

Изменение оптических свойств нанокластеров CdS, полученных методом Ленгмюра—Блоджетт, при пассивации в аммиаке

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

Институт физики полупроводников, Сибирское отделение Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

(Получена 8 октября 2007 г. Принята к печати 17 октября 2007 г.)

Исследованы оптические свойства нанокластеров CdS в матрице пленки Ленгмюра—Блоджетт и после удаления матрицы отжигом в вакууме и в атмосфере аммиака. В спектре фотолюминесценции после отжига образцов в вакууме и в атмосфере аммиака возникают полосы излучения нанокластеров с максимумами при 2.9 и 2.7 эВ, а также полосы излучения поверхностных состояний при 1.9 и 2.1 эВ соответственно. Обнаружено, что интенсивность фотолюминесценции нанокластеров увеличивается, а интенсивность фотолюминесценции, связанная с рекомбинацией через уровни поверхностных состояний, уменьшается после обработки в аммиаке.

Установлено, что увеличение интенсивности фотолюминесценции нанокластеров и отличие температурной зависимости положения максимума фотолюминесценции от температурной зависимости ширины запрещенной зоны объемного CdS обусловлено пассивацией поверхностных состояний нанокластеров.

Экспериментальные данные объяснены в рамках модели рекомбинации неравновесных носителей заряда в нанокластерах CdS с учетом обмена носителями заряда между нанокристаллом и ловушками на его поверхности и рекомбинации носителей через уровни поверхностных состояний.

PACS: 78.55.Et, 78.67.Bf, 81.05.Dz, 81.40.Gh

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 и электронно-лучевая литография. В то же время существуют простые и дешевые методы получения низкоразмерных структур, такие как методы коллоидной химии и метод Ленгмюра—Блоджетт [1].

Одним из основных препятствий на пути возможного применения структур с полупроводниковыми нанокластерами в оптоэлектронике является низкая эффективность люминесценции нанокластеров, обусловленная высокой плотностью поверхностных состояний. Плотность поверхностных состояний зависит как от способа получения, так и от последующей обработки поверхности наночастиц. При получении нанокластеров коллоидным способом и последующей обработке в три-*n*-октил фосфиноксиде (ТОРО) удалось получить частицы с крайне низкой плотностью поверхностных состояний и с очень высоким квантовым выходом люминесценции [2]. Другой группой пассивирующих веществ, применяемых при коллоидном синтезе, являются азотсодержащие вещества, такие как амины [3] и аммиак [4].

Несмотря на несомненные преимущества коллоидного метода получения нанокластеров, его недостатком является отсутствие несущей матрицы для нанокластеров, что может создавать трудности в случае практическо-

го применения этих структур. С другой стороны, для большинства частиц, синтезируемых в твердых матрицах (стеклянных, полимерных и т.д.), поверхностные состояния изначально присутствуют и их устранение крайне затруднено из-за существующей матрицы. Также обстоит дело и в случае создания нанокластеров с помощью метода Ленгмюра—Блоджетт (ЛБ), в котором образование полупроводниковых соединений сульфидов металлов происходит в твердой матрице пленки ЛБ в результате взаимодействия сероводорода с солями органических кислот металлов второй группы.

Нами было показано, что на оптические свойства нанокластеров, получаемых методом ЛБ, большое влияние оказывают поверхностные состояния, принимающие участие в процессе излучательной рекомбинации [5]. Так, спектр фотолюминесценции (ФЛ) нанокластеров, имеющих размеры несколько нм, в матрице пленки ЛБ состоит из широкой полосы с максимумом при 2.4 эВ, расположенным ниже ширины запрещенной зоны объемного сульфида кадмия (2.5 эВ). После термической обработки нанокластеров в вакууме при температуре 200°C влияние поверхностных состояний ослабевает, в спектре ФЛ появляется высокоэнергетическая полоса при 2.9 эВ, связанная с рекомбинацией в нанокластерах CdS, а излучательная рекомбинация через поверхностные состояния нанокластеров проявляется в виде полосы при 1.9 эВ [6].

