

06.2;06.3

КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ СЕЛЕНИД КАДМИЯ/ПОЛИМЕР, ИЗГОТОВЛЕННЫЕ МЕТОДОМ ВАКУУМНОГО ИСПАРЕНИЯ

© А.С.Борбицкий, А.И.Войтенков, В.П.Редько

Изучение особых оптических свойств полупроводниковых нанокристаллов в различных диэлектрических матрицах является предметом интенсивных исследований в связи с перспективами использования такого рода структур в устройствах оптической обработки информации [1]. Распространенные ныне способы их создания: выращивание из пересыщенного раствора в стекле, золь-гельная технология, химические методы — не обеспечивают высокой концентрации внедряемого полупроводника [2]. Из таких материалов сложно реализовать устройства в тонкопленочном исполнении, предпочтительном для большинства приложений. Перспективными в этом отношении являются методы вакуумного испарения [1,3]. Планарные квантово-размерные структуры из полупроводников и неорганических диэлектриков формируют импульсным лазерным [4], магнетронным и ВЧ распылением составных мишеней [3,5]. Основным назначением диэлектрика является здесь ограничение роста и объединения зерен или слоев полупроводника.

В данной работе мы показываем перспективность использования для этой цели напыляемых в вакууме поочередно с полупроводником тонких слоев органическо-

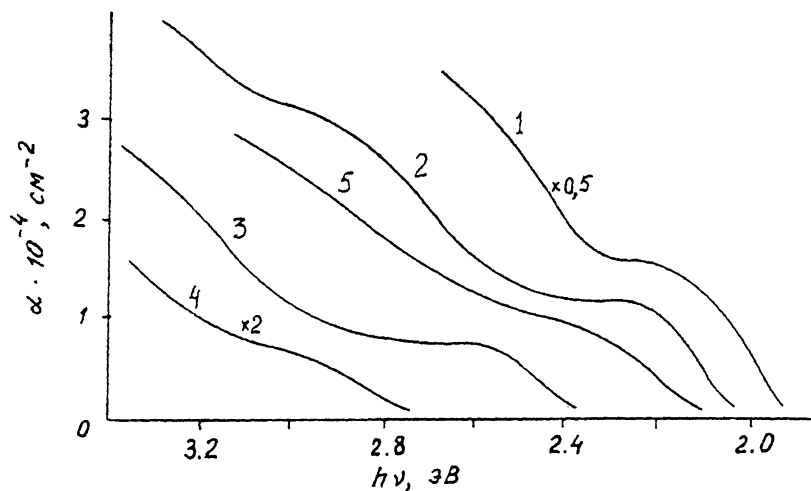


Рис. 1. Спектры поглощения многослойных (1-4) и композиционной (5) структур CdSe/ПЭТФ с концентрацией полупроводника 85, 40, 25, 12 и 35% соответственно.

го полимера. Были изготовлены пленки CdSe/полиэтилен-терефталат (ПЭТФ) электронно-лучевым испарением твердых мишеней на стеклянные подложки. Использовались варианты совместного и послойного (за 100-500 циклов) осаждения компонент из двух независимых источников. Никакой дополнительной обработке пленки не подвергались. Их суммарная толщина, определяемая спектрофотометрическим методом, составляла 0.5-1.5 мкм, а показатель преломления на длине волны $\lambda \approx 0.9$ мкм изменялся в диапазоне от 1.8 до 2.5. Показатель преломления напыленных в наших условиях пленок ПЭТФ и CdSe был равен 1.61 и 2.6 соответственно. По этим данным оценивались объемная концентрация полупроводника и эффективная толщина одиночного слоя диэлектрика в многослойниках.

Рентгеноструктурные исследования показали наличие в обоих типах образцов полупроводниковых частиц размером в несколько нанометров с гексагональным типом кристаллической решетки. Параметры решетки CdSe в многослойных структурах практически совпадали с литературными данными для "массивного" кристалла [6], а в совместно напыленных образцах заметно превышали их.

