

08

Исследование поведения структурных дефектов в нанокристаллах $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$

© П.Г. Петросян, Л.Н. Григорян

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

(Поступило в Редакцию 21 марта 2016 г. В окончательной редакции 12 сентября 2016 г.)

Представлены экспериментальные результаты, полученные при исследовании спектральной зависимости коэффициента поглощения нанокристаллов $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ в силикатном стекле с разной степенью совершенства кристаллической решетки. Получена зависимость концентрации дефектов от времени термообработки. Показано, что процесс исчезновения дефектов имеет тепловой активационный характер.

DOI: 10.21883/JTF.2017.03.44252.1858

Введение

Полупроводниковые нанокристаллы интенсивно исследуются, так как они представляют научный и практический интерес. Физические свойства нанокристаллов сильно зависят от их размеров [1–5]. В полупроводниковых нанокристаллах семейства $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ наблюдается яркая люминесценция в видимой области спектра, что позволяет применять их в биологических исследованиях, в производстве дисплеев, лазеров и газовых сенсоров [6–10].

Из семейства соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ важнейшими являются CdS и CdSe , с помощью которых образуется полупроводниковое соединение $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$. Оно имеет прямозонную структуру с перестраиваемой шириной запрещенной зоны в диапазоне от 1.7 до 2.4 eV. Оптические свойства нанокристаллов в основном объясняются квантовым размерным эффектом [11,12]. Распределение дискретных уровней по энергии в нанокристаллах, определяющее оптические свойства таких объектов, зависит как от их размеров, так и от наличия в них структурных дефектов. Наличие структурных дефектов в нанокристаллах может существенно повлиять на периодическое распределение потенциала кристаллической решетки и стать решающим фактором в процессе формирования оптических свойств [13,14].

Целью настоящей работы является исследование поведения структурных дефектов в нанокристаллах $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$, а также их влияние на спектры оптического пропускания.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследуемые образцы были изготовлены по технологии, описанной в работе [13]. Образцы отличались друг от друга средними размерами, а также степенью совершенства кристаллической решетки нанокристаллов. Формирование нанокристаллов разных размеров и

разной степени совершенства кристаллической решетки осуществлялось выбором температуры и длительности термообработки.

Были исследованы образцы двух серий. В образцах первой серии T формирование полупроводниковых нанокристаллов в силикатном стекле осуществлялось при температуре 530°C, а в образцах второй серии A — при температуре 500°C. Необходимая температура термообработки достигалась в течение 1h, после чего при данной температуре они удерживались разное время. Образец T_1 не подвергался термообработке, образцы $T_2, T_3, T_4, \dots, T_7$ отжигались при 530°C соответственно $t_2 = 15, t_3 = 35, t_4 = 65, t_5 = 125, t_6 = 245, t_7 = 425$ min. Образец A_1 не подвергался термообработке, образцы $A_2, A_3, A_4, \dots, A_7$ отжигались при 500°C соответственно $t_2 = 10, t_3 = 15, t_4 = 30, t_5 = 80, t_6 = 120, t_7 = 180, t_8 = 270, t_9 = 420, t_{10} = 510, t_{11} = 630, t_{12} = 810, t_{13} = 1050, t_{14} = 1410, t_{15} = 1890$ min.

Спектры оптического пропускания нанокристаллов $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ в силикатном стекле в диапазоне 350–700 nm исследовались с помощью спектрометра USB-4000(Ocean optics Inc.)

Исследование спектров оптического поглощения полупроводниковых материалов, кристаллическая решетка которых содержит структурные дефекты, является эффективным методом, который позволяет найти корреляцию между структурой и оптическими свойствами изучаемого материала. В настоящей работе исследование оптических спектров пропускания образцов, которые находятся в разных стадиях формирования нанокристаллов, позволяет понять поведение структурных дефектов в этих нанокристаллах.

