

Формирование и оптические свойства полупроводниковых нанокристаллов CdSSe в матрице силикатного стекла

© В.В. Ушаков, А.С. Аронин*, В.А. Караванский**, А.А. Гиппиус

Отделение физики твердого тела Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Москва, Россия

* Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, Московская обл., Россия

** Центр естественно-научных исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: ushakov@sci.lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 15 января 2009 г.)

Определены технологические режимы, обеспечивающие формирование в матрице силикатного стекла полупроводниковых кристаллитов CdS_xSe_{1-x} размером 2–8 nm. По мере увеличения температуры формирующего отжига их размер увеличивается без изменения кристаллической структуры и состава. Коротковолновый сдвиг края оптического поглощения свидетельствовал о влиянии размерного квантования на энергетическую структуру нанокристаллов. Интенсивная люминесценция образцов представляет излучательные переходы с участием дефектов на интерфейсе полупроводниковый нанокристалл–силикатная матрица либо внутренних дефектов нанокристаллов.

Работа выполнена по проекту РФФИ 06-02-16987-а.

PACS: 68.37.Lp, 78.55.Kz, 78.67.Bf, 81.07.Bc

1. Введение

За последнее десятилетие значительно возросло число публикаций, посвященных определению условий формирования и исследованию свойств полупроводниковых и металлических нанокластеров в аморфных или кристаллических матрицах. Эти объекты используются в исследованиях фундаментальных аспектов размерного квантования и перспективны для практических приложений, основанных на инженерии энергетической структуры композитных материалов и их нелинейных оптических свойствах [1]. Дополнительную степень свободы в модификации свойств композитных наносистем может дать их легирование. Например, новым перспективным направлением является применение систем $nc-Si/SiO_2:RE$ в телекоммуникационных устройствах, где используется эффективный перенос энергии возбуждения от нанокристаллов Si к редкоземельным (RE) центрам в диэлектрике [2,3].

В целом наши намерения состояли в получении полупроводниковых нанокристаллов, легировании их заданной примесью и изучении влияния особенностей нанокompозитной структуры на оптические свойства введенных примесных центров, в том числе с учетом прикладного аспекта (поиск новых оптических излучателей). Настоящая публикация представляет результаты этапа работы по отработке способа получения в матрице силикатного стекла полупроводниковых нанокристаллов A^2B^6 и характеристики полученной композитной системы электронно-микроскопическими и оптическими методами.

2. Приготовление образцов и диагностические методики

Экспериментальные образцы были приготовлены из многокомпонентных силикатных стекол с примесью Cd, S и Se, представлявших заготовки для коммерческих цветных оптических фильтров типа ОС-12. После кратковременного высокотемпературного сплавления ингредиентов для формирования в силикатной матрице полупроводниковых кристаллитов Cd(SSe) проводился отжиг материалов на воздухе в следующих режимах: *a*) при 470°C в течение 45 h; *b*) при 500°C в течение 20 h; *c*) при 550°C в течение 8 h.

Характеризация полученных образцов была выполнена методами просвечивающей электронной спектроскопии, комбинационного рассеяния света, оптического поглощения и люминесценции.

Электронно-микроскопические и дифракционные измерения выполнялись с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM 100 CX при ускоряющем напряжении 100 kV.

Оптическое поглощение исследовано на спектрофотометре Specord UV-VIS.