В данной работе изучена возможность использования аммиака для пассивации поверхностных состояний нанокластеров CdS, синтезированных методом Ленгмюра—Блоджетт, исследованы спектры оптического поглощения и фотолюминесценции структур с нанокластерами CdS после термической обработки в вакууме и в атмосфере аммиака.

[¶] E-mail: svesh@thermo.isp.nsc.ru

2. Образцы и методика эксперимента

Исследуемые образцы, содержащие нанокластеры сульфида кадмия, получали по методу Ленгмюра–Блоджетт. В качестве подложек использовали полированные пластины сапфира ориентации (0001) и кремния, на которые наносили по 80 монослоев (~240 нм) бегената кадмия. Сульфидирование пленок проводили газообразным сероводородом при температуре 22°C, давлении H₂S 100 Торр в течение 1.5 ч. В результате взаимодействия пленок бегената кадмия с сероводородом происходило образование нанокластеров сульфида кадмия, распределенных в матрице бегеновой кислоты. Подробно методика получения нанокластеров описана в работе [7].

Согласно данным высокоразрешающей электронной микроскопии, размеры нанокластеров CdS в матрице составляют 1–5 нм при среднем размере 3 нм и плотности частиц около 10¹¹ см⁻² [8]. Матрицу пленки ЛБ удаляли термодесорбцией бегеновой кислоты в вакууме при давлении остаточных газов 10⁻³ Торр и в аммиаке при атмосферном давлении. В обоих случаях температура обработки составляла 200°C. Отметим, что наши попытки уменьшить плотность поверхностных состояний нанокластеров CdS путем обработки в растворе ТОРО, широко используемом для пассивации поверхностных состояний коллоидных нанокристаллов, не привели к существенным результатам.

Полученные образцы исследовались методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), UV-VIS спектроскопии и фотолюминесценции. Для АСМ экспериментов применялся атомно-силовой микроскоп „Solver P-47H“ (NT MDT) с вертикальным разрешением до 0.5 ангстрема. Спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой области измерялись при комнатной температуре с помощью спектрометра Shimadzu в диапазоне длин волн 200–800 нм. Возбуждение ФЛ 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, *a–c* представлены типичные АСМ изображения пленки Ленгмюра–Блоджетт без нанокластеров (*a*) и пленки ЛБ с нанокластерами (*b*), обе отожженные в вакууме, а также пленки ЛБ с нанокластерами, отожженной в атмосфере аммиака (*c*). На следующем рисунке (рис. 1, *d*) приведены кривые распределения высоты шероховатостей поверхности пленок, изображенных на рис. 1, *a–c*. Кривые 1, 2 показывают распределение высоты шероховатостей структур с матрицей

без нанокластеров и с нанокластерами после отжига в вакууме. Оба распределения имеют вид гауссовых кривых с максимумом около 7 нм. Кривая 3 показывает распределение высоты шероховатостей структуры с нанокластерами после отжига в атмосфере аммиака и состоит из кривой с максимумом около 7 нм и плеча в области 12–27 нм.

Из рис. 1, *a–d* видно, что после термической обработки в вакууме поверхности структур с матрицей и с нанокластерами имеют характерный рельеф со средней высотой около 7 нм. После обработки в атмосфере аммиака на фоне рельефа поверхности структуры присутствуют объекты конусообразной формы с вертикальными размерами 12–27 нм и со средним диаметром 70 ± 20 нм.

На рис. 2 изображены спектры оптического поглощения структур с нанокластерами CdS в матрице пленки ЛБ и после ее удаления, измеренные при комнатной температуре. Видно, что в спектрах всех образцов присутствует порог поглощения, связанный с поглощением в нанокластерах CdS [5]. Энергетическое положение порога поглощения определялось локальным минимумом производной экспериментальной зависимости поглощения от длины волны. Для нанокластеров в матрице положение порога поглощения находится при 3.1 эВ. При удалении матрицы отжигом в вакууме порог смещается в низкоэнергетическую область до 2.9 эВ, а при отжиге в атмосфере аммиака он расположен при 2.7 эВ.