На рис. 1 приведены спектральные зависимости коэффициента поглощения ($\alpha = f(h\nu)$) для некоторых образцов. Как видно, на графиках зависимости $\alpha = f(h\nu)$ можно выделить два участка. На участках, где поглощение слабое, зависимость $\alpha = f(h\nu)$ имеет экспоненциальный характер. Этот участок хорошо известен

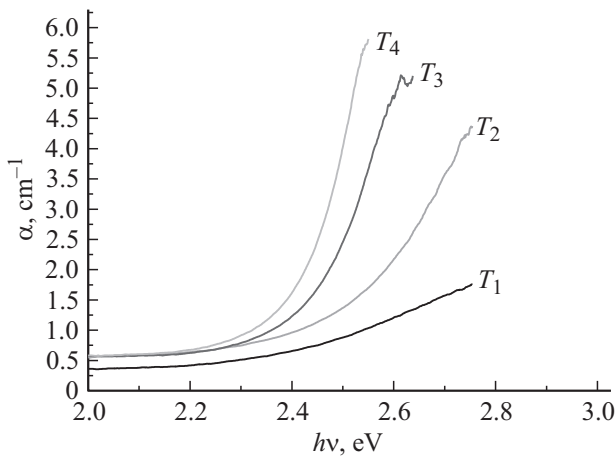


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента поглощения образцов серии *T*.

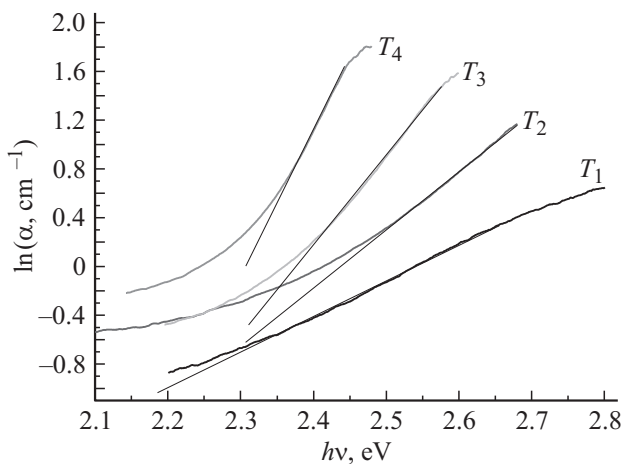


Рис. 2. Зависимость $\ln \alpha$ от энергии падающего фотона.

под названием „хвост Урбаха“, и он наблюдается в большинстве некристаллических (аморфных) твердых тел [15]. Самое распространенное объяснение экспоненциальной зависимости $\alpha = f(h\nu)$ связывают с наличием неупорядоченности на атомном уровне в исследуемых структурах, т.е. с континуальным нарушением ближнего порядка [16]. Под последним подразумеваются пространственные флуктуации величин межатомных расстояний и углов между направлениями на различные атомы. В экспоненциальном участке зависимость $\alpha = f(h\nu)$ подчиняется правилу Урбаха [15]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp \frac{-(E_g - h\nu)}{E_0}, \quad (1)$$

где E_g — оптическая ширина запрещенной зоны, $h\nu$ — энергия кванта падающего света, E_0 — характеристическая энергия, которая определяет крутизну края и несет информацию о среднеквадратичном отклонении межатомных расстояний. Используя модель случайного поля, созданного хаотически распределенными в про-

странстве заряженными атомами, для характеристической энергии в работе [17] была получена формула.

$$E_0 = 2.2W_B (N_t a_B^3)^{2/5}, \quad (2)$$

где $W_B = e^2/2\epsilon a_B$, a_B — боровский радиус в веществе, ϵ — диэлектрическая проницаемость, N_t — эффективная концентрация заряженных центров.

Для того чтобы определить характеристическую энергию E_0 , на графиках спектральной зависимости коэффициента поглощения $\alpha = f(h\nu)$ мы выделили участки экспоненциальной зависимости. Для этого были построены зависимости $\ln \alpha$ от $h\nu$ и выбраны те участки, где эти зависимости становятся линейными. Несколько примеров таких зависимостей приведены на рис. 2. Характеристическая энергия E_0 определялась обратной величиной крутизны линейных участков.