Измерения фотолюминесценции образцов выполнялись при температурах 100 и 300 K. Мощность возбуждения He–Cd-лазера ($\lambda_{exc} = 415.6$ nm) на поверхности образцов составляла 3.0 mW при диаметре пятна 10 μ m ($\sim 10^{21}$ photons/cm² · s). Спектральный анализ люминесценции в области 0.4–1.8 μ m проводился с помощью дифракционного монохроматора МДР 12, а регистрация осуществлялась охлаждаемыми азотом фото-

умножителем ФЭУ 83 и Ge $p-i-n$ -диодом (Edinburgh Instruments Ltd.) с синхронным детектированием сигнала. При использовании возбуждения образцы демонстрировали фотохроматизм, выражавшийся в данном случае в уменьшении интенсивности люминесценции под лучом возбуждающего лазера (в 2–3 раза за 3–5 min). Поэтому для определенности все спектры люминесценции были получены в стационарных условиях после завершения фотохромных процессов. Приведенные далее люминесцентные спектры скорректированы на спектральную чувствительность установки.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Свойства исходных структур nc -Cd(SSe)/силикатное стекло. По данным просвечивающей электронной микроскопии уже при температуре отжига 470°C в силикатной матрице образовывались полупроводниковые нанокристаллы. При этом, однако, их распределение как по размеру, так и по объему образцов было неравномерным. На рис. 1 с демонстрационными целями приведены результаты электронной микроскопии для образца после формирующего отжига при 500°C в течение 20 h (технологический режим *b*). На рис. 2 представлены распределения размеров нанокристаллов (в долях от их общего числа в образцах) для всех использованных режимов отжига. Видно, что при отжиге 470°C преимущественный размер кристаллитов составлял 1–3 nm при 500°C — 2–4 nm, при 550°C — 3–5 nm. Кроме того, в каждой области имелись и единичные кристаллиты больших размеров.

При повышении температуры отжига средние размеры кристаллитов последовательно увеличивались и составляли 2.1 nm после отжига при 470°C, 3.0 nm — при 500°C, 3.9 nm — при 550°C. Однако средние

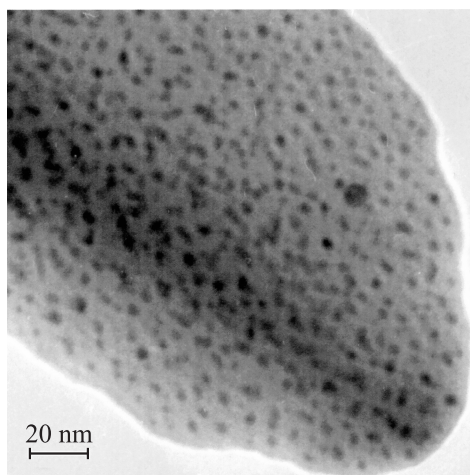


Рис. 1. Просвечивающая электронная микроскопия образца после формирующего отжига при 500°C в течение 20 h.

