристаллы CdS_xSe_{1-x} . Получена зависимость температурного коэффициента изменения энергии запрещенной зоны от среднего размера нанокристаллов. Показана возможность практического применения силикатных стекол, содержащих полупроводниковые нанокристаллы в качестве оптических термометров и оптических фильтров.

DOI: 10.21883/FTP.2018.08.46221.8692

1. Введение

Перспективы практического использования квантово-механических и оптических явлений в наноструктурах стимулировали рост числа работ в области экспериментального и теоретического исследования полупроводниковых наноструктур и их применения [1–5]. В квантово-размерных структурах наблюдаются явления, которые создают новые возможности практического их применения. Например, когда размеры нанокристаллов становятся сопоставимы с радиусом Бора для электрона, наблюдается квантовый размерный эффект, квазинепрерывный энергетический спектр электрона становится дискретным, и распределение дискретных уровней по энергии обуславливает оптические свойства данных объектов [6–8].

Температурный коэффициент изменения энергии запрещенной зоны полупроводниковых наноструктур может быть во много раз выше, чем у объемных полупроводников, что позволяет эффективно регулировать край оптического поглощения с помощью температуры [9].

В настоящей работе на основе исследования температурной зависимости спектров оптического пропускания полупроводниковых нанокристаллов CdS_xSe_{1-x} , рассматриваются перспективы их применения.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Нанокристаллы CdS_xSe_{1-x} в силикатном стекле были получены по технологии, описанной в работе [10]. Образцы отличались друг от друга средними размерами нанокристаллов. Выращивание полупроводниковых нанокристаллов разных размеров осуществлялось путем установления температуры и времени последующей термообработки силикатного стекла. Термообработка образцов проводилась в программно-управляемой печи при температуре 540°C . Данная температура термообработки достигалась в течение одного часа, после

чего образцы выдерживались при данной температуре. Исследуемые образцы представляли собой плоскопараллельные полированные с обеих сторон пластинки толщиной 3.5 мм.

Спектры пропускания исследовались в диапазоне длин волн 300–900 нм с помощью спектрометра USB-4000 (Ocean optics Inc.).

На рис. 1 приведены спектры пропускания образцов, измеренные до и после проведения различных по длительности термообработок в воздушной среде (образцы *GT3*: 1 — без термообработки; 2–10 — отжигались при 540°C соответственно $t_2 = 15$, $t_3 = 45$, $t_4 = 85$, $t_5 = 145$, $t_6 = 235$, $t_7 = 355$, $t_8 = 535$, $t_9 = 715$, $t_{10} = 1075$ мин). Как видно, термообработка приводит к образованию резкого края поглощения и его сдвигу в сторону длинных волн. Изменение формы спектра

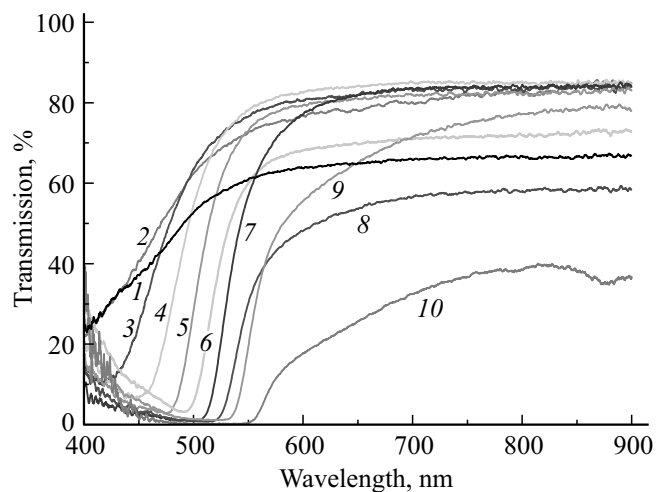


Рис. 1. Спектры пропускания образцов серии *GT3*, измеренные до и после проведения различных по длительности термообработок: 1 — без термообработки; 2–10 — отжигались при 540°C соответственно, t , мин: 2 — 15, 3 — 45, 4 — 85, 5 — 145, 6 — 235, 7 — 355, 8 — 535, 9 — 715, 10 — 1075.

