

Вклад внутренних и поверхностных состояний носителей заряда в спектры излучения квантовых точек CdS в боросиликатном стекле

© Н.В. Бондарь[¶], М.С. Бродин, Г.М. Тельбиз*

Институт физики Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

* Институт физической химии Национальной академии наук Украины,
03039 Киев, Украина

(Получена 8 декабря 2005 г. Принята к печати 21 декабря 2005 г.)

Получены и проанализированы спектры фотолуминесценции квантовых точек CdS, выращенных в боросиликатном стекле золь-гель методом. Показано, что спектры фотолуминесценции образцов обусловлены аннигиляцией свободных (внутренних) экситонов в основном и возбужденном состояниях. Впервые обнаружено излучение из поверхностных уровней квантовых точек в области 2.7 эВ, обусловленное рекомбинацией локализованных на поверхности электронов с тяжелыми дырками в свободных состояниях квантовых точек. Резонансное возбуждение этих структур позволило установить характерные особенности поверхностных локализованных состояний, формирующих полосу фотолуминесценции, свойства которой во многом схожи со свойствами полос излучения как трехмерных (аморфные полупроводники, твердые растворы замещения), так и двумерных (квантовые ямы и сверхрешетки) систем.

PACS: 73.21.La, 78.67.Hc, 78.55.Et

1. Введение

В результате многочисленных теоретических и экспериментальных исследований нанокластеров или квантовых точек (КТ) полупроводников $A^{II}B^{VI}$ достигнут значительный успех в понимании их оптических спектров, доминирующую роль в формировании которых играет размерное квантование энергии носителей заряда (экситонов) [1–9]. Эффект квантования легко наблюдается в эксперименте и проявляется в виде коротковолнового смещения полос поглощения (пропускания) и фотолуминесценции (ФЛ) относительно энергии ширины запрещенной зоны объемного полупроводникового материала КТ (E_{g0}). Величина и характер этого смещения во многом зависят от соотношения радиуса (R) КТ и боровского радиуса экситонов (a_x). В КТ с $R > a_x$, где существенную роль играют экситонные эффекты, поскольку сохраняется когерентный объем экситона, наблюдается практически полное совпадение полос поглощения и ФЛ, свидетельствующее о том, что они сформированы внутренними квантовыми состояниями носителей (экситонов) [1].

В КТ, где реализуется режим среднего или сильного квантования энергии носителей, ($R \lesssim a_x$) появляется стоксово смещение между полосами поглощения и ФЛ, причина которого является предметом дискуссий многих авторов и которое до сих пор не имеет однозначного объяснения. В зависимости от энергии возбуждения смещение разделяют на резонансное, $\delta_1(R)$, и нерезонансное, $\delta_2(R)$, когда возбуждаются КТ или определенных, или всех размеров соответственно. Величину $\delta_1(R)$ определяют как энергетическое расстояние

между первым пиком в спектре возбуждения ФЛ и энергией регистрации, которая, как правило, выбирается на длинноволновом участке спектра поглощения или ФЛ. В КТ CdS, CdSe, InP, выращенных в коллоидных растворах, $\delta_1(R) = 10–70$ мэВ и считается, что оно обусловлено внутренними состояниями КТ, которые преобразуются под воздействием таких факторов, как несферичность, гексагональная структура, а также $e-h$ -обменное взаимодействие, что приводит к снятию вырождения валентной зоны. В результате появляется нижнее, спин-запрещенное (dark exciton), и верхнее, спин-разрешенное (bright exciton), состояния экситона, энергетическое расстояние между которыми составляет величину $\delta_1(R)$, которая, например, в КТ CdSe с $R \approx 16$ Å, равна $\delta_1(R) = 10$ мэВ [7]. В то же время для сравнимых размеров КТ CdS $\delta_1(R) \approx 50$ мэВ, что вызвано другой причиной появления нижнего запрещенного состояния, связанного с запрещенным основным состоянием дырки [7,8]. Поэтому верхняя заполненная молекулярная орбиталь (highest occupied molecular orbital, HOMO) в КТ CdS есть $1P_{1/2}$ и основное состояние экситона — $1S_e 1P_{1/2}$, а не $1S_e 1S_{3/2}$ как в CdSe [8].

Нерезонансное стоксово смещение обычно наблюдается при возбуждении в области энергии выше первого пика поглощения и составляет в рассматриваемых структурах $\delta_2(R) = 100–300$ мэВ [4–8]. Причину его появления также связывают с внутренними состояниями КТ, а его величину — с расстоянием от нижнего, спин-запрещенного, состояния до положения „центра тяжести“ всех верхних, дипольно-разрешенных, состояний КТ. Однако существуют и другие объяснения $\delta_2(R)$, одно из которых связано с наличием значительной дисперсии размеров КТ, в результате чего наибольшую излучательную эффективность имеют КТ не средних размеров,

[¶] E-mail: jbond@iop.kiev.ua

а те, которые попадают в хвост функции распределения. В идеальном режиме сильного квантования, когда кинетическая энергия электрона и дырки превышает их кулоновское взаимодействие, сила осциллятора $e-h$ -перехода практически не зависит от размера КТ и начинает возрастать при переходе к большим размерам, что и вызывает смещение полосы ФЛ.