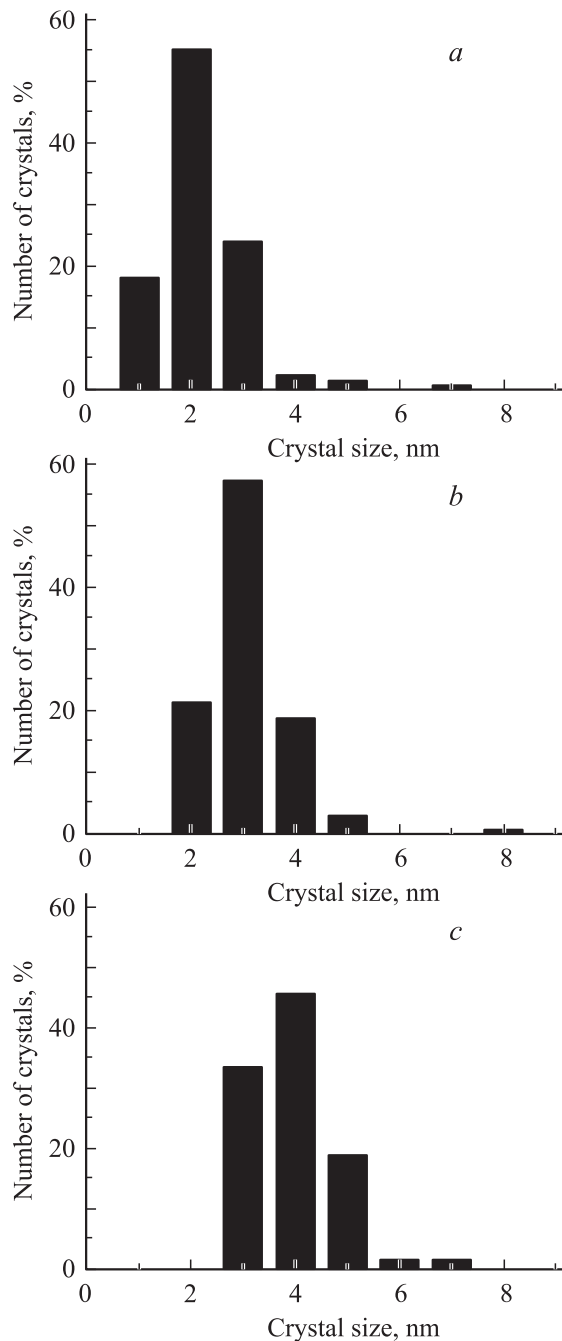


Рис. 2. Распределение размеров нанокристаллов в образцах (в долях от их общего числа в образцах) для различных режимов формирующего отжига. *a* — 470°C, 45 h; *b* — 500°C, 20 h; *c* — 550°C, 8 h.

квадратичные отклонения в распределениях размеров нанокристаллов в экспериментальных образцах были велики и составляли 0.8–0.9 nm. При любом из использованных режимов отжига нанокристаллы занимали лишь незначительную часть полного объема образцов — не более 3–4%, причем при увеличении температуры отжига концентрация самих нанокристаллов последовательно уменьшалась ($\sim 1 \cdot 10^{19}$ – $3 \cdot 10^{18}$ cm^{-2}). Наконец,

после отжига при 550°C в структуре самой матрицы появлялись дефекты, связанные с неоднородностями в составе стекла.

По результатам предыдущих наблюдений CdS- и CdSe-подобных ЛО-мод в спектрах рамановского рассеяния исследованных образцов [4] после формирующего отжига кристаллиты имели состав $\text{CdS}_{0.58}\text{Se}_{0.42}$. Важно, что увеличение температуры отжига не приводило к изменению стехиометрического состава полупроводниковых кристаллитов (рис. 3).

Спектры оптического поглощения исследованных образцов (рис. 4) имели характерные черты спектров композитных систем с наноразмерными полупроводниковыми кристаллитами [1]. Край поглощения приходился на энергии, превышающие по значению ширину запре-

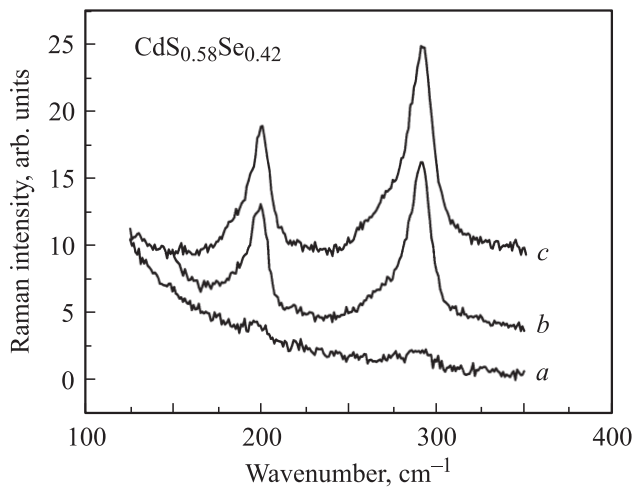


Рис. 3. Спектры рамановского рассеяния образцов после различных режимов формирующего отжига. *a* — 470°C , 45 h; *b* — 500°C , 20 h; *c* — 550°C , 8 h.