пропускания и сдвиг края обусловлены образованием нанокристаллов и их дальнейшим диффузионным ростом [10]. С помощью спектров пропускания можно определить средний размер полупроводниковых нанокристаллов. Из полученных спектров пропускания вычислялась спектральная зависимость коэффициента поглощения $\alpha = \alpha(h\nu)$. Экспериментально установлено, что в диапазоне 350–700 нм отражение незначительное (менее 4%), и поэтому при определении $\alpha = \alpha(h\nu)$ его можно не учитывать.

В спектральной зависимости коэффициента поглощения можно выделить область фундаментального поглощения, которая соответствует электронным переходам зона–зона. В данной области спектральная зависимость коэффициента поглощения определяется формулой Таус [11]:

$$(\alpha h\nu)^{1/m} = A(h\nu - E_g), \quad (1)$$

где $h\nu$ — энергия подающего фотона, A — постоянная, зависящая от природы оптических переходов, E_g — оптическая ширина запрещенной зоны, m — величина, значение которой определяется типом перехода, который в свою очередь зависит от структуры материала. В нашем случае, поскольку исследуемый полупроводниковый материал имеет прямозонную структуру, доминирующими переходами должны быть разрешенные прямые переходы, что соответствует значению $m = 1/2$.

Значение ширины запрещенной зоны (E_g) можно определить с помощью зависимости $d\{\ln(\alpha h\nu)\}/d(h\nu)$ от $h\nu$ [12]. Действительно, из формулы (1) видно, что зависимость $d\{\ln(\alpha h\nu)\}/d(h\nu)$ от $h\nu$, при $h\nu = E_g$ должна иметь разрыв. В действительности величина энергии запрещенной зоны может принимать те значения $h\nu$, при которых упомянутая зависимость принимает максимальное значение. Имея математическое выражение, описывающее зависимость $\ln(\alpha h\nu) = f(h\nu)$, была вычислена величина $d\{\ln(\alpha h\nu)\}/d(h\nu)$ и был построен график зависимости $d\{\ln(\alpha h\nu)\}/d(h\nu)$ от $h\nu$. На рис. 2 приведены несколько примеров зависимости $d\{\ln(\alpha h\nu)\}/d(h\nu)$ от $h\nu$. Как видно из этих зависимостей, на начальном этапе образования нанокристаллов максимумы слабо выражены и становятся резкими в процессе термообработки и оптическая ширина запрещенной зоны уменьшается. Уменьшение энергии запрещенной зоны от времени термообработки объясняется увеличением размеров нанокристаллов. Значение энергии запрещенной зоны соответствует переходам между первыми энергетическими уровнями для электронов и дырок, возникших из-за квантово-размерного эффекта. В случае сферических квантовых точек, когда их размеры меньше или соизмеримы с радиусом экситона, величина E_g определяется формулой [13]

$$E_g \text{ (эВ)} = E_{g0} \text{ (эВ)} - \frac{0.14}{(R \text{ (нм)})} + \frac{0.356}{([R \text{ (нм)})^2]}, \quad (2)$$

где $E_{g0} = 2 \text{ эВ}$ — ширина запрещенной зоны объемного образца CdS_xSe_{1-x} , $\mu = \frac{m_n m_p}{m_n + m_p}$, R — средний