Другая возможная причина появления $\delta_2(R)$ связана с поверхностными состояниями, образовавшимися в результате оборванных связей (dangling bonds) внешних атомов КТ или поверхностных дефектов, которые, в отличие от случая объемных образцов, в КТ играют заметную роль. Если в поверхностном слое КТ доминируют катионы (Cd, In), то при наличии оборванных связей (без пассивации) образуется поверхностный уровень несколько ниже дна зоны проводимости, а если анионы — выше потолка валентной зоны [10,11]. Поверхностный уровень, образованный катионами, отщепляется от дна зоны проводимости при определенном размере КТ, который, например, для InP, составляет $\sim 29 \text{ \AA}$, и его положение не изменяется с уменьшением размера КТ [4]. Последнее обстоятельство не дает возможности связать положение полосы ФЛ с этим уровнем и таким образом объяснить появление $\delta_2(R)$, поскольку в эксперименте наблюдается изменение положения как максимума полосы поглощения, так и максимума полосы ФЛ с уменьшением R . Это привело авторов [3,7] к пересмотру своих ранних работ, в которых отмечалось, что полоса ФЛ может быть сформирована поверхностными локализованными состояниями (ЛС), и отдать предпочтение модели, по которой величина $\delta_2(R)$ обусловлена внутренними состояниями КТ.

В данной работе мы приводим экспериментальные результаты, которые показывают, что в КТ CdS, выращенных в боросиликатном стекле золь-гель методом, кроме внутренних квантовых состояний, формирующих основную полосу ФЛ, существует поверхностный уровень с энергией в области $\sim 2.7 \text{ эВ}$, положение которого по расчетам авторов [10] не зависит от R . Кроме того, при резонансном возбуждении образцов была обнаружена полоса ФЛ, свойства которой во многом схожи с тем, что наблюдалось в трехмерных (3D) и двумерных (2D) разупорядоченных твердотельных системах (аморфные полупроводники, твердые растворы замещения, квантовые ямы), что дает основание связать ее с рекомбинацией носителей, захваченных на другие поверхностные ЛС. Форма этой полосы имеет универсальный вид, присущий разупорядоченным твердым телам [12–16], поэтому можно утверждать, что поведение носителей в последних не зависит от размерности пространства и имеет схожие черты как для 3D и 2D, так и для структур с более низкой размерностью. Таким образом, наличие в запрещенной зоне КТ состояний (поверхностных ЛС), формирующих полосу ФЛ, служит причиной появления нерезонансного стоковского смещения, величина которого $\delta_2(R)$ может

меняться в широких пределах в зависимости от концентрации поверхностных ЛС, интенсивности возбуждения и температуры.

2. Экспериментальная часть

Нами были исследованы образцы боросиликатных стекол с различным содержанием сульфида кадмия, полученные золь-гель методом. При выборе величины концентрации CdS мы руководствовались тем, что значение $x_0 \approx 0.1\%$ является пределом растворимости CdS в стекле [17], поэтому выбранный ряд концентраций $x_1 = 0.03$, $x_2 = 0.09$, $x_3 = 0.15$, $x_4 = 0.3$, $x_5 = 1\%$ включал в себя значения с отклонениями в обе стороны от x_0 . Процесс синтеза чистых боросиликатных стекол и содержащих КТ CdS был описан нами раньше [18]. Здесь только добавим, что проведенные дополнительные рентгенографические измерения позволили определить средние размеры КТ (R_{av}) для всего диапазона концентраций CdS. Полученные размеры КТ, $R_{av} = 20\text{--}44 \text{ \AA}$, были сопоставимы с боровским радиусом экситонов: $a_x = 28 \text{ \AA}$ [17].

