

Температурная зависимость фотолюминесценции нанокластеров CdS, сформированных в матрице пленки Ленгмюра–Блоджетт

© Е.А. Багаев[¶], К.С. Журавлев, Л.Л. Свешникова

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

(Получена 30 января 2006 г. Принята к печати 9 февраля 2006 г.)

В диапазоне температур 5–300 К исследована фотолюминесценция нанокластеров CdS, сформированных в матрице пленки Ленгмюра–Блоджетт. Спектр фотолюминесценции нанокристаллов при температуре 5 К состоит из двух полос с максимумами при 2.95 и 2.30 эВ. Температурная зависимость положения максимума высокоэнергетической полосы фотолюминесценции отличается от температурной зависимости ширины запрещенной зоны объемного CdS. Интегральная интенсивность фотолюминесценции данной полосы спадает при температурах от 5 до 75 К, увеличивается в диапазоне 150–230 К и уменьшается при температурах выше 230 К. Экспериментальные данные объяснены в рамках модели рекомбинации неравновесных носителей заряда в нанокластерах CdS с учетом транспорта носителей заряда в локально связанных нанокластерах различных размеров. В рамках модели получена оценка значения энергетической глубины ловушек для электронов, равного 120 мэВ, а также значений энергии активации безызлучательной рекомбинации, составляющих около 5 и 100 мэВ.

PACS: 73.20.Nb, 73.22.Df, 78.55.Et, 78.67. Bf, 78.55.Et, 81.05.Dz

1. Введение

Исследование низкоразмерных полупроводниковых структур представляет значительный интерес в связи с возможностью применения данных структур для создания новых оптоэлектронных устройств. В основном для получения низкоразмерных полупроводниковых структур применяются сложные и дорогостоящие методы, такие как молекулярно-лучевая эпитаксия, электронно-лучевая и фотолитография. В то же время существуют простые и дешевые методы получения низкоразмерных структур, такие, как например методы коллоидной химии и метод Ленгмюра–Блоджетт.

Метод Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) позволяет создавать упорядоченные монослои поверхностно-активных веществ (соли жирных кислот) на поверхности раздела жидкой и газовой фаз. Контролируемый перенос полученных монослоев с поверхности раздела двух фаз на твердые подложки приводит к созданию упорядоченных пленок ЛБ варьируемой толщины (от единиц до сотен нанометров). При последующей обработке полученных пленок солей металлов II группы в атмосфере газообразного сероводорода происходит образование нанокластеров полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$, распределенных в твердой матрице пленки ЛБ.

На сегодняшний день полупроводниковые нанокластеры CdS, полученные методом Ленгмюра–Блоджетт, в основном исследовались структурными методами [1–5]. Изучению их оптических свойств уделялось существенно меньше внимания. В работах [6–8] было исследовано оптическое поглощение пленок ЛБ до и после их обработки в атмосфере сероводорода для контроля

образования нанокластеров CdS и оценки их размеров. Фотолюминесценция (ФЛ) нанокластеров CdS, полученных методом ЛБ, исследовалась при температуре 300 К в работах [8–10], авторы которых по-разному идентифицировали наблюдаемые полосы ФЛ. В работе [8] полоса ФЛ с максимумом при 2.8 эВ была отнесена к рекомбинации экситонов в нанокластерах CdS. В работе [9] полоса фотолюминесценции с максимумом при той же энергии объяснялась рекомбинацией между электронами и дырками, расположенными на уровнях размерного квантования нанокластеров CdS. В работе [10] нами были исследованы спектры ФЛ нанокластеров CdS в матрице пленки ЛБ, а также после ее удаления. Спектр ФЛ нанокластеров после удаления матрицы состоял из двух полос с максимумами при 2.9 и 2.1 эВ. Было предположено, что высокоэнергетическая полоса ФЛ связана с рекомбинацией экситонов в нанокластерах CdS, а низкоэнергетическая полоса обусловлена излучательной рекомбинацией неравновесных носителей заряда через уровни дефектов в матрице пленки ЛБ и поверхностных состояний нанокластеров.