На рис. 3 показаны зависимости E_0 от длительности термообработки при температурах 500 и 530°C для образцов серии *A* и *T*. Как видно, значение E_0 сначала падает довольно резко, а потом более медленно. Кроме того, чем выше температура термообработки, тем резче падает значение E_0 . Имея значение E_0 , с помощью выражения (2) можно было определить зависимость

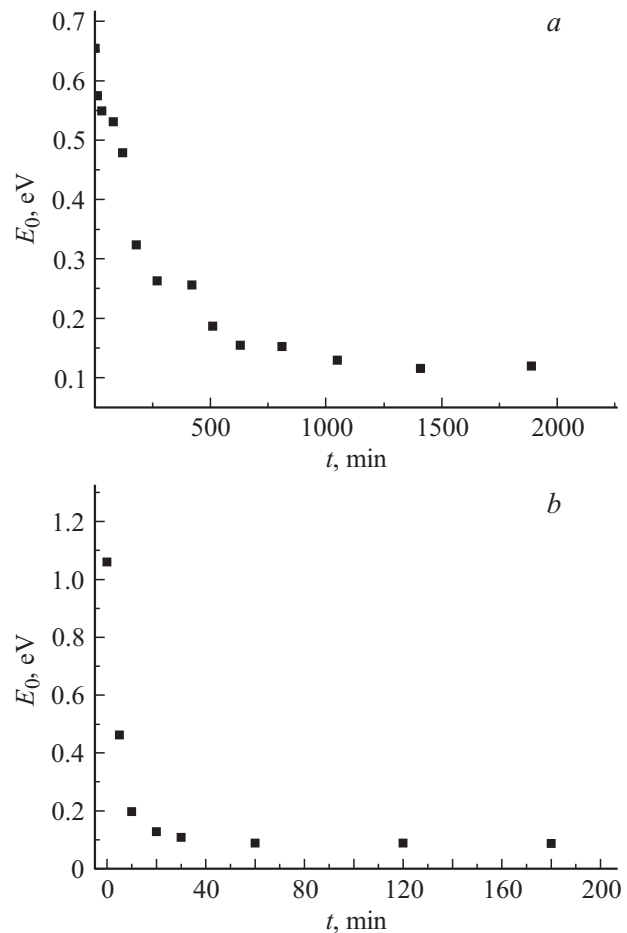


Рис. 3. Зависимость характеристической энергии E_0 от времени термообработки при t , °C: *a* — 500, *b* — 530.

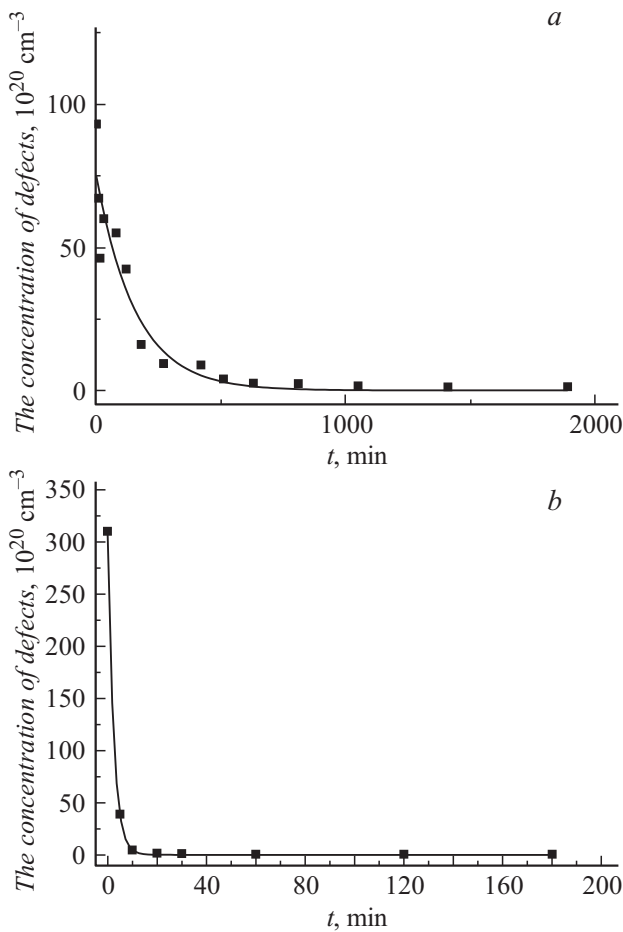


Рис. 4. Зависимость эффективной концентрации заряженных центров от времени термообработки при t , $^\circ\text{C}$: a — 500, b — 530.