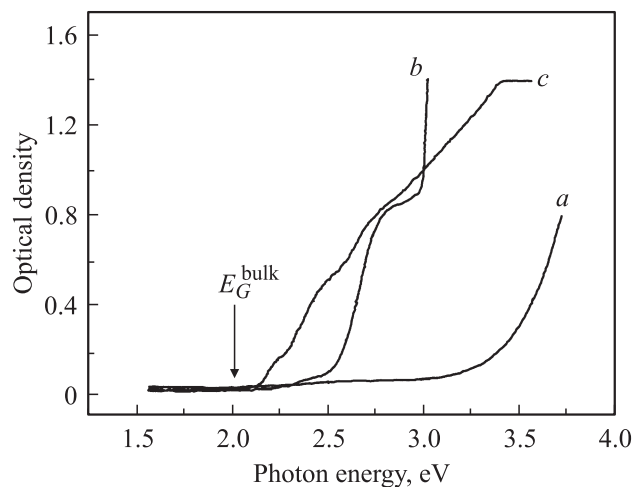


Рис. 4. Оптическое поглощение образцов после различных режимов формирующего отжига. *a* — 470°C , 45 h; *b* — 500°C , 20 h; *c* — 550°C , 8 h (указана ширина запрещенной зоны объемного материала E_G^{bulk}).

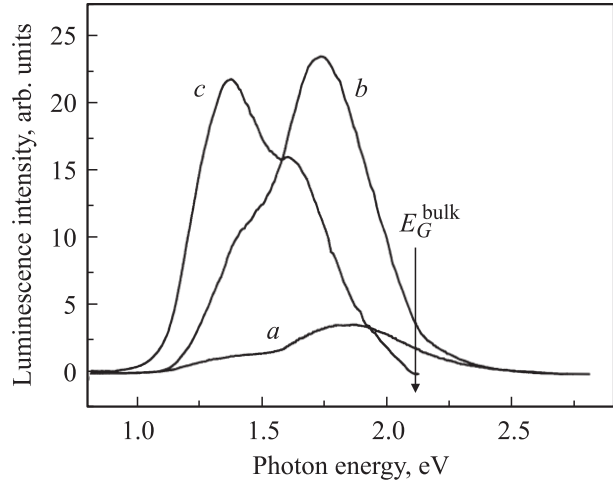


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции ($T = 100\text{ K}$) образцов, приготовленных в различных режимах формирующего отжига. *a* — 470°C , 45 h; *b* — 500°C , 20 h; *c* — 550°C , 8 h.

щенной зоны для объемного материала соответствующего состава (в данном случае 2.12 eV [5]), и по мере увеличения температуры отжига (увеличения размеров нанокристаллов) сдвигался в длинноволновую сторону. Кроме того, на экспериментальных кривых наблюдалась некоторая структура, соответствующая, возможно, электронным переходам между уровнями размерного квантования.

После проведения формирующего отжига экспериментальные образцы интенсивно люминесцировали в области $1.0\text{--}2.0\text{ eV}$ (рис. 5). При анализе этих спектров необходимо принимать во внимание, что квантово-размерный эффект так сдвигал край оптического поглощения в область высоких энергий, что возбуждение структур становилось уже объемным, причем различным для структур с разными размерами нанокристаллов. Практически из этого следовало, что интенсивности люминесцентных полос одной природы в различных структурах можно сравнивать лишь с известной осторожностью.

Как видно, спектр каждого образца состоит из двух широких полос с максимумами при $1.84\text{--}1.62$ и 1.38 eV . Длинноволновая полоса наблюдалась для всех образцов, в том числе и для образца-заготовки, не подвергавшегося отжигу, где нанокристаллы еще не были сформированы, а положение ее максимума не зависело от температуры отжига. Это указывает на связь соответствующих излучающих центров с дефектами в силикатной матрице. Коротковолновая же полоса, очевидно, относится к кристаллитам Cd(SSe). Ее коротковолновый край находился при энергиях, превышавших значения ширины запрещенной зоны объемного материала указанного состава, а максимум по мере укрупнения нанокристаллов сдвигался к меньшим энергиям: $1.84\text{--}1.73\text{--}1.62\text{ eV}$. Это согласуется с тенденциями размерного квантования и

примерно соответствует сдвигу края полосы поглощения (рис. 4). Однако максимумы этих полос находятся при слишком низких энергиях по сравнению со значениями, ожидаемыми для межзонных переходов в нанокристаллах соответствующего состава с размерами 2–5 nm, определенными с помощью описанных выше прямых измерений методами электронной микроскопии (~ 2.3 eV с оценкой по [6]).