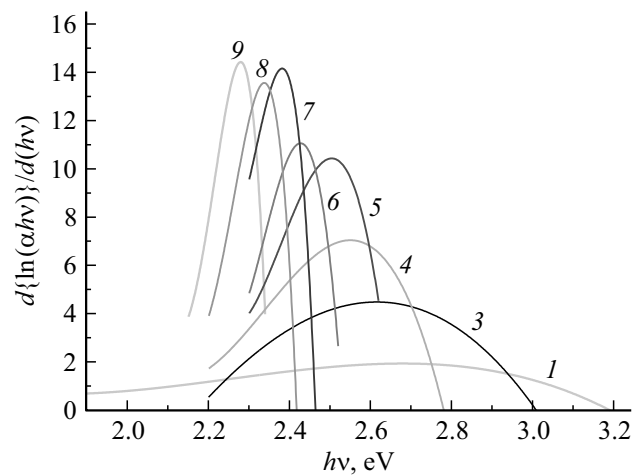


Рис. 2. Зависимости $d\{\ln(\alpha h\nu)\}/d(h\nu)$ от энергии падающего фотона.

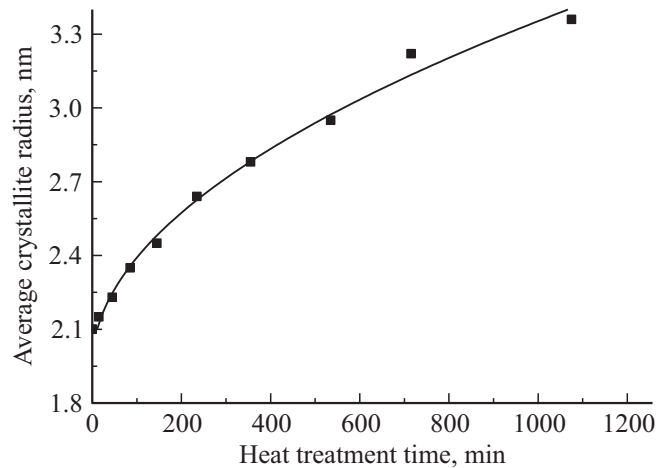


Рис. 3. Зависимость среднего размера нанокристаллов от времени термообработки.

радиус квантовой точки. Второй член в уравнении (2) представляет собой потенциальную энергию взаимодействия электрона с дыркой, а третье слагаемое — это энергия размерного квантования. На рис. 3 приведена зависимость среднего размера нанокристаллов, которые определялись с помощью формулы (2), от времени термообработки.

Известно, что после образования зародышей нанокристаллов происходит их диффузионный рост. В процессе диффузионного роста теоретически показано, что зависимость среднего радиуса от времени термообработки имеет корневой характер [14,15]. Экспериментально полученная зависимость среднего радиуса нанокристаллов от времени термообработки достаточно хорошо была аппроксимирована $R(t) = R_0 + k\sqrt{t}$ формулой, и для R_0 и k были получены следующие величины: $R_0 = 1.96 \text{ нм}$, $k = 0.04 \text{ нм/мин}^{1/2}$.

Были также исследованы температурные зависимости спектров пропускания образцов в диапазоне 20–300°C.

С увеличением температуры край поглощения в спектрах сдвигается в сторону длинных волн, что обусловлено уменьшением энергии запрещенной зоны полупроводника.

Измерения показывают, что в температурном диапазоне от 20 до 300°С температурная зависимость энергии запрещенной зоны нанокристаллов $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ достаточно хорошо описывается формулой Вершина:

$$E_g = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \theta},$$

где $E_g(0)$ и θ — ширина запрещенной зоны и температура Дебая при $T = 0$ К соответственно. Величина $\alpha = \frac{\partial E_g}{\partial T}$ обычно принимается как температурный коэффициент изменения энергии запрещенной зоны. В нашем случае для расчета значение для температуры Дебая взято $\theta = 150$ К [16]. Для разных образцов была построена зависимость температурного коэффициента изменения энергии запрещенной зоны от размеров нанокристаллов. Эта зависимость представляет кривую с максимумом (рис. 4). Максимальное значение α ($\alpha_{\max} = 9 \cdot 10^{-4}$ эВ/К) приблизительно в 2 раза больше, чем соответствующее значение объемного $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ полупроводника [17].