эффективной концентрации дефектов от длительности термообработки при температурах 500 и 530°C (рис. 4). Зависимость эффективной концентрации дефектов от длительности термообработки хорошо описывается формулой $N = N_0 \exp(-t/\tau)$, где N_0 — концентрация дефектов до термообработки, а τ назовем временем релаксации дефектов. При термообработке 500°C время релаксации составило 158 min , а при 530°C — 2.4 min . Такая сильная зависимость времени релаксации дефектов от температуры термообработки говорит о том, что процесс восстановления дефектов носит активационный диффузионный характер. Связь времени релаксации с энергией активации диффузии в таких случаях можно представить следующим выражением:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_{\text{diff}}}{kT}\right), \quad (3)$$

где E_{diff} — энергия активации диффузии. Исходя из значения времени релаксации, было оценено значение энергии активации молекул $CdSe_xS_{1-x}$, растворенных в силикатном стекле. Оно составляло приблизительно 8 eV .

Наличие дефектов в нанокристаллах с энергетической точки зрения эквивалентно возникновению дискретных уровней в запрещенной зоне. Поглощение на этих уровнях и является причиной возникновения хвоста Урбаха. Уменьшение концентрации дефектов в процессе термообработки должно проявляться в спектрах поглощения. С уменьшением концентрации кристаллическая решетка нанокристаллов становится более совершенной, уменьшается концентрация дискретных уровней в запрещенной зоне, и край поглощения должен стать более резким, что и должно привести к уменьшению ширины хвоста Урбаха.

На рис. 5 показаны зависимости ширины экспоненциальной области от времени термообработки для образцов серии T и A . Полученные зависимости подтверждают наше предположение, более того, чем выше температура термообработки, тем быстрее происходит формирование кристаллической решетки в нанокристаллах.

В спектральной зависимости коэффициента поглощения можно выделить вторую область — область фундаментального поглощения, которая соответствует электронным переходам зона–зона. Для определения ширины запрещенной зоны используется область фунда-

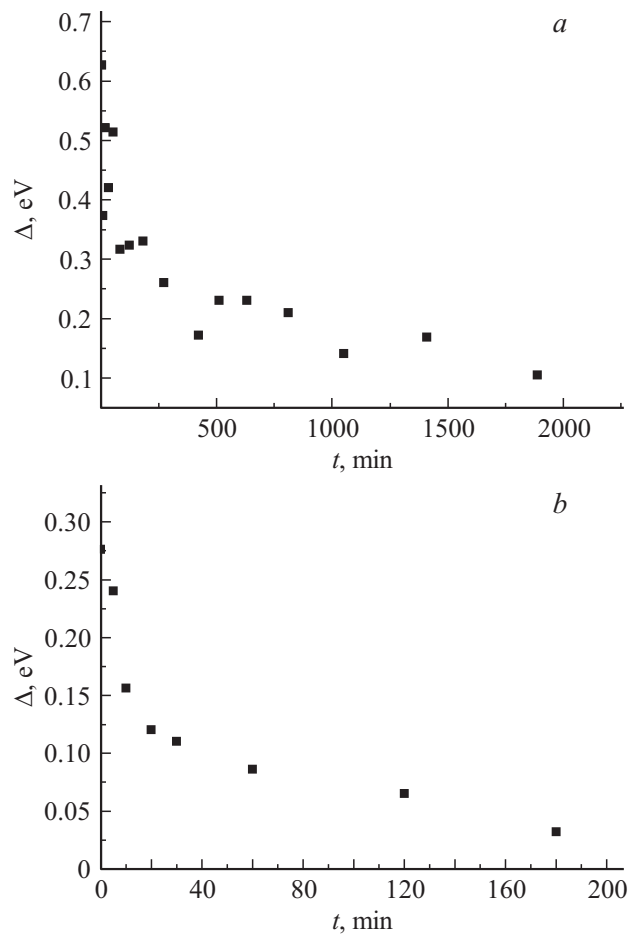


Рис. 5. Зависимость ширины области экспоненциальной зависимости от времени термообработки при t , $^\circ\text{C}$: a — 500, b — 530.