В данной работе с целью определения механизма рекомбинации неравновесных носителей заряда в нанокластерах CdS, сформированных в матрице пленки ЛБ, была исследована температурная зависимость положения максимума и интегральной интенсивности ФЛ структур с нанокластерами после удаления матрицы.

2. Образцы и методика эксперимента

Исследованные образцы, содержащие нанокластеры сульфида кадмия, получали по методу Ленгмюра–Блоджетт. В качестве подложек использовали полированные пластины сапфира ориентации (0001), на кото-

[¶] E-mail: багаев@thermo.isp.nsc.ru
Fax: (383)3332721

рые наносили по 80 монослоев (240 нм) бегената кадмия. Сульфидирование пленок проводили газообразным сероводородом при температуре 22°C, давлении H₂S 100 Торр в течение 2 ч. В результате взаимодействия пленок бегената кадмия с сероводородом происходило образование нанокластеров сульфида кадмия, распределенных в матрице бегеновой кислоты. Согласно данным высокоразрешающей электронной микроскопии, размеры нанокластеров CdS в матрице составляют 1–5 нм при среднем размере около 3 нм и плотности частиц, равной 10¹¹ см⁻² [11]. Матрицу пленки ЛБ удаляли термодесорбцией бегеновой кислоты при давлении 10⁻³ Торр и температуре 200°C. Подробно методика получения образцов с нанокластерами описана в работе [10].

Возбуждение ФЛ образцов осуществлялось He–Cd-лазером с длиной волны 325 нм и средней плотностью возбуждения около 0.5 Вт/см². Спектры ФЛ регистрировались спектрометром на основе двойного монохроматора СДЛ-1, оснащенного охлаждаемым фотоумножителем ФЭУ-79, работающим в режиме счета одиночных фотонов. Температура измерений ФЛ варьировалась от 5 до 300 К.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 показаны спектры стационарной ФЛ структуры с нанокластерами, измеренные при различных температурах. Спектр ФЛ при 5 К состоит из двух полос с максимумами при 2.95 и 2.30 эВ и шириной полос на полувысоте около 0.2 и 0.6 эВ соответственно. С увеличением температуры интенсивность высокоэнергетической полосы ФЛ уменьшается, а низкоэнергетической полосы, напротив, увеличивается, максимумы обеих полос смещаются в сторону низких энергий.

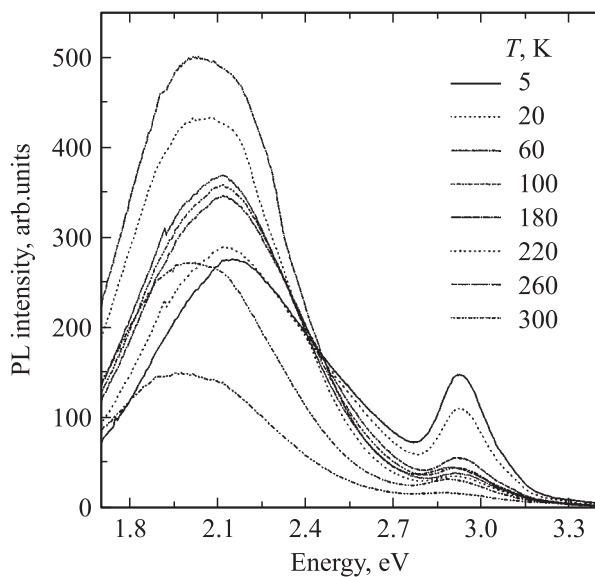


Рис. 1. Спектры стационарной фотолюминесценции нанокластеров, измеренные в диапазоне температур 5–300 К.