В спектрах люминесценции систем полупроводниковых нанокристаллов в широкозонных матрицах в условиях размерного квантования помимо излучательных переходов между нижними уровнями энергии свободных носителей (экситонов) нередко наблюдаются также широкие длинноволновые полосы (см., например, [7,8]), связанные по существующим представлениям с излучательными процессами на дефектах интерфейса нанокристаллов. Установлено также влияние таких дефектов на кинетические и нелинейные оптические характеристики нанокристаллических структур [9]. Однако детальные теоретические трактовки рассматриваемых явлений, как правило, остаются гипотетическими, что, в частности, связано с неопределенной физической структурой действующих дефектов (см. [10]).

Анализ спектрального положения и формы „нанокристаллических“ полос рис. 4 позволяет связать их с излучательными переходами на дефектах интерфейса полупроводниковый нанокристалл/силикатная матрица либо с внутренними дефектами нанокристаллов. Значительная ширина „дефектных“ полос (~ 0.4 eV) указывает либо на большой разброс энергий уровней (определяемый, вероятно, и значительной дисперсией распределения размеров нанокристаллов в образцах), либо на сильное электрон-фононное взаимодействие для действующих локальных центров. Отсутствие в спектрах люминесценции излучательных переходов между уровнями размерного квантования свидетельствует о большой концентрации упомянутых дефектов, что, очевидно, связано с недостатками в технологии приготовления образцов. Согласно [10,11], при ее изменении число поверхностных дефектов может быть значительно уменьшено.

3.2. Легирование образцов. Для изучения влияния размерного квантования на свойства локальных центров примесных атомов следовало выбрать примесь с ярко индивидуальными оптическими спектрами, достаточно чувствительными к различного рода возмущениям, свойства которой в объемных материалах были бы хорошо известны. Этим требованиям в принципе отвечают переходные элементы. Их оптические спектры, как правило, представляют собой внутрицентровые излучательные переходы между энергетическими уровнями открытой для внешних воздействий d -электронной оболочки, шарковское расщепление которых различными кристаллическими полями строго индивидуально [12]. Характер этого расщепления таков, что, как было обнаружено нами в объемных полупроводниках II–VI, спектры $4d$ - и $5d$ - (но не $3d$!) элементов даже при

высоких, порядка комнатной, температурах состоят из узких линий [13], спектральное положение которых чувствительно к различным возмущениям кристаллического поля. Это создает основу для использования переходных элементов в качестве „зондов“ при исследовании примесно-дефектной структуры материалов [14]. При этом нередко используемое для означенных целей легирование редкими землями в принципе менее пригодно, поскольку оптически активная незаполненная $4f$ -электронная оболочка этих примесей сильно экранирована внешними $5s$, p -электронами. Наконец, для определенности было бы желательно спектрально развести излучение нанокристаллов и центров примесных атомов, а также учитывать реальные характеристики экспериментальных установок для легирования и спектрального анализа исходных образцов.

Перечисленное привело нас к использованию примеси W, излучение центров которого в CdSe и CdS приходится на спектральную область $\sim 1.5 \mu\text{m}$ [13]. Легирование образцов осуществлялось методом ионной имплантации.