Для возбуждения спектров ФЛ использовались два He–Cd-лазера: один с длиной волны излучения $\lambda_1 = 325 \text{ нм}$ (энергия фотона $E_1 = 3.84 \text{ эВ}$) и средней мощностью $P_0 = 10 \text{ мВт}$, другой с длиной волны излучения $\lambda_2 = 441.6 \text{ нм}$ (энергия фотона $E_2 = 2.807 \text{ эВ}$) и $P_0 = 20 \text{ мВт}$. Использование лазера с E_1 (нерезонансное возбуждение) позволяет возбуждать КТ всех размеров в исследованных образцах стекол. Поскольку излучение этого лазера (без фокусировки) дает в максимуме поток фотонов $j_p \approx 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, использовались ослабляющие фильтры для того, чтобы избежать фотопотемнения образцов. Поперечное сечение поглощения наших КТ составляет $\sigma_\alpha \approx 10^{-17}\text{--}10^{-18} \text{ см}^2$, поэтому количество генерируемых электронно-дырочных пар в КТ есть $N_{eh} = j_p \sigma_\alpha < 1$, при этом все полученные спектры оказываются воспроизводимыми. Лазер с E_2 (резонансное возбуждение) возбуждает КТ лишь определенных размеров. Во время эксперимента образцы помещались в гелиевый криостат, обеспечивающий изменение температуры в пределах $T = 4.5\text{--}300 \text{ К}$, а для записи сигнала ФЛ использовался монохроматор ДФС-12 с разрешением не хуже чем 5 \AA/мм , и регистрация спектров осуществлялась по обычной схеме счета фотонов.

На рис. 1 приведены спектры ФЛ образцов с x_1 , x_2 и x_4 , записанные при $T = 4.5 \text{ К}$ и E_1 , а также с x_2 и x_4 , записанные при E_2 и $T = 300 \text{ К}$. Штриховой стрелкой показано положение максимума прозрачности образца с x_1 . Характерной чертой полосы ФЛ образца с x_1 является то, что большая ее часть находится в области, лежащей выше энергии запрещенной зоны объемного CdS ($E_{g0} = 2.583 \text{ эВ}$) и, очевидно, обусловлена рекомбинацией носителей (экситонов) на внутренних состояниях КТ.

Спектры ФЛ образцов с x_2 (кривая 2) и x_4 (кривая 3) качественно отличаются как по форме, так и по положению от полосы ФЛ образца с x_1 . Они практически полностью совпадают с экситонными спектрами объемного CdS, а интенсивные пики этих спектров (2.547 и 2.526 эВ), смещенные относительно E_{g0} в сторону меньших энергий, обусловлены рекомбинацией экситонов на нейтральных донорах (I_2) в CdS [14,17]. Спектры ФЛ образцов с x_3 и x_5 , также полученные нами, были похожи на спектры x_2 и x_4 , поэтому на рис. 1 не

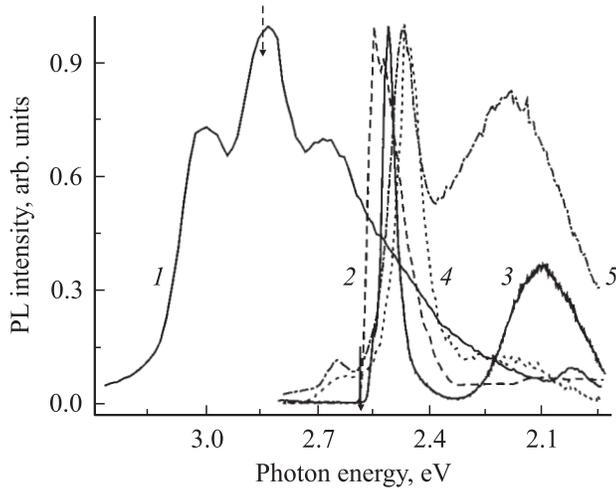


Рис. 1. Полосы фотолуминесценции (PL) образцов боросиликатных стекол с концентрацией CdS 0.03% (1), 0.09% (2, 4), 0.3% (3, 5). (1–3) — возбуждение с E_1 , $T = 4.5$ К; (4, 5) — возбуждение с E_2 , $T = 300$ К. Верхняя штриховая стрелка показывает положение максимума в спектре прозрачности, нижняя сплошная стрелка — E_{g0} .

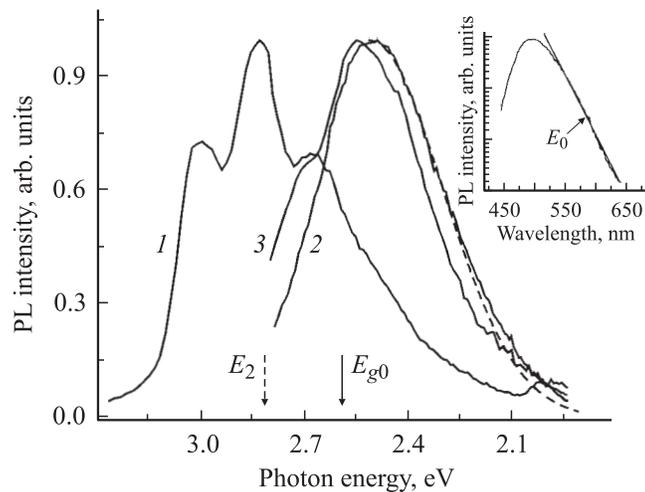


Рис. 2. Спектры фотолуминесценции (PL) образца с $x_1 = 0.03\%$ при $T = 4.5$ К и различных условиях возбуждения: 1 — E_1 ; 2 — E_2 , интенсивность I_0 ; 3 — E_2 , интенсивность $100I_0$. Штриховая линия — аппроксимация длинноволнового участка кривой 2 гауссовым распределением $g(E) \propto \exp[-(E/E_0)^2]$. На вставке — кривая 2 в логарифмическом масштабе.