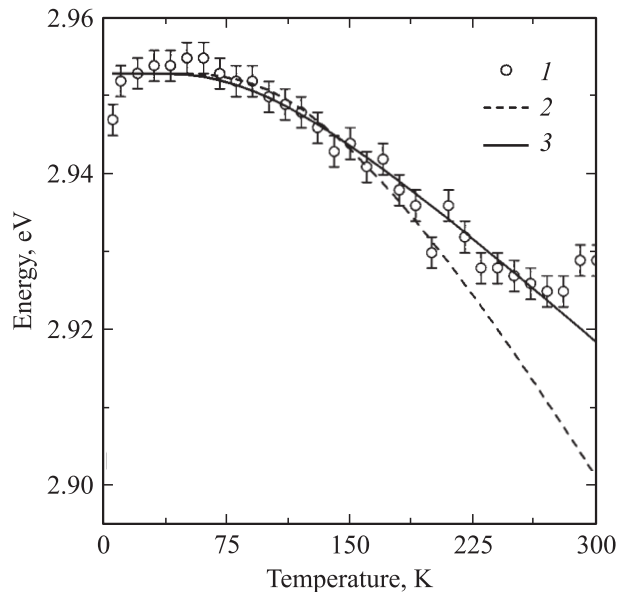


Рис. 2. Температурные зависимости: 1 — положения максимума высокоэнергетической полосы ФЛ нанокластеров CdS; 2 — ширины запрещенной зоны объемного CdS. 3 — аппроксимация температурной зависимости 1 формулой Фэна (1).

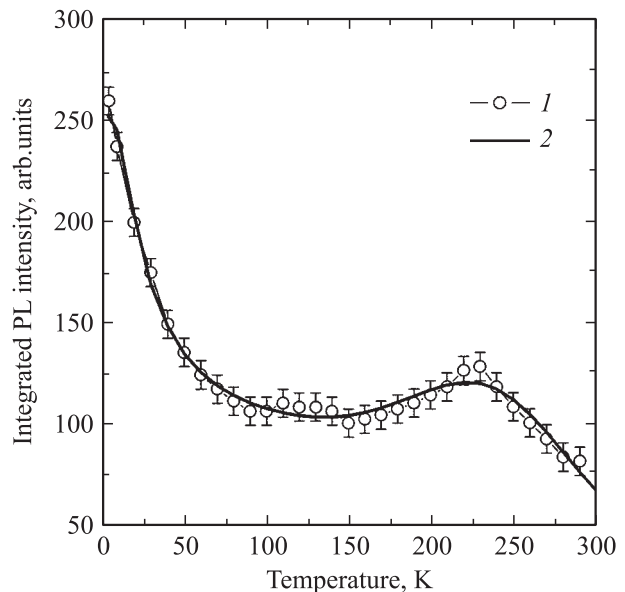


Рис. 3. Температурные зависимости ФЛ нанокластеров CdS: 1 — эксперимент, 2 — расчет (12).

На рис. 2 показаны температурные зависимости положения максимума высокоэнергетической полосы ФЛ нанокластеров CdS и ширины запрещенной зоны объемного кристалла CdS. Видно, что температурная зависимость положения максимума данной полосы ФЛ отличается от зависимости ширины запрещенной зоны объемного CdS.

На рис. 3 показана температурная зависимость интегральной интенсивности высокоэнергетической полосы

ФЛ нанокластеров CdS. Интенсивность данной полосы уменьшается с увеличением температуры от 5 до 75 К, остается практически постоянной в диапазоне температур от 75 до 150 К. При повышении температуры от 150 до 230 К интенсивность быстро возрастает, а после 230 К резко уменьшается.

4. Обсуждение экспериментальных результатов

4.1. Температурная зависимость положения максимума фотолюминесценции

Для описания температурной зависимости положения максимума ФЛ полупроводниковых нанокластеров обычно применяют формулы Варшни или Фэна, описывающие температурную зависимость ширины запрещенной зоны объемного кристалла. В отличие от эмпирической формулы Варшни формула Фэна описывает изменение ширины запрещенной зоны на основе фононной статистики кристалла [12]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{A}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1}, \quad (1)$$

где $E_g(0)$ — ширина запрещенной зоны объемного кристалла при 0 К, A — параметр, зависящий от макроскопических свойств кристалла, $\hbar\omega$ — параметр, соответствующий энергии продольных оптических фононов. На рис. 2 показана аппроксимация температурной зависимости положения максимума высокоэнергетической полосы ФЛ нанокластеров CdS формулой Фэна.