С учетом ранее полученного при изучении объемных кристаллов опыта исходные образцы облучались ионами W^+ с энергией 350 keV и дозами 10^{14} – 10^{15} cm^{-2} и далее для уменьшения концентрации радиационных дефектов и активации внедренной примеси отжигались при температурах 200–470°C в течение 30–60 min. Результатом проведенных операций явилось лишь небольшое уменьшение интенсивности излучения без изменения формы спектра образцов. Излучения имплантированной примеси не наблюдалось. Причину этого, возможно, следует отнести на счет незначительного объема „нанокристаллического“ материала в исследованных образцах. Вопрос получения легированных нанокристаллов в исследованных системах требует, таким образом, дополнительной проработки.

4. Заключение

Исследованы структуры и оптические свойства образцов многокомпонентного силикатного стекла, содержащих полупроводниковые нанокристаллы CdSSe. Определены технологические условия, обеспечивающие формирование в силикатной матрице нанокристаллов. По данным просвечивающей электронной микроскопии после формирующего отжига при 470–550° в приготовленных образцах присутствовали нанокристаллы с преобладающими размерами 2–5 nm. По мере увеличения температуры отжига размер кристаллитов увеличивался без изменения их структуры и состава, при этом концентрация самих нанокристаллов в стекле последовательно уменьшалась. Коротковолновый сдвиг края оптического поглощения свидетельствовал о влиянии размерного квантования на энергетическую структуру нанокристаллов. Интенсивная люминесценция образцов представляла излучательные переходы с

участием дефектов на интерфейсе полупроводниковый нанокристалл–силикатная матрица либо внутренних дефектов нанокристаллов. Для изучения влияния размерного квантования на свойства локальных центров примесных атомов в полупроводниках проводилось ионное легирование системы нанокристаллов примесью W. При этом, однако, излучения имплантированной примеси не наблюдалось, возможно вследствие незначительного объема „нанокристаллического“ материала в исследованных образцах.

Список литературы

- [1] U. Woggon. In: Springer tracks in modern physics. Springer, Berlin (1997). V. 136. P. 251.
- [2] G. Franzo, V. Vinciguerra, F. Priolo. Appl. Phys. A **69**, 3 (1999).
- [3] D. Pacifici, G. Franzo, F. Priolo, F. Icona, L. Dal Negro. Phys. Rev. B **67**, 245 301 (2003).
- [4] В.А. Караванский, В.В. Ушаков, А.Г. Турьянский, И.В. Пиршин, Т.Н. Заварицкая, Н.Н. Мельник, А.А. Гиппиус. Крат. сообщ. по физике (ФИАН) *12*, 3 (2005).
- [5] D.V. Langer, Y.S. Park, R.N. Euwema. Phys. Rev. **152**, 788 (1966).
- [6] Ал.Л. Эфрос, А.Л. Эфрос. ФТП **16**, 7, 1209 (1982).
- [7] N.F. Borelli, D.W. Hall, H.J. Holland, D.W. Smith. J. Appl. Phys. **61**, 5399 (1987).
- [8] P. Roussingol, D. Ricard, J. Lukasik, C. Flytzanis. Opt. Soc. Am. B **4**, 5 (1987).
- [9] Y. Wang, A. Suna, J. McHugh, E.F. Hilinski, P.A. Lucas, R.D. Johnson. J. Chem. Phys. **92**, 6927 (1990).
- [10] Н.В. Бондарь, М.С. Бродин, Г.М. Тельбиз. ФТП **40**, 962 (2006).
- [11] H. Wang, Y. Zhu, P.P. Ong. J. Appl. Phys. **90**, 964 (2001).
- [12] Д.Т. Свиридов, Р.К. Свиридова, Ю.Ф. Смирнов. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. Наука, М. (1976).
- [13] V.V. Ushakov, A.A. Gippius. J. Cryst. Growth **101**, 458 (1990).
- [14] A.A. Gippius, V.V. Ushakov, V.N. Yakimkin, V.S. Vavilov. Nucl. Instrum. Meth. B **39**, 492 (1989).