показаны. Наблюдаемое изменение формы и положения полос ФЛ в образцах с $x \geq 0.09\%$ свидетельствует о появлении в массиве КТ перколяционного фазового перехода, который характеризуется исчезновением квантования энергии носителей и переходом системы к излучению из объемной фазы [18]. Спектры ФЛ образцов с x_2 (кривая 4) и x_4 (кривая 5), полученные при E_2 и $T = 300$ К, в сравнении со спектрами 2, 3 показывают температурное смещение максимумов, которое составляет ~ 90 мэВ и обусловлено температурным изменением величины E_{g0} . Кроме того, в отмеченных спектрах появляются отчетливые пики при энергиях выше E_{g0} , совпадающие по положению между собой и с соответствующим пиком полосы ФЛ образца с x_1 (кривая 1).

В экспериментах по селективному, или резонансному, возбуждению КТ, выращенных в коллоидных растворах, наблюдается сужение полосы ФЛ (fluorescence line narrowing) и появление структуры, обусловленной ЛО-фононными повторениями [2,3]. В нашем же случае при возбуждении образца с x_1 фотонами с $E_2 = 2.807$ эВ наблюдалась широкая и асимметричная полоса ФЛ с максимумом в области 2.5 эВ (рис. 2, кривая 2). Положение и форма этой полосы изменялись только при увеличении интенсивности возбуждения примерно на 2 порядка, но в то же время они практически не зависели от температуры при повышении вплоть до 300 К.

В чистых, без добавления CdS, образцах боросиликатного стекла полоса поглощения начиналась около 300 нм (~ 4.1 эВ), как и в обычных стеклах, а в области выше этой длины волны мы не зарегистрировали какой-либо заметной структуры в излучении. Поэтому можно утверждать, что интенсивная полоса ФЛ, наблюдаемая в области энергий выше E_{g0} в образцах с x_1 , обусловлена излучением из КТ CdS.

3. Обсуждение полученных результатов

1. Выше уже упоминалось, что характерной чертой полосы ФЛ образца с $x_1 = 0.03\%$ является ее высокая интенсивность в области состояний КТ, т.е. выше E_{g0} (рис. 1). Обычно в образцах силикатных или оксидных стекол, легированных CdS, излучение такого рода практически отсутствует, а вместо этого наблюдаются широкие и интенсивные полосы в области дефектных и примесных состояний CdS [17,19]. Чтобы объяснить столь высокую интенсивность полосы ФЛ в наших образцах, кратко сравним два процесса роста, а именно: традиционный метод термического отжига силикатных или оксидных стекол, изначально активированных CdS, и золь-гель метод.

Очевидно, что в обоих случаях происходит фазовый распад пересыщенного твердого раствора, на последней стадии которого в результате освальдовского созревания образуются КТ с дисперсией по размерам [17].

При термической обработке стекол средний размер КТ зависит от времени прогрева t как $R_{av} = (At)^{1/3}$, где A — константа, и с ростом R_{av} концентрация КТ в матрице падает [17,18]. При сравнительно невысокой температуре отжига стекло имеет малую вязкость, что приводит к образованию большого числа поверхностных дефектов во время роста КТ. Присутствующие дефекты активизируют безызлучательные процессы, что и является причиной отсутствия излучения из квантовых состояний в таких КТ.

В нашем случае средний размер и количество КТ увеличивались пропорционально концентрации CdS при условии одинакового времени роста для всех образцов. Одним из преимуществ золь-гель метода является то, что рост КТ происходит не в твердой, а в жидкой матрице стекла при температуре 1023 К. Эта температура значительно ниже температуры плавления объемного CdS (1748 К), что увеличивает скорость роста КТ. При росте в жидкой среде число поверхностных дефектов намного уменьшается, приближая тем самым состав КТ к стехиометрическому. В результате повышения кристаллического качества КТ наблюдается высокая интенсивность полосы ФЛ образца с x_1 в области переходов между состояниями в КТ и слабое излучение, связанное с примесными и дефектными центрами объемного CdS.