Значения параметра $\hbar\omega$, полученное при аппроксимации экспериментальных данных формулой Фэна, составляет $\hbar\omega = 25 \pm 5$ мэВ. Это значительно меньше значения энергии продольных оптических (LO) фононов в объемном кристалле CdS, равного $\hbar\omega_{LO} = 38$ мэВ. Известно, что в низкоразмерных структурах эффект размерного квантования волнового вектора оптических фононов и отрицательная частотная дисперсия приводят к уменьшению энергии оптических фононов [13]. В работе [11] в спектре рамановского рассеяния света от структур с нанокластерами CdS наблюдался низкочастотный сдвиг фононного пика, соответствующий уменьшению энергии продольных оптических фононов от 38 до 37 мэВ. Однако полученное нами значение параметра $\hbar\omega = 25 \pm 5$ мэВ значительно меньше экспериментально наблюдаемого значения энергии фононов в нанокластерах CdS. Следовательно, различие в температурных зависимостях положения максимума полосы ФЛ нанокластеров и ширины запрещенной зоны объемного кристалла CdS нельзя объяснить эффектом размерного квантования волнового вектора оптических фононов в нанокластерах CdS.

Отличие температурной зависимости положения максимума высокоэнергетической полосы ФЛ нанокластеров от температурной зависимости ширины запрещенной зоны объемного кристалла CdS можно объяснить

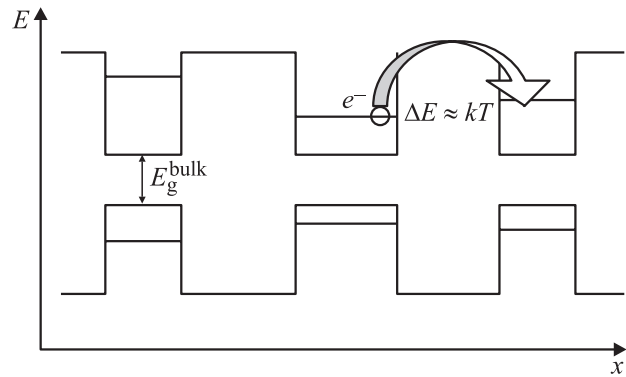


Рис. 4. Схематическое изображение транспорта в локально связанных нанокластерах различных размеров. E_g^{bulk} — ширина запрещенной зоны объемного CdS.

транспортом носителей заряда в локально связанных нанокластерах CdS различного размера [14]. С повышением температуры происходит перераспределение неравновесных носителей заряда из больших нанокластеров в меньшие (рис. 4). В нанокластерах с меньшими размерами энергия оптических переходов увеличивается вследствие большей степени локализации волновых функций носителей заряда. Следовательно, повышение температуры приводит к увеличению энергии оптических переходов, обусловленному транспортом неравновесных носителей заряда в локально связанных нанокластерах различного размера. Увеличение энергии оптических переходов частично компенсирует уменьшение энергии оптических переходов, связанное с температурным смещением уровней энергии размерного квантования электронов и дырок в нанокластерах. Механизм транспорта носителей заряда между нанокластерами CdS в настоящий момент времени не ясен.

Таким образом, отличие температурной зависимости положения максимума высокоэнергетической полосы ФЛ нанокластеров от зависимости ширины запрещенной зоны объемного кристалла Cd (E_g^{bulk}) может быть обусловлено транспортом неравновесных носителей заряда в локально связанных нанокластерах различного размера.

4.2. Модель рекомбинации неравновесных носителей заряда в нанокластерах CdS

Следует отметить, что механизм рекомбинации неравновесных носителей заряда в нанокластерах CdS, сформированных в матрице пленки ЛБ, ранее не рассматривался. Для нанокристаллов CdS, полученных методами коллоидной химии, а также для наночастиц $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, синтезированных в стеклянных матрицах, ранее была предложена модель рекомбинации неравновесных носителей заряда с участием ловушек для электронов и дырок [15,16]. В рамках этой модели высокоэнергетическая полоса ФЛ была отнесена к рекомбинации неравновесных носителей заряда, локализованных на