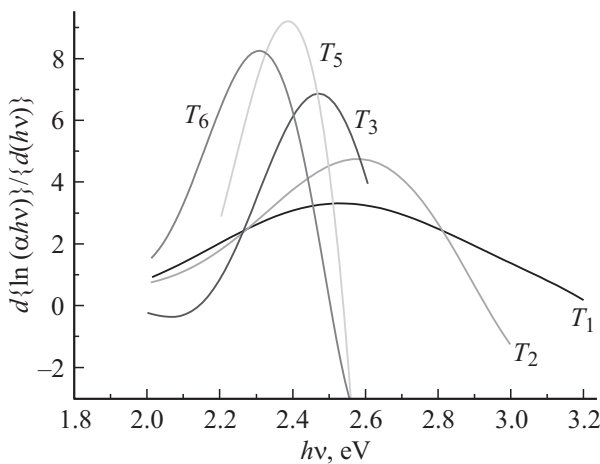


Рис. 6. Зависимость $\frac{d\{\ln(\alpha hv)\}}{d(hv)}$ от энергии падающего фотона.

ментального поглощения. В данной области спектральная зависимость коэффициента поглощения определяется формулой Таус-а [18]

$$(\alpha hv)^{1/m} = A(hv - E_g), \quad (4)$$

где α — коэффициент поглощения, hv — энергия падающего 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. Для массивных полупроводников m принимает значения $1/2$, 2 , $3/2$ и 3 , которые соответствуют разрешенным прямым, разрешенным непрямым, неразрешенным прямым и неразрешенным непрямым переходам [19]. Поскольку в нашем случае исследуемый полупроводниковый материал имеет прямозонную структуру, доминирующими переходами должны быть разрешенные прямые переходы, что соответствует значению $m = 1/2$.

Для определения ширины запрещенной зоны (E_g) был построен график зависимости $(\alpha hv)^2$ от hv . Значение энергии запрещенной зоны определялось экстраполяцией прямолинейного участка графика в сторону оси энергии. У образцов, которые находятся в начальной стадии образования, не всегда возможно выделить линейные участки на графиках зависимости $(\alpha hv)^2 = f(hv)$, что усложняет определение E_g . Однако значение E_g можно определить с помощью зависимости $d\{\ln(hv)\}/d(hv)$ от hv . Действительно, из формулы (4) видно, что

$$\frac{d\{\ln(\alpha hv)\}}{d(hv)} = \frac{m}{(hv - E_g)}. \quad (5)$$

Теоретически зависимость $d\{\ln(hv)\}/d(hv)$ от hv при $hv = E_g$ должна иметь разрыв. А в действительности за значение энергии запрещенной зоны (E_g) можно принимать то значение hv , при котором упомянутая зависимость принимает максимальное значение. Для того чтобы построить график $d\{\ln(hv)\}/d(hv)$ от

hv , сначала экспериментально полученная зависимость $\ln(\alpha hv) = f(hv)$ с весьма высокой точностью была аппроксимирована многочленом девятой степени, по которому была вычислена $d\{\ln(hv)\}/d(hv)$ и построен график зависимости $d\{\ln(hv)\}/d(hv)$ от hv . На рис. 6 приведены несколько примеров зависимости $d\{\ln(hv)\}/d(hv)$ от hv . Как видно из этих зависимостей, на начальном этапе образования нанокристаллов максимумы слабо выражены. Они становятся резкими в процессе термообработки, что свидетельствует об уменьшении концентрации дефектов при термообработке и, следовательно, поглощения, связанного с этими дефектами.