2. Обсудим спектр ФЛ образца с x_1 , показанный на рис. 1 (кривая 1). На контуре полосы ФЛ наблюдаются три пика, смещенные относительно E_{g0} на $\Delta_{1,2,3} = 72, 226$ и 389 мэВ соответственно. Для выяснения природы этих пиков необходимо принять во внимание следующие обстоятельства. Как отмечают авторы [20], в КТ CdS с $R_{av} < 100$ Å подзоны A и B экситонов сливаются и наступает вырождение валентной зоны, которое в объемном CdS снято внутренним кристаллическим полем. Вырождение, по-видимому, является результатом перехода структуры решетке от гексагональной, характерной для объемных образцов CdS, к кубической. В результате значительно увеличивается эффективная масса тяжелой дырки (m_h^*), что приводит к ее локализации в центре КТ. Локализация дырки усиливается также и за счет большого диэлектрического рассогласования CdS и стекла (диэлектрические проницаемости соответственно $\varepsilon = 8.7$, $\varepsilon_k \approx 2$). Поэтому оптические переходы в КТ CdS обусловлены в основном электронной составляющей [20].

Принимая во внимание сказанное, можно было бы предположить, что три наблюдаемых пика полосы ФЛ обусловлены рекомбинацией электронов, находящихся на трех квантовых подуровнях зоны проводимости КТ ($1S$, $1P$, $1D$), и дырок в валентной зоне. Однако, если это так, то соотношения величин пиков должны быть другими, а именно — первый, самый длинноволновый, пик полосы должен быть наиболее интенсивным. Кроме этого, при таком предположении максимум в спектре прозрачности образца (показан на рис. 1 стрелкой) должен совпадать с длинноволновым, а не центральным пиком полосы ФЛ. Заметим, что похожая форма полосы

ФЛ с тремя пиками была обнаружена авторами [21] при исследовании КТ CdTe, выращенных в фосфатном стекле, однако источники, формирующие эти пики, указаны не были.

Для расчета уровней энергии носителей в КТ CdS воспользуемся результатами работы [22], где рассматривалась модель КТ с тяжелой дыркой в центре, что наилучшим образом подходит к нашему случаю из-за сильного различия эффективных масс дырок и электронов: $m_h^* \gg m_e^*$. Энергия движения электрона в такой КТ намного больше, чем дырки, поэтому потенциал, действующий на последнюю, можно усреднить по движению электрона, в результате уровни энергии в КТ размером R определяются из следующего соотношения [22]:

$$E_{n_r, l}(R) = E_{g0} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e^* R^2} - \frac{2.438e^2}{\varepsilon R} + \left(2n_r + l + \frac{3}{2}\right) \sqrt{\frac{2\pi^2 \hbar^2 e^2}{3m_h^* R^2 \varepsilon R}}, \quad (1)$$

где n_r и l — радиальное и орбитальное квантовые числа дырки. Используя значения $m_h^* = 1.6m_0$ и $m_e^* = 0.2m_0$ [20,22], получаем размеры КТ, соответствующие трем пикам полосы: $R_{av} = 32, 25.1$ и 25.3 Å, откуда видно, что значение $R_{av} = 32$ Å, полученное из длинноволнового пика, значительно превосходит два остальных близких между собой значения. Это позволяет сделать вывод, что в образце с x_1 основному состоянию экситона ($n = 0$) соответствует центральный пик полосы, а первому возбужденному ($n = 1$) — коротковолновый. Кроме этого, только размеры 25.1 и 25.3 Å совпадают с данными рентгенографических исследований для этого образца. Относительно длинноволнового пика мы сейчас покажем, что он обусловлен рекомбинацией носителей, один из которых (электрон) захвачен на поверхностный уровень, а дырка находится в свободном состоянии КТ.¹

3. В [10] показано, что если в поверхностном слое КТ CdS доминируют катионы, то в плотности состояний ниже дна зоны проводимости появляются поверхностные уровни с энергиями 2.7, 5.9 и 6.6 эВ, образовавшиеся в результате оборванных связей атомов Cd, и положение этих уровней не зависит от размера КТ. Учитывая это, можно предположить, что длинноволновый пик полосы ФЛ образца с x_1 , находящийся в области ~ 2.7 эВ, обусловлен рекомбинацией электронов, захваченных на поверхностные ЛС, и тяжелых дырок на внутренних квантовых состояниях. Похожие модели рассматривались авторами [2,5], которые объяснили большое время затухания ФЛ в КТ рекомбинацией электронно-дырочных пар, в которых один из носителей захвачен на поверхностные ЛС. В [2] исследовались КТ CdSe, в которых большое время затухания ФЛ (микросекунды) объяснялось как результат рекомбинации локализованных на поверхности КТ дырок и делокализованных

¹ В нашей работе [18] мы ошибочно предположили, что этот пик связан с переходом донор-свободная дырка ($D-h$) в КТ.