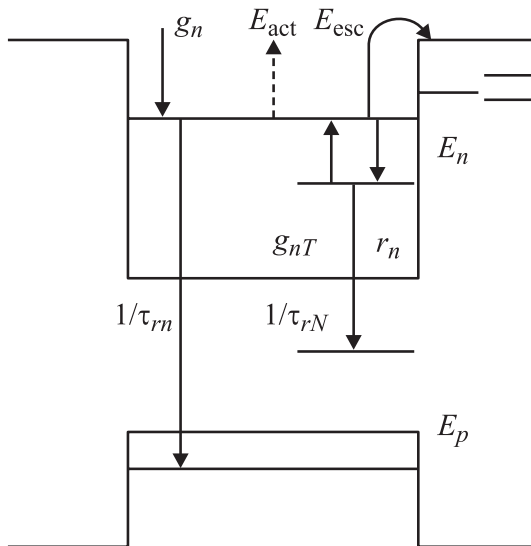


Рис. 5. Схематическое изображение энергетической диаграммы системы нанокластер–матрица.

уровнях размерного квантования нанокристаллов, а низкоэнергетическая полоса ФЛ — к рекомбинации между электронами и дырками, захваченными соответственно на мелкие ловушки для электронов и глубокие ловушки для дырок.

Для описания экспериментальных данных по температурной зависимости интегральной интенсивности ФЛ нанокластеров CdS, полученных методом ЛБ, предлагается аналогичная модель рекомбинации неравновесных носителей заряда с участием ловушек для электронов и дырок. В отличие от предыдущей модели в этой модели учитывается захват и термический выброс электронов с уровня размерного квантования на уровень ловушек для электронов.

На рис. 5 изображена энергетическая диаграмма нанокластера CdS в матрице пленки ЛБ. На диаграмме показаны уровни энергии размерного квантования электронов и дырок, а также уровни ловушек для электронов и дырок. Значение разности энергий между уровнем размерного квантования электронов и уровнем ловушек для электронов обозначено как E_n , соответствующая разность энергий для дырок обозначена как E_p .

В модели делаются следующие основные предположения. Во-первых, рассматриваются 2 процесса излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда. Высокоэнергетическая полоса ФЛ нанокластеров обусловлена рекомбинацией между электронами и дырками, расположенными на соответствующих уровнях размерного квантования электронов и дырок. Низкоэнергетическая полоса ФЛ связана с излучательной рекомбинацией электронов, захваченных на уровне электронных ловушек, с дырками, расположенными на уровнях ловушек для дырок. Вероятность первого процесса составляет $1/\tau_{rn}$, вероятность второго равна $1/\tau_{rN}$. Во-вторых, рассматриваются 2 процесса термически активируемой

безызлучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда. Соответствующие вероятности $1/\tau_{act}$, $1/\tau_{esc}$ этих безызлучательных процессов равны:

$$\frac{1}{\tau_{act}} = \frac{1}{\tau_a} \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT}\right), \quad (2)$$

$$\frac{1}{\tau_{esc}} = \frac{2}{\tau_e} \exp\left(-\frac{E_{esc}}{kT}\right), \quad (3)$$

где τ_a , τ_e — некоторые константы, E_{act} , E_{esc} — энергии активации безызлучательных процессов, T — температура. В-третьих, в модели учитывается захват электронов с уровня размерного квантования на уровень ловушек для электронов глубиной E_n , а также термический выброс электронов с уровня ловушек на уровень размерного квантования.

В рамках модели также делаются дополнительные предположения. Темп генерации электронно-дырочных пар g_n в нанокластере считается малым ($g_n < 1$) и не зависящим от температуры. Это означает, что в нанокластере генерируется не более одной электронно-дырочной пары в единицу времени. При этих условиях темп захвата электронов с уровня размерного квантования на уровень ловушек для электронов не зависит от степени заполнения ловушек электронами и дается выражением [17]

$$r_n = \alpha n, \quad (4)$$

где α — некоторая константа, n — концентрация электронов на уровне размерного квантования. Темп термического выброса электронов из ловушек глубиной E_n описывается следующим выражением:

$$g_{nT} = N\beta \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right). \quad (5)$$

Здесь β — константа, N — концентрация электронов на ловушках для электронов.