Есть несколько причин, которые нужно учитывать для объяснения вышеупомянутых температурных зависимостей оптических свойств силикатных стекол с квантовыми точками:

- 1) зависимость распределения энергии дискретных уровней от температурного расширения решетки;
- 2) температурная зависимость статических диэлектрических постоянных, приводящих к изменению энергии кулоновского взаимодействия экситона в квантовых точках;
- 3) температурная зависимость эффективных масс;
- 4) влияние гидростатического давления стеклянной матрицы на квантовые точки;
- 5) температурная зависимость собственной энергии из-за взаимодействия экситонов с LO-фононами;
- 6) зависимость параметра Huang-Rhys для экситонных состояний от размеров квантовых точек (с уменьшением радиуса нанокристаллов увеличивается);
- 7) ослабление электрон-фононного взаимодействия из-за уменьшения объема квантовых точек и связанного с этим уменьшения числа элементарных осцилляторов.

С нашей стороны была проведена попытка объяснить гидростатическим сжатием матрицы, которое возникает из-за разницы температурного коэффициента объемного расширения матрицы и полупроводника [18], тот факт, что у некоторых образцов α почти в 2 раза больше, чем у объемных образцов. Однако расчеты показывают, что изменение энергии запрещенной зоны, связанное с гидростатическим сжатием, составляет несколько мэВ, чем можно пренебречь. Полученную зависимость $\alpha = \alpha(R)$ температурного коэффициента изменения энергии запрещенной зоны можно объяснить следующим образом.

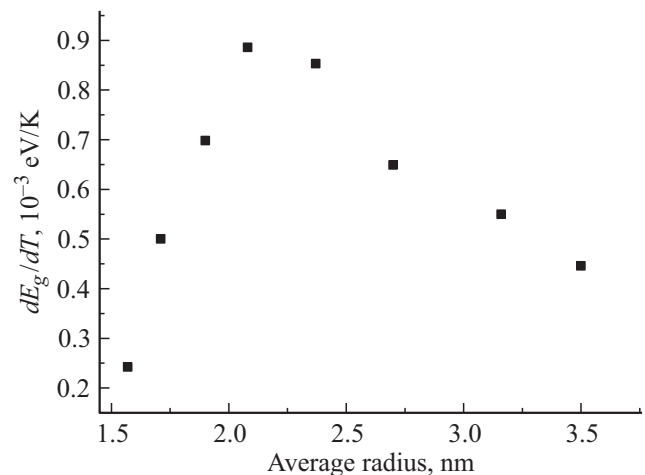


Рис. 4. Зависимость температурного коэффициента изменения энергии запрещенной зоны от среднего размера нанокристаллов.

Известно [19], что когда размеры полупроводниковых кристаллов уменьшаются до радиуса полярона для объемных образцов, увеличивается электрон-фононное взаимодействие, что приводит к увеличению α . Можно полагать, что при переходе к более мелким квантовым точкам уменьшение температурного коэффициента энергии запрещенной зоны обусловлено уменьшением числа атомов (осцилляторов), участвующих в колебательном движении, так как уменьшается объем нанокристаллов. Уменьшение объема нанокристаллов также приводит к изменению колебательных спектров, поскольку происходит пространственное ограничение периодичности упругих свойств кристаллической решетки. Вышеуказанные два фактора снижают результирующий макроскопический потенциал, посредством которого происходит взаимодействие электрона с решеткой.