На рис. 7 показаны зависимости оптической ширины запрещенной зоны от времени термообработки, которые были получены двумя разными способами. Как видно, эти значения E_g достаточно близки.

Когда размеры нанокристаллов становятся сопоставимы с радиусом Бора для электрона, величина оптической ширины запрещенной зоны определяется формулой [20]

$$E_g = E_{g0} + \frac{h^2\pi^2}{2\mu R^2}, \quad (6)$$

где E_{g0} — ширина запрещенной зоны массивного образца, $\mu = \frac{m_n m_p}{m_n + m_p}$, R — средний радиус квантовой точки. Уменьшение энергии запрещенной зоны от времени термообработки объясняется увеличением размеров нанокристаллов.

Отметим, что зависимость коэффициента m в формуле (4) от hv содержит важную информацию об изменении природы оптических переходов в нанокристаллах. Значение m определялось как крутизна зависимости $\ln(\alpha hv) = f(\ln(hv - E_g))$, так как, согласно формуле (4),

$$\ln(\alpha hv) = \ln A + m \ln(hv - E_g). \quad (7)$$

Для получения спектральной зависимости коэффициента m на основе ранее полученных экспериментальных результатов был построен график зависимости

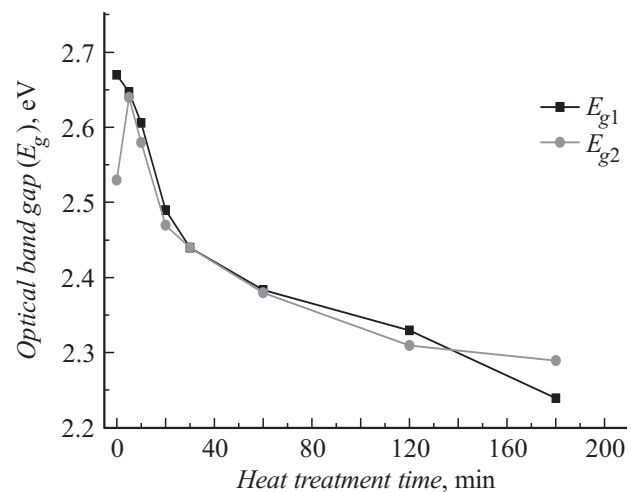


Рис. 7. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны от времени термообработки.

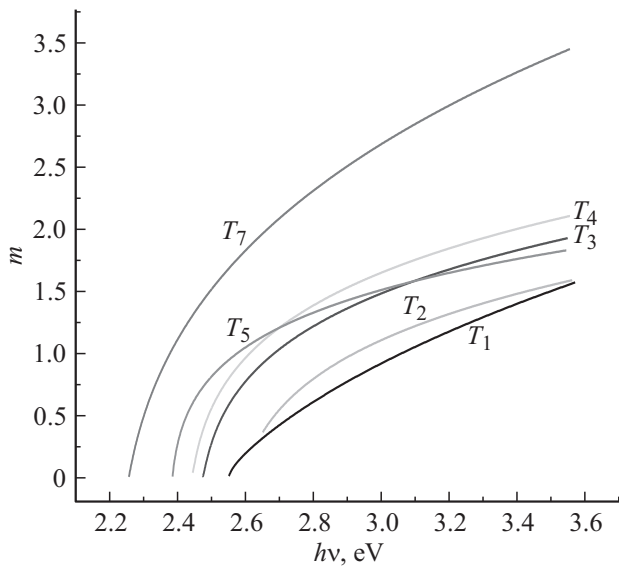


Рис. 8. Зависимость коэффициента m от энергии падающего фотона.

$\ln(\alpha h\nu) = f(\ln(h\nu - E_g))$. Полученная зависимость была аппроксимирована с достаточно высокой точностью многочленом четвертой степени. Значение коэффициента m определялось как производная полученного математического выражения $d\{\ln(\alpha h\nu)\}/d\{(h\nu - E_g)\}$.