В спектрах межзонного поглощения многослойных (по способу создания) структур CdSe/ПЭТФ (рис. 1) при температуре 300 К четко прослеживаются обусловленные эффектом размерного квантования коротковолновый сдвиг края поглощения и осцилляции коэффициента поглощения α . По-

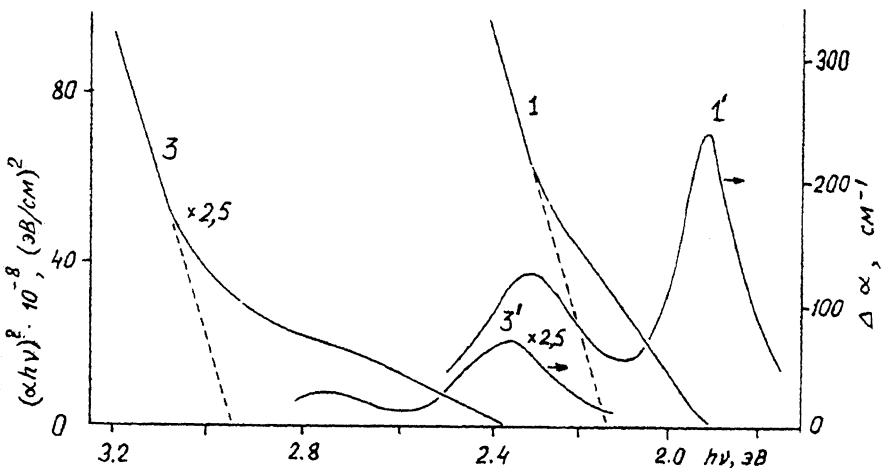


Рис. 2. Зависимость $(\alpha h\nu)^2$ от $h\nu$ образцов 1 и 3 и их фотомодуляционные спектры ($1'$, $3'$). Сохранены обозначения рис. 1.

добные по виду спектры поглощения $\alpha(h\nu)$ наблюдались ранее только в CdSe-содержащих стеклах при концентрации полупроводника менее 1 вес.% [7,8]. Линейность зависимости $(\alpha h\nu)^2$ от $h\nu$ на рис. 2 свидетельствует о сохранении в основном прямозонного характера оптических переходов в нанокристаллах CdSe. Однако в нашем случае она состоит из двух или трех линейных участков. Экстраполируя их до пересечения с осью $h\nu$, получали набор значений энергий E^i . Радиус R частиц CdSe в образцах с относительно небольшим коротковолновым сдвигом края поглощения, рассчитанный по формуле [9] по каждому из этих значений, различался не более чем на 15% и коррелировал с результатами измерения R рентгеновским методом. Следовательно, с помощью такого приема можно найти примерное положение нижних уровней размерного квантования носителей заряда в полупроводниковых нанокристаллах. Наименьшее из E^i есть средняя ширина запрещенной зоны E_g системы этих частиц.

Было изучено также изменение спектра пропускания структур при облучении их промодулированным на частоте 12 Гц излучением Ar-лазера с $\lambda = 488$ нм мощностью до 1 Вт/см² (спектра фотомодуляции). Регистрация модуляционных спектров $\Delta\alpha(h\nu)$ проводилась по стандартной методике фазочувствительного синхронного детектирования. Длинноволновый максимум в спектре фотоиндуцированного потемнения слоев совпадал по положению с E_g (рис. 2). Более высокие уровни размерного квантования здесь не про-

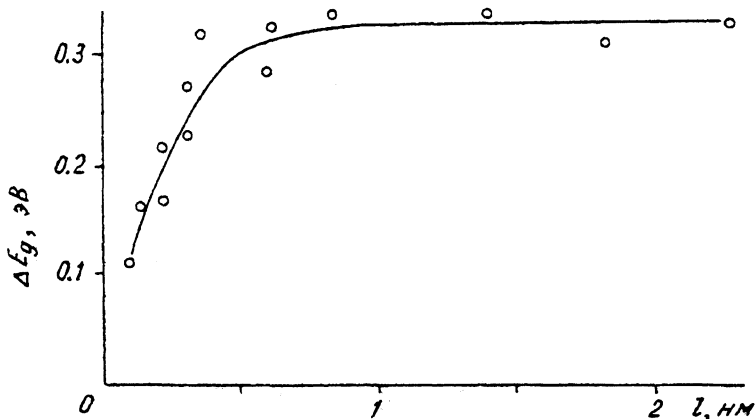


Рис. 3. Зависимость величины ΔE_g частиц CdSe от толщины l прослойки ПЭТФ.