Исследования показывают, что температурный коэффициент энергии запрещенной зоны нанокристаллов зависит не только от размеров нанокристаллов, но и от предыстории термообработки образцов. Образцы с одинаковыми размерами нанокристаллов можно приготовить в течение короткого времени термообработкой при высокой температуре или длительной термообработкой при низкой температуре. В образцах, где образование нанокристаллов происходило в результате кратковременной термообработки, значение dE_g/dT маленькое. Показано, что в этих образцах dE_g/dT можно увеличивать без значительного увеличения размеров нанокристаллов, с помощью дополнительной термообработки при более низких температурах. Низкотемпературная обработка при температуре 450°С для образца, который был получен в результате кратковременной (5 мин) термообработки при 560°С, в 2 раза увеличивает значение температурного коэффициента энергии запрещенной зоны. Такое поведение температурного коэффициента энергии запрещенной зоны можно объяснить уменьшением эффективной концентрации дефектов в

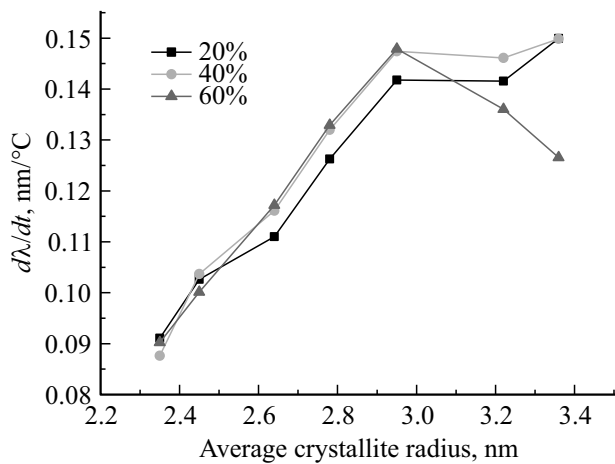


Рис. 5. Зависимость температурного коэффициента длин волн $d\lambda/dt$ соответствующей фиксированной интенсивности (20, 40 и 60%) проходящего света от среднего размера нанокристаллов.

образовавшихся нанокристаллах. Как показывают наши исследования [12], на ранней стадии образования нанокристаллов в них имеются структурные дефекты в большом количестве из-за хаотичного распределения атомов. Низкотемпературная термообработка уменьшает концентрацию дефектов, кристаллическая решетка в нанокристаллах становится более совершенной, уменьшается концентрация дискретных уровней в запрещенной зоне, край поглощения становится более крутым, и в результате все это приводит к увеличению температурного коэффициента энергии запрещенной зоны.

Исследование температурной зависимости спектров пропускания имеет целью уточнить перспективы использования этих образцов в качестве оптических фильтров, регулируемых температурой, а также оптических термометров.

Для образцов, содержащих нанокристаллы разных размеров, были построены температурные зависимости длин волн, соответствующих 20, 40 и 60% интенсивности проходящего света. Эти зависимости в исследуемом диапазоне температур имеют линейный характер, что позволяет определить температурный коэффициент $d\lambda/dt$ для данной интенсивности проходящего света. На рис. 5 приведены зависимости температурного коэффициента $d\lambda/dt$ от среднего размера нанокристаллов при 20, 40 и 60% интенсивности проходящего света. Как видно из этих зависимостей, при изменении температуры происходит симметричное смещение спектров пропускания, а температурный коэффициент $d\lambda/dt$ с ростом среднего размера нанокристаллов, увеличиваясь, переходит к насыщению. Полученные результаты дают возможность использовать эти материалы в качестве оптических фильтров с управляемым краем поглощения. Зависимость длины волны соответствующей данной интенсивности проходящего света, можно представить следующим образом $\lambda = \lambda_0 + \frac{d\lambda}{dt}(t - t_0)$, где λ_0 — длина

волны данной интенсивности проходящего света при температуре t_0 , а λ — при температуре t . Зная температурный коэффициент $d\lambda/dt$ данного образца, можно изменением температуры управлять краем поглощения, т.е. иметь оптический фильтр с управляемым краем поглощения. С другой стороны, зная величину сдвига края поглощения, можно определить изменение температуры. Точность измеряющей температуры этим методом может составлять десятую долю градуса.