На рис. 3 показан вид спектра ФЛ нанокластеров в матрице пленки ЛБ (кривая 1) при комнатной температуре. Спектр состоит из широкой полосы (ширина на полувысоте 0.6 эВ) с максимумом при 2.4 эВ, что меньше ширины запрещенной зоны объемного CdS. Кривая 2 показывает спектр ФЛ нанокластеров после термической обработки в вакууме. Видно, что спектр ФЛ состоит из двух полос с максимумами при 2.9 и 1.9 эВ и шириной полос на полувысоте, равной 0.2 и 0.6 эВ соответственно. Ранее был показано, что высокоэнергетическая полоса связана с излучением в нанокластерах CdS, а низкоэнергетическая обусловлена рекомбинацией с участием поверхностных состояний [6]. На том же рисунке (кривая 3) показан спектр ФЛ нанокластеров после термической обработки в атмосфере аммиака. Этот спектр также состоит из двух полос ФЛ с максимумами при 2.7 и 2.1 эВ и шириной на полувысоте 0.1 и 0.5 эВ соответственно. Видно, что максимум полосы ФЛ нанокластеров смещен в область низких энергий на 0.2 эВ, а максимум полосы ФЛ поверхностных состояний смещен в область высоких энергий также примерно на 0.2 эВ по сравнению с максимумами полос ФЛ структур, отожженных в вакууме. Ширина на полувысоте обеих полос ФЛ уменьшается по сравнению с шириной полос ФЛ структур, отожженных в вакууме. Величина смещения ФЛ нанокластеров сравнима со смещением, наблюдаемым в спектрах оптического поглощения нанокластеров. Наиболее значимым является тот факт, что интенсивность ФЛ нанокластеров после обработки в атмосфере аммиака увеличивается