электронов, а в [5], где исследовались КТ CdS, — как результат рекомбинации локализованных электронов и делокализованных дырок (см. схемы в обеих работах).

Для доказательства независимости положения локализуемого электрон поверхностного уровня от R на рис. 1 приведены спектры ФЛ образцов с x_2 (кривая 4) и x_4 (кривая 5), с $R_{av} = 30$ и 38 \AA соответственно, записанные при E_2 и $T = 300 \text{ К}$. Хорошо видно, что при энергиях выше E_{g0} , в области $\sim 2.7 \text{ эВ}$, в обоих образцах спектры ФЛ имеют пик, совпадающий по положению с аналогичным пиком полосы ФЛ образца с x_1 . Наличие пика при энергии $\sim 2.7 \text{ эВ}$ в спектре трех образцов с разными средними размерами КТ доказывает, что положение участвующего в ФЛ поверхностного уровня не зависит от R . Наблюдать этот пик в образцах с x_2 и x_4 возможно только при резонансном возбуждении и высокой температуре, когда имеется термическая заселенность поверхностного уровня, и в то же время этот пик практически не наблюдается при возбуждении с E_1 и $T = 4.5 \text{ К}$ (рис. 1, кривые 2 и 3). Поскольку образцы с x_2 и x_4 характеризуются наличием перколяции в системе, то экситоны в них, как было уже сказано, находятся в квантовых состояниях, принадлежащих перколяционному кластеру. Уровень протекания появляется только в одной подсистеме, которой являются внутренние (свободные) экситоны КТ. В то же время волновые функции электронно-дырочных пар с электроном на поверхностном уровне сильно локализованы в пространстве (см. схему в [5]), что и дает возможность наблюдать излучение из этих состояний.

4. При резонансном возбуждении образца с x_1 , когда энергия фотона (2.807 эВ) попадает в область энергий ниже центрального пика полосы ФЛ (2.830 эВ), возбуждая КТ с $R > R_{av}$, мы обнаружили широкую и асимметричную полосу излучения с максимумом в области $\sim 2.5 \text{ эВ}$ (рис. 2, кривая 2). Учитывая характерную форму этой полосы, а также ее положение относительно E_{g0} , можно предположить, что она сформирована рекомбинацией электронов и дырок, захваченных на поверхностные ЛС КТ.

Когда оба носителя после возбуждения захвачены на поверхностные ЛС КТ, то на их поведение квантовом-размерный эффект не влияет, поэтому оно становится полностью аналогичным поведению носителей в 3D или 2D разупорядоченных структурах, таких как аморфные полупроводники и твердые растворы замещения или квантовые ямы [12–16]. Энергетическая релаксация носителей по хвосту плотности ЛС определяет форму полосы ФЛ, а ее положение зависит от соотношения времен рекомбинации и туннельного прыжка носителей по ЛС. Максимум полосы ФЛ может смещаться при низких уровнях возбуждения в длинноволновую сторону при повышении температуры, отражая процесс термализации носителей по хвосту плотности ЛС или, напротив, при увеличении интенсивности возбуждения — в коротковолновую, что является следствием начала заселенности ЛС [12].

При изменении температуры в диапазоне $T = 4.5\text{--}300 \text{ К}$ мы не наблюдали какого-либо заметного изменения положения максимума кривой 2 на рис. 2, однако с увеличением интенсивности возбуждения примерно на 2 порядка, полоса сместилась в коротковолновую сторону на $\sim 50 \text{ мэВ}$ и проявился коротковолновый пик на $\sim 2.7 \text{ эВ}$ (рис. 2, кривая 3). Такое поведение полосы полностью соответствует модели. С увеличением интенсивности возбуждения происходит быстрое заполнение дырочных ЛС, количество которых значительно меньше, чем электронных, поскольку на поверхности КТ доминируют катионы. В результате появления делокализованных дырок снова открывается канал рекомбинации, который мы связываем с электронным поверхностным уровнем, так что появление пика на $\sim 2.7 \text{ эВ}$ лишний раз доказывает существование такого уровня. Легко понять, что с дальнейшим увеличением интенсивности возбуждения произойдет делокализация электронов и система перейдет к излучению из свободных состояний.