Этот метод имеет то преимущество, что позволяет определить распределение температурного поля. В тех областях, где необходимо определить распределение температуры, помещается силикатное стекло, содержащее нанокристаллы CdS_xSe_{1-x} , и окраской стекла или, точнее, значением края поглощения в каждой точке стекла определяется распределение температуры данной области.

3. Заключение

Таким образом, исследование температурных зависимостей спектров оптического пропускания силикатных стекол, содержащих полупроводниковые нанокристаллы CdS_xSe_{1-x} , показало, что температурный коэффициент изменения энергии запрещенной зоны этих стекол примерно в 2 раза больше, чем соответствующий коэффициент объемных полупроводниковых образцов. Они могут быть использованы, как оптические фильтры с регулируемым краем оптического поглощения, а также как чувствительные датчики для определения пространственного распределения температурного поля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного комитета науки Министерства образования и науки Армении.

Список литературы

- [1] Zh. Alferov. Rev. Mod. Phys., **73** (3), 767 (2001).
- [2] Л.В. Асрян, Р.С. Суриц. ФТП, **38**, 3 (2004).
- [3] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavani, A. Alivisatos. Nature, **404**, 59 (2000).
- [4] L.Y. Kim, H.J. Jung, K.H. Kim, S.H. Yoon, S.M. Song, H.S. Bae, Y. Kim. Nanotechnology, **20**, 095605 (2009).
- [5] Y. Masumoto, T. Takagahara. Semiconductor Quantum Dots (Springer, Berlin, 2002).
- [6] A.I. Ekimov, A.L. Efros. Phys. Status Solidi, **150**, 627 (1988).
- [7] И.П. Суздаев. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов (М., Ком. Книга, 2006).
- [8] О.Б. Гусев, А.Н. Поддубный, А.А. Прокофьев, И.Н. Ясевич. ФТП, **47**, 147 (2013).
- [9] L. Grigoryan, P. Petrosyan, H. Petrosyan, V. Bellani. Optics Commun., **281**, 5838 (2008).
- [10] L. Grigoryan, P. Petrosyan, S. Petrosyan, V. Bellani, F. Maglia. Eur. Phys. J. B, **34**, 415 (2003).
- [11] J.I. Pankov. Optical processes in semiconductors. (New Jersey, USA, 1971) p. 34.
- [12] П.Г. Петросян, Л.Н. Григорян. ЖТФ, **87**, 443 (2017).

- [13] F. Henneberger, J. Puis, Ch. Spiegelberg, A. Schulzgen, H. Rossman, V. Jungnickel, A.I. Ekimov. *Semicond. Sci. Technol.*, **16**, A41 (1991).
- [14] И. Лифшиц, В. Слезов. *ЖЭТФ*, **35**, 479 (1958).
- [15] R. Kampman, R. Wagner. *Decomposition of alloys: the early stages* (Oxford, 1983).
- [16] Y.P. Varshni. *Physica*, **34**, 149 (1967).
- [17] V.P. Kunets, N.R. Kulish, P.V. Kunets, M.P. Lisitsa, N.I. Malysh. *Semiconductors*, **36**, 219 (2002).
- [18] V.P. Kunets, N.R. Kulish, M.P. Lisitsa. *Ukrainian Phys. J.*, **35**, 200 (1994).
- [19] J.S. Marini, B. Stebe, E. Kartheuser. *Phys. Rev. B*, **50**, 14302 (1994).

Редактор Г.А. Оганесян

Applications of silicate glasses with semiconductor nanocrystals $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ as optical thermometers and optical filters with a controlled absorption edge

P.G. Petrosyan, L.N. Grigoryan, G.A. Musaelyan

Yerevan State University,
0025 Yerevan, Armenia

Abstract Experimental results are presented of the study of the temperature dependence in the optical transmission spectra of silicate glasses containing semiconductor $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ nanocrystals. The dependence of the band-gap linear temperature coefficient on the average size of nanocrystals is obtained. The possibility of practical application of silicate glasses, containing semiconductor nanocrystals as optical thermometers and optical filters, is shown.