Также считается, что в рамках модели можно пренебречь процессом термически активируемого ухода дырок с уровня размерного квантования дырок. Это означает, что концентрация дырок на уровне размерного квантования слабо зависит от температуры. В этом случае можно рассматривать изменение концентрации только одного сорта носителей заряда [18]. Изменения концентрации электронов на уровне энергии размерного квантования и на уровне ловушек для электронов даются выражениями:

$$\frac{dn}{dt} = g_n + g_{nT} - r_n - \frac{n}{\tau_{rn}} - \frac{n}{\tau_{act}} - \frac{n}{\tau_{esc}}, \quad (6)$$

$$\frac{dN}{dt} = r_n - g_{nT} - \frac{N}{\tau_{rN}}. \quad (7)$$

При стационарном процессе концентрации электронов на уровне энергии размерного квантования и на уровне ловушек не изменяются со временем. Поэтому с учетом

выражений (4)–(5) можно переписать выражения (6), (7) в виде

$$g_n + N\beta \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) - \alpha n - \frac{n}{\tau_{\text{rad}}} - \frac{n}{\tau_{\text{act}}} - \frac{n}{\tau_{\text{esc}}} = 0, \quad (8)$$

$$\alpha n - N\beta \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) - \frac{N}{\tau_{r2}} = 0. \quad (9)$$

Решая систему уравнений, получим выражение для концентрации электронов:

$$n = \frac{g}{G(T)}, \quad (10)$$

где знаменатель равен

$$G(T) = \frac{\alpha}{\tau_{rN}\beta \exp(-E_n/kT) + 1} + \frac{1}{\tau_{rn}} + \frac{1}{\tau_a} \exp\left(-\frac{E_{\text{act}}}{kT}\right) + \frac{1}{\tau_e} \exp\left(-\frac{E_{\text{esc}}}{kT}\right).$$

Интенсивность ФЛ высокоэнергетической полосы определяется произведением концентрации электронов n и вероятности излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда $1/\tau_{rn}$:

$$I(T) = \frac{n(T)}{\tau_{rn}}. \quad (11)$$

Следовательно, температурная зависимость интегральной интенсивности высокоэнергетической полосы ФЛ имеет вид

$$I(T) = \frac{g}{\tau_{rn}G(T)}. \quad (12)$$

На рис. 3 показана аппроксимация температурной зависимости интегральной интенсивности ФЛ зависимостью, описываемой выражением (12). В результате аппроксимации была получена оценка значений параметров E_n , E_{act} , E_{esc} , усредненных по ансамблю нанокластеров CdS. Значение глубины ловушек для электронов E_n составляет 120 ± 10 мэВ. Значения энергии термически активируемой безызлучательной рекомбинации составляют $E_{\text{act}} = 4 \pm 0.5$ мэВ и $E_{\text{esc}} = 100 \pm 10$ мэВ.

5. Заключение

В диапазоне температур 5–300 К исследована фотолюминесценция нанокластеров CdS, сформированных в матрице пленки Ленгмюра–Блоджетт. Экспериментальные данные объяснены в рамках модели рекомбинации неравновесных носителей заряда в нанокластерах CdS. Высокоэнергетическая полоса ФЛ связана с рекомбинацией электронов и дырок, расположенных на соответствующих уровнях размерного квантования электронов и дырок. Отличие температурной зависимости положения максимума данной полосы от зависимости ширины запрещенной зоны объемного CdS связано с транспортом носителей заряда в локально связанных нанокластерах различных размеров. Низкоэнергетическая полоса

ФЛ обусловлена рекомбинацией между электронами и дырками, захваченными на соответствующие ловушки для электронов и дырок. В рамках модели получена оценка значения глубины ловушек для электронов, равного 120 мэВ. Также получена оценка значений энергии активации безызлучательной рекомбинации, составляющих около 5 и 100 мэВ.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования России (грант А04-2.9-875) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-02-16901-а).