являлись. Расстояние между двумя модуляционными пиками составляло 0.41 ± 0.015 эВ независимо от способа изготовления образцов и размера частиц полупроводника. В пределах погрешности измерения оно совпадает с величиной спин-орбитального расщепления валентной зоны "массивного" гексагонального CdSe [6]. По нашим оценкам, модуляционный отклик полупроводниковой компоненты исследуемых структур имеет преимущественно тепловую природу.

Размерное уширение запрещенной зоны полупроводниковых частиц ΔE_g по сравнению с пленками чистого CdSe с $E_g = 1.70$ эВ в многослойных структурах возрастало при уменьшении однократно напыляемой порции CdSe, а в композиционных структурах — при уменьшении его скорости испарения. Максимальное ΔE_g , при котором еще сохранялась прямозонность полупроводника, в многослойниках достигало 0.8 эВ, а соответствующий ему средний радиус частиц — около 1.5 нм. В образцах, изготовленных по технологии совместного испарения, эти предельные параметры составляли примерно 0.35 эВ и 2.5 нм. При сопоставимом размере частиц CdSe их спектры поглощения в композиционных структурах были более монотонными и с более размытым краем поглощения. Полуширина основной полосы в их модуляционных спектрах также была существенно большей, чем в спектрах многослойников — 0.18 и 0.12 эВ соответственно при $R \approx 3$ нм. Второе из значений близко к естественной ширине энергетических уровней частицы CdSe такого же размера, приведенной в [10]. Наиболее вероятная причина всех отмеченных различий — большая дисперсия

частиц по размерам в совместно напыленных структурах по сравнению с многослойными.

Роль диэлектрического материала при синтезе квантово-размерных структур данного типа должна оцениваться по эффективности ограничения роста полупроводниковых частиц. Поэтому было изучено влияние эффективной толщины l одиночного слоя ПЭТФ на их размер и величину ΔE_g . Зависимость, приведенная на рис. 3, построена для образцов с примерно одинаковой порцией осажденного за 1 цикл полупроводника. Видно, что при толщине прослойки ПЭТФ, превышающей 0.6 нм, величина ΔE_g от нее практически перестает зависеть. При уменьшении l ΔE_g начинает быстро уменьшаться, а R соответственно возрастать, очевидно за счет объединения соседних частиц полупроводника, выросших при разных циклах испарения. Длина связей боковых групп макромолекулы ПЭТФ равна 0.5–0.6 нм. Следовательно, мономолекулярный слой данного полимера способен образовывать сплошное покрытие, которое эффективно ограничивает неконтролируемый рост нанокристаллов CdSe, а также осуществляет их пространственное и энергетическое разграничение.

Таким образом, проведенные исследования показали перспективность использования полимерных материалов для изготовления тонкопленочных нуль-мерных структур с повышенной концентрацией полупроводниковой фазы.

Список литературы

- [1] Гончарова О.В., Тихомиров С.А. // Квант. электрон. 1995. Т. 22. В. 4. С. 377–382.
- [2] Mathieu H., Richard T. et al. // J. Appl. Phys. 1995. V. 77. N 1. P. 287–293.
- [3] Yumoto J., Shinojima H. et al. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. N 23. P. 2393–2395.
- [4] Ohtsuka S., Koyama T. et al. // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 61. N 25. P. 2953–2954.
- [5] Гуревич С.А., Екимов А.И. и др. // ФТП. 1992. Т. 26. В. 1. С. 102–106.
- [6] Физика соединений A_2B_6 / Под ред. А.Н. Георгобиани. М.: Наука, 1986. 320 с.
- [7] Borrelli N.F., Hall D.W. et al. // J. Appl. Phys. 1987. V. 61. N 12. P. 5399–5409.
- [8] Екимов А.И., Кудряцеев И.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 1992. Т. 56. № 2. С. 20–25.
- [9] Kayanuma Y. // Phys. Rev. B. 1988. V. 28. N 14. P. 9797–9805.
- [10] Alivisatos A.P., Harris A.L. et al. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. N 7. P. 4001–4011.