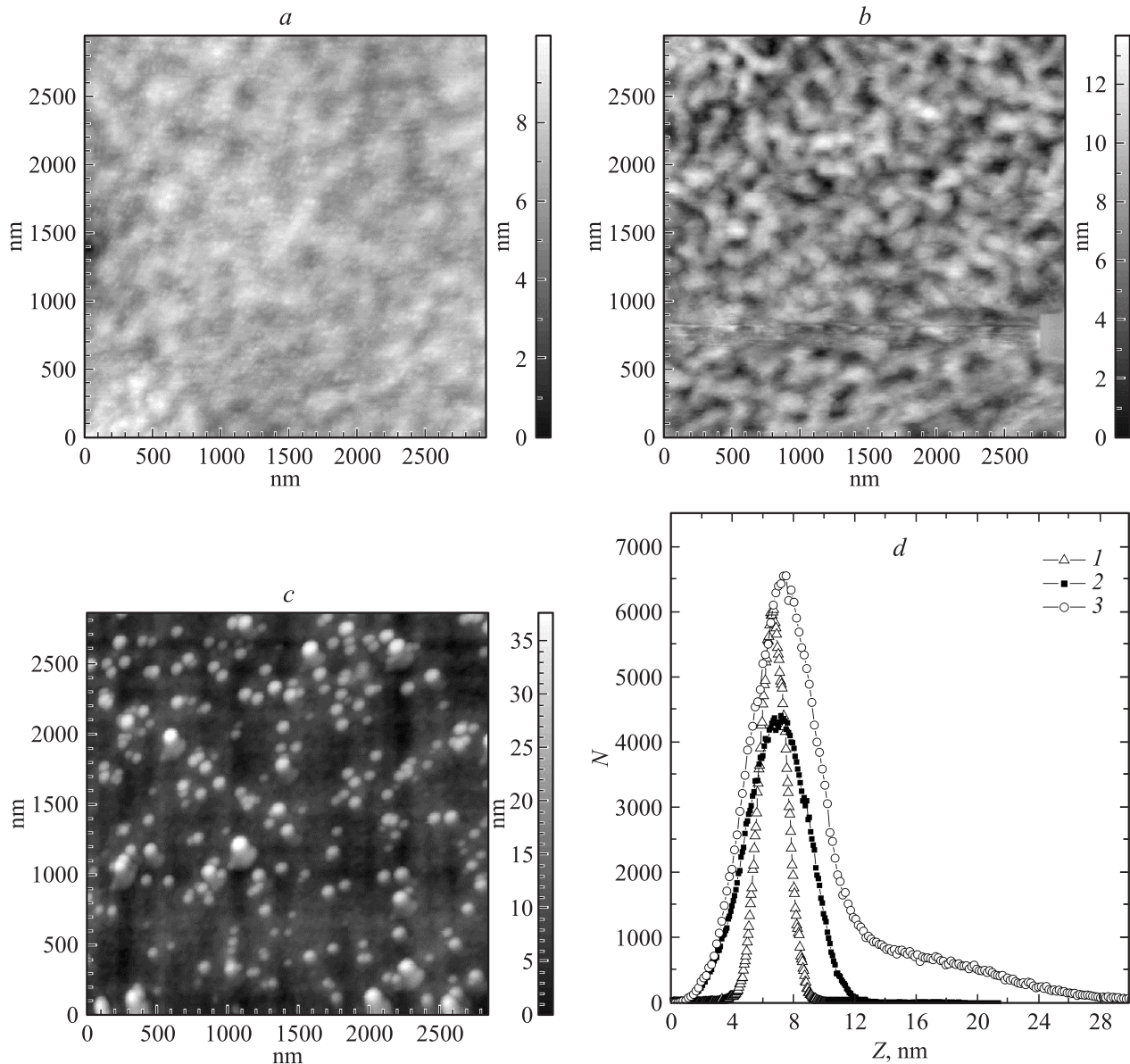


Рис. 1. АСМ изображение структур после обработки при температуре 200°C : *a* — структуры без нанокластеров после обработки в вакууме, *b* — структуры с нанокластерами CdS после обработки в вакууме, *c* — структуры с нанокластерами CdS после обработки в атмосфере аммиака. Рис. 1, *d* — кривые распределения высоты шероховатостей поверхности структур, изображенных на рис. 1, *a–c*.

в несколько раз, а интенсивность ФЛ поверхностных состояний уменьшается по сравнению с интенсивностью соответствующих полос ФЛ структур, отожженных в вакууме.

На рис. 4 приведены температурные зависимости положения максимума полос ФЛ нанокластеров после обработки в вакууме и в атмосфере аммиака (кривые 1 и 2 соответственно). Кривые 1 и 2 смещены в низкоэнергетическую область по сравнению с показанной на этом же рисунке температурной зависимостью ширины запрещенной зоны объемного кристалла CdS (кривая 3). Из рисунка видно, что термическое смещение положения максимума ФЛ нанокластеров, отожженных в атмосфере

аммиака, в диапазоне температур 5–300 К (30 мэВ) является более слабым по сравнению с термическим смещением максимума ФЛ нанокластеров, отожженных в вакууме (50 мэВ). Термическое смещение максимума (ФЛ) нанокластеров, отожженных в вакууме, в свою очередь слабее по сравнению с изменением ширины запрещенной зоны объемного кристалла CdS (80 мэВ) в указанном диапазоне температур. Также на рисунке приведена аппроксимация экспериментальных данных формулой двухосцилляторной модели, описанной далее (кривые 4, 5).

На рис. 5 показаны температурные зависимости интегральной интенсивности полос ФЛ нанокластеров CdS

после обработки в вакууме и в атмосфере аммиака (кривые 1, 2). Видно, что характер температурной зависимости интенсивности ФЛ обеих полос примерно одинаков. Интенсивность ФЛ нанокластеров после отжига в вакууме уменьшается с увеличением температуры от 5 до 75 К, остается практически постоянной в диапазоне температур от 75 до 150 К. При температурах от 150 до 230 К интенсивность ФЛ возрастает, а после 230 К резко уменьшается. Отметим, что для нанокластеров,