Список литературы

- [1] E.S. Smotkin, C. Lee, A.J. Bard, A. Campion, M.A. Fox, T.E. Mallouk, S.E. Webber, J.M. White. *Chem. Phys. Lett.*, **152**, 265 (1988).
- [2] I. Moriguchi, K. Hosoi, H. Nagaoka, I. Tanaka, Y. Teraoka, S. Kagawa. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**, 349 (1994).
- [3] С.А. Яковенко, С.П. Губин, Е.С. Солдатов, А.С. Трифонов, В.В. Ханин, Г.Б. Хомутов. *Неорг. матер.*, **32** (10), 1272 (1996).
- [4] T. Yamaki, K. Asai, K. Ishigure. *Chem. Phys. Lett.*, **273**, 376 (1997).
- [5] U.N. Roy, A. Ingale, L.M. Kukreja, S. Mishra, V. Ganesan, K.C. Rustagi. *Appl. Phys. A*, **69**, 385 (1999).
- [6] J. Xu, H. Mao, Y. Du. *J. Vac. Sci. Technol.*, **B15**, 1465 (1997).
- [7] A.V. Nabok, A.K. Ray, A.K. Hassan. *J. Appl. Phys.*, **88**, 1333 (2000).
- [8] Y. Tian, C. Wu, J.H. Fendler. *J. Phys. Chem.*, **98**, 4913 (1994).
- [9] A. Iwamoto, A.V. Nabok, A. Ruban. ISSN 0855-8692, ISSM-2002 Committee: ISTECS-Europa, FDIB and BIBC (2002).
- [10] Е.А. Багаев, К.С. Журавлев, Л.Л. Свешникова, И.А. Бадмаева, С.М. Репинский, М. Voelskow. *ФТП*, **37**, 1358 (2003).
- [11] А.Г. Милехин, Л.Л. Свешникова, С.М. Репинский, А.К. Гутаковский, М. Фридрих, Д.Р.Т. Цан. *ФТТ*, **44**, 1884 (2002).
- [12] H.Y. Fan. *Phys. Rev. B*, **82**, 900 (1951).
- [13] C. Trallero-Giner, A. Debernardi, M. Cardona. *Phys. Rev. B*, **57**, 8 (1998).
- [14] U. Woggon, W. Petri, A. Dinger, S. Petillon, M. Hetterich, M. Grun, K.P. O'Donnell, H. Kalt, C. Klingshirn. *Phys. Rev. B*, **55**, 3 (1997).
- [15] A. Hasselbarth, A. Eychmuller, H. Weller. *Chem. Phys. Lett.*, **203** (2–3), 271 (1993).
- [16] P. Nemeč, P. Maly. *J. Appl. Phys.*, **87**, 3342 (2000).
- [17] Y.M. Park, Y.J. Park, K.M. Kim, J.C. Shin, J.D. Song, J. Lee. *Phys. Rev. B*, **70**, 035322 (2004).
- [18] E.C. Le Ru, J. Fack, R. Murray. *Phys. Rev. B*, **67**, 245318 (2003).

Редактор Т.А. Полянская

A temperature dependence of the photoluminescence of CdS nanoclusters formed in the matrix of a Langmuir–Blodgett film

E.A. Bagaev, K.S. Zhuravlev, L.L. Sveshnikova

Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract A temperature dependence of the photoluminescence (PL) of CdS nanoclusters formed in the matrix of a Langmuir–Blodgett film has been investigated in the 5–300 K temperature range. The PL spectrum of the structure at 5 K consists of two bands at 2.95 and 2.30 eV. The temperature dependence of a high-energy band differs from that of the energy band gap of the bulk CdS. The integrate PL intensity of this band decreases as the temperature rises up to 75 K and increases with the temperature growing from 150 to 230 K (rapidly decreasing at temperatures above 230 K). Experimental data have been explained applying a model of recombination of non-equilibrium charge carriers in CdS nanoclusters considering carrier transport in locally connected nanoclusters of different sizes. In frames of the model the energy of electron traps have been obtained to be about 120 meV. Also, the activation energies of the nonradiative recombination are estimated to be about 5 and 100 meV.