При небольшой интенсивности возбуждения, когда заселенностью ЛС можно пренебречь, оба носителя, захваченные на ЛС, в результате энергетической релаксации могут достигать глубоких состояний хвоста плотности, что приводит к смещению максимума полосы ФЛ в длинноволновую сторону [12]. Однако мы не зарегистрировали такого смещения кривой 2 на рис. 2 даже при существенном уменьшении интенсивности возбуждения и $T = 300 \text{ К}$. Объяснить это можно малой концентрацией поверхностных ЛС КТ, следствием чего является слабое перекрытие волновых функций соседних ЛС. Для того чтобы наблюдать смещение максимума кривой 2, необходимы значительно более высокие температуры, как это было, например, в [5]. В соответствии с результатами работ [12–14] это означает, что максимум кривой 2 должен совпадать с энергией порога подвижности ($\sim 2.5 \text{ эВ}$) локализованных носителей (экситонов), а ее длинноволновый участок — отражать вид хвоста плотности ЛС $g(E)$. В нашем случае этот участок хорошо аппроксимируется гауссовым распределением $g(E) \propto \exp[-(E/E_0)^2]$, где $E > 0$ — энергия, отсчитываемая от порога подвижности в глубь запрещенной зоны, и $E_0 = 300 \text{ мэВ}$ — параметр, определяющий характерный размер хвоста плотности ЛС. На вставке к рис. 2 показана кривая 2 в полулогарифмическом масштабе, где угол наклона ее длинноволнового участка к оси абсцисс дает величину 300 мэВ [16]. Отметим, что в аморфных полупроводниках, таких как $a\text{-Si:H}$, этот параметр может достигать нескольких десятых эВ, в то время как в твердых растворах замещения ($\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$) или квантовых ямах он равен $5\text{--}10 \text{ мэВ}$. Авторы [23], исследовавшие силикатные стекла (фильтры Toshiba Y-45), легированные CdS с $x = 0.4\%$ и $R_{av} = 35 \text{ \AA}$, получили величину $E_0 = 820 \text{ мэВ}$, которая определялась косвенным путем по затуханию полосы ФЛ.

4. Заключение

Результаты, полученные в данной работе, позволяют на качественном уровне объяснить возможную причину возникновения нерезонансного стоксова смещения между полосами поглощения и ФЛ, наблюдающегося во многих КТ, выращенных в различных диэлектрических матрицах. Как уже упоминалось, согласно теории авторов [3,7] такое смещение должно появляться всегда, поскольку, во-первых, образуются верхние (спин-разрешенные) и нижние (спин-запрещенные) состояния экситонов в результате снятия вырождения валентной зоны КТ и, во-вторых, время жизни экситонов в верхних состояниях значительно больше, чем время их захвата в нижние. Однако некоторые экспериментальные результаты противоречат этому. В частности, как показано в [24], в КТ CdSe, выращенных в коллоидных растворах и пассивированных НАД или ТОРО, с $R_{av} = 22.5 \text{ \AA}$ и дисперсией 5%, величина $\delta_2(R) = 0$. Поэтому смещение не может быть объяснено при рассмотрении исключительно внутренних состояний КТ и в значительной степени должно быть связано с состоянием поверхности КТ.

С точки зрения полученных нами результатов возникновение $\delta_2(R)$ может быть связано со значительным перекрытием волновых функций внутренних и поверхностных состояний, что приводит к захвату экситонов (носителей) на последние. Однако это наблюдается не во всех структурах с КТ, но имеет место, например, в нашем случае или в случае [21], где исследовались КТ CdTe в фосфатных стеклах, в которых был зафиксирован не только пик ФЛ, совпадающий с максимумом полосы поглощения, но и пики, сформированные состояниями в запрещенной зоне КТ. Когда перекрытие волновых функций внутренних и поверхностных состояний достаточно велико, носители сначала будут захвачены на поверхностный уровень, поэтому минимальная величина $\delta_2(R)$ может быть равной расстоянию от энергии максимума поглощения до энергии поверхностного уровня. Если ниже этого поверхностного уровня концентрация ЛС большая, то носители релаксируют вниз по хвосту плотности состояний, что приведет к смещению максимума полосы ФЛ и, таким образом, к изменению $\delta_2(R)$ в широких пределах. Например, в нашем случае $\delta_2(R)$ могло изменяться в пределах 150–350 мэВ, причем не только в зависимости от величины концентрации поверхностных ЛС в образце с x_1 , но и еще в зависимости от интенсивности возбуждения (рис. 2, кривая 3). Таким образом, если положение максимума поглощения изменяется, как R^{-2} , то при наличии стоксова смещения факторами, которые влияют на положение полосы ФЛ, могут быть наличие поверхностных ЛС, интенсивность возбуждения и температура.

В [12] показано, что форма полосы ФЛ практически любых разупорядоченных твердых тел должна иметь универсальный вид с быстро нарастающим коротковолновым и затянутым длинноволновым участками, что было

обнаружено экспериментально в аморфных полупроводниках [12,13], твердых растворах замещения [14] и квантовых ямах [15]. Полученная нами полоса ФЛ (рис. 2, кривая 2), сформированная излучением носителей, находящихся на поверхностных ЛС, имеет похожие форму и свойства. Отсюда можно заключить, что характер локализации носителей и вид хвоста плотности ЛС, $g(E)$, не зависят от размерности структуры. Максимум этой полосы находится ниже E_{g0} , поэтому можно заключить, что на процессы локализации и энергетической релаксации носителей по ЛС эффект размерного квантования влияния не оказывает.