На рис. 8 приведены спектральные зависимости коэффициента m для образцов серии T в области сильного поглощения. Как видно, значение m монотонно растет с ростом $h\nu$ и меняется в диапазоне (0–3). Такое изменение значения m говорит о том, что в зависимости от энергии подающего фотона может измениться весовой вклад различных типов оптических переходов. Если на начальном этапе образования нанокристаллов значение m в диапазоне больших значений $h\nu$ изменяется в непосредственной близости $m = 0.5$, что соответствует разрешенным прямым переходам, то в дальнейшем значение m приближается к $3/2$, что соответствует прямым неразрешенным переходам. Для получения закона изменения m от $h\nu$ полученные экспериментальные зависимости были аппроксимированы формулой $m = K(h\nu - E_g)^c$. Этим выражением достаточно хорошо описываются экспериментально полученные зависимости $m = f(h\nu)$ для всех образцов, а значение „ c “ от образца к образцу изменяется в диапазоне 0.36–0.7.

Заключение

Таким образом, исследования спектральной зависимости коэффициента поглощения нанокристаллов $CdSe_xS_{1-x}$ в силикатном стекле показали, что в области $h\nu < E_g$ она подчиняется закону Урбаха, на основе которого было оценено значение характеристической энергии E_0 , которая несет информацию о среднеквадратичном отклонении межатомных расстояний для об-

разцов с разной длительностью термообработки. С использованием модели случайного потенциала, который возникает из-за хаотичного распределения атомов, была получена зависимость концентрации дефектов от времени термообработки.

Показано, что процесс исчезновения дефектов носит тепловой активационный характер. Было также оценено значение энергии активации диффузии.

Список литературы

- [1] *Alferov Zh.* // Rev. Mod. Phys. 2001. Vol. 73. N 3. P. 767.
- [2] *Асрян Л.В., Сурис П.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] *Kim L.Y., Jung H.J., Kim K.H., Yoon S.H., Song S.M., Bae H.S., Kim Y.* // Nanotechnology. 2009. Vol. 20. P. 095605.
- [5] *Masumoto Y., Takagahara T.* // Semiconductor Quantum Dots. Berlin: Springer. 2002.
- [6] *Chan W., Nie S.* // Science. 1998. Vol. 281. P. 2016.
- [7] *Dabbousi B.O., Bawendi M.G., Onotsuka O., Rubner M.F.* // Appl. Phys. Cem. B.1995. Vol. 66. P. 1316.
- [8] *Gratzel M.* // Nature. 2001. Vol. 414. P. 338.
- [9] *Moris D., Egdell R.J.* // Mater. Chem. 2001. Vol. 11. P. 3207.
- [10] *Бондарь И.В., Гурин В.С., Соловей Н.П., Молочко А.П.* // ФТП. 2007. Т. 41. Вып. 8. С. 959–965.
- [11] *Ekimov A.I., Efros A.L.* // Phys. Stat. Sol. B. 1988. Vol. 150. P. 627–631.
- [12] *Суздалев И.П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: Ком. книга, 2006.
- [13] *Grigoryan L., Petrosyan P., Petrosyan S., Bellani V., Maglia F.* // Eur. Phys. J. 2003. Vol. 34. P. 415–419.
- [14] *Седракян Д.М., Петросян П.Г., Григорян Л.Н.* // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 5. С. 94–99.
- [15] *Urbach F.* // Phys. Rev. 1953. Vol. 92. P. 1324.
- [16] *Клява Г.Я.* // ФТТ. 1985. Т. 27. Вып. 5. С. 1350–1353.
- [17] *Бонч-Бруевич В.Л.* // УФН. 1983. Т. 140. С. 583.
- [18] *Pankov J.I.* // Optical Processes in Semiconductors. New Jersey, USA. 1971. P. 34.
- [19] *Bhattacharjee B., Hsu C.H., Lu C.H., Ruaan R.C.* // Chalcogen. Lett. 2010. Vol. 7. P. 71–81.
- [20] *Kayanuma Y.* // Phys. Rev. 1988. Vol. 38. P. 9797.