Список литературы

- [1] А.И. Екимов, А.А. Онущенко, А.Г. Плюхин, Ал.Л. Эфрос. ЖЭТФ, **88**, 1879 (1985).
- [2] M. Nirmal, C.B. Murray, M.G. Bawendi. Phys. Rev. B, **50**, 2293 (1994).
- [3] D.J. Norris, Al.L. Efros, M. Rosen, M.G. Bawendi. Phys. Rev. B, **53**, 16 347 (1996).
- [4] O.I. Micic, H.M. Cheong, H. Fu, A. Zunger, J.R. Sprague, A. Mascarenhas, A.J. Nozic. J. Phys. Chem. B, **101**, 4904 (1997); H. Fu, A. Zunger. Phys. Rev. B, **56**, 1496 (1997).
- [5] Y. Wang, A. Suna, J. McHugh, E.F. Hilinski, P.A. Lucas, R.D. Johnson. J. Chem. Phys., **92**, 6927 (1990).
- [6] G. Beadie, E. Sauvain, A.L.S. Gomes, N.M. Lawandy. Phys. Rev. B, **51**, 2180 (1995).
- [7] Al.L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, M.G. Bawendi, D.J. Norris. Phys. Rev. B, **54**, 4843 (1996).
- [8] Z. Yu, J. Li, D.B. O'Connor, Li-Wang Wang, P.F. Barbara. J. Phys. Chem. B, **107**, 5670 (2003).
- [9] P.E. Lippens, M. Lannoo. Phys. Rev. B, **39**, 10 935 (1989).
- [10] N.A. Hill, K.B. Whaley. J. Chem. Phys., **99**, 3707 (1993).
- [11] S.-Y. Ren, S.-F. Ren. J. Phys. Chem. Sol., **59**, 1327 (1998).
- [12] С.Д. Барановский, Х. Фрицше, Е.И. Левин, И.М. Рузин, Б.И. Шкловский. ЖЭТФ, **96**, 1362 (1989).
- [13] А.Г. Абдукадыров, С.Д. Барановский, С.Ю. Вербин, Е.Л. Ивченко, А.Ю. Наумов, А.Н. Резницкий. ЖЭТФ, **98**, 2056 (1990).
- [14] S. Ppermogorov, A. Reznitsky, S. Verbin, G.O. Muller, P. Fogel, M. Nikiforova. Phys. Status Solidi B, **113**, 589 (1982).
- [15] Н.В. Бондарь. ФТТ, **42**, 1486 (2000).
- [16] A. Reznitsky, S.D. Baranovskii, A. Tsekoun, C. Klingshirn. Phys. Status Solidi B, **184**, 159 (1994).
- [17] С.А. Гуревич, А.И. Екимов, А.И. Кудрявцев, О.Г. Люблинская, А.В. Осинский, А.С. Усиков, Н.Н. Фалеев. ФТП, **28**, 830 (1994).
- [18] Н.В. Бондарь, В.Л. Возный, Г.М. Тельбиз, А.В. Швец. Опт. и спектр., **97**, 611 (2004).
- [19] Н.Р. Кулиш, В.П. Кунец, М.П. Лисица. ФТТ, **39**, 1865 (1997).
- [20] А.И. Екимов, И.А. Кудрявцев, М.Г. Иванов, Ал.Л. Эфрос. ФТТ, **31**, 192 (1989).
- [21] J. Perez-Conde, A.K. Bhattacharjee, M. Chamargo, P. Lavallard, V.D. Petrikov, A.A. Lipovskii. Phys. Rev. B, **64**, 113 303 (2001); A.A. Lipovskii, E.V. Kolobkova, V.D. Petrikov. J. Cryst. Growth, **184/185**, 365 (1998).

- [22] A.I. Ekimov, A.L. Efros, M.G. Ivanov, A.A. Onushchenko, S.K. Shumilov. Sol. St. Commun., **69**, 565 (1989).
- [23] P. Maly, T. Miyoshi. J. Luminesc., **90**, 129 (2000).
- [24] R.W. Meulenber, T. Jennings, G.F. Strouse. Phys. Rev. B, **70**, 235 311 (2004).

Редактор Л.В. Шаронова

Contribution interior and surface states carrier in spectra emission of CdS quantum dots, by grown in borosilicate glass

*N.V. Bondar, M.S. Brodyn, G.M. Tel'biz**

Institute of Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kiev, Ukraine

* Piszhevskii Institute of Physical Chemistry,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03039 Kiev, Ukraine