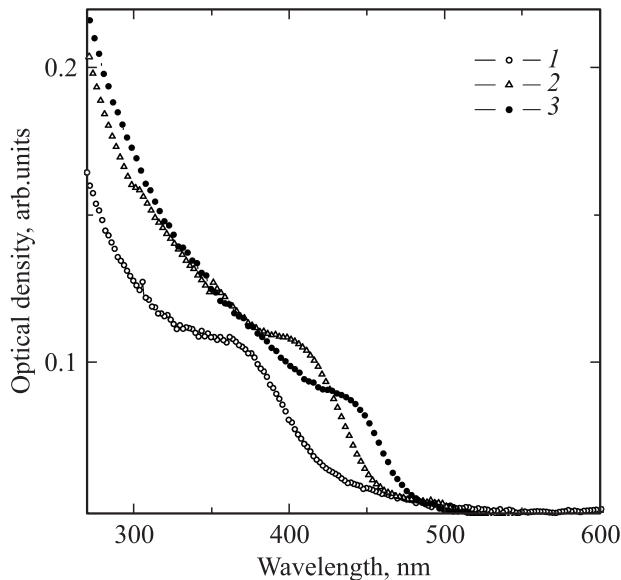


Рис. 2. Оптическое поглощение при комнатной температуре структур с нанокластерами CdS: 1 — в матрице пленки Ленгмюра–Блоджетт, 2 — после отжига в вакууме, 3 — после отжига в атмосфере аммиака.

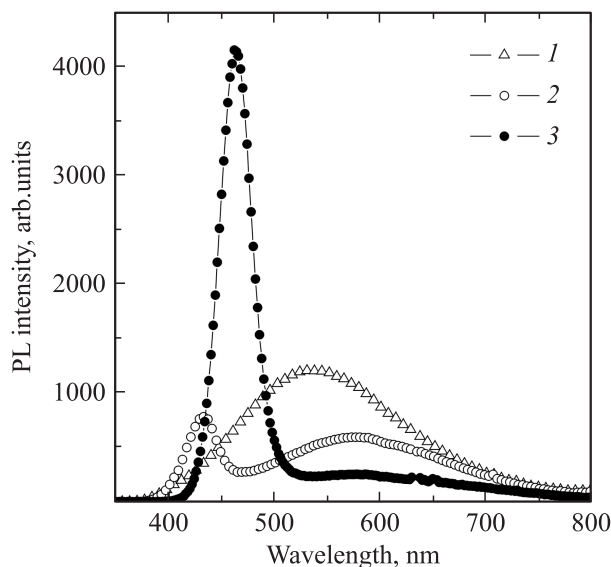


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции при комнатной температуре структур с нанокластерами CdS: 1 — в матрице пленки Ленгмюра–Блоджетт, 2 — после отжига в вакууме, 3 — после отжига в атмосфере аммиака.

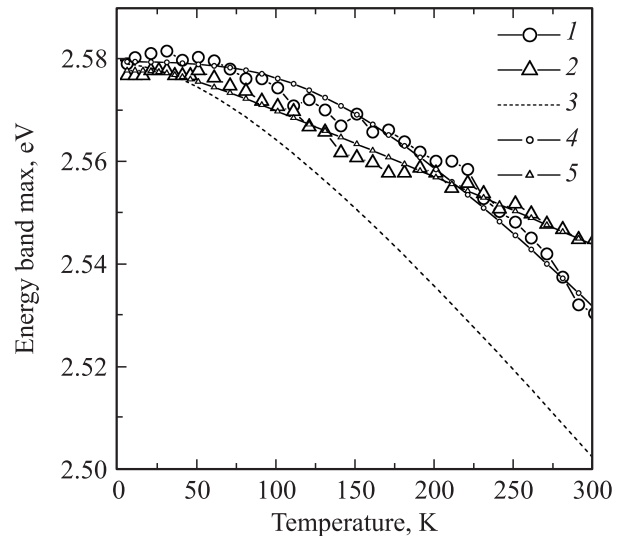


Рис. 4. Температурные зависимости положения максимума полосы ФЛ нанокластеров CdS: 1 — после обработки в вакууме, 2 — в атмосфере аммиака, 3 — ширины запрещенной зоны объемного кристалла CdS, 4, 5 — аппроксимация температурных зависимостей формулой двухосцилляторной модели. Температурные зависимости смещены по энергии для сравнения с температурной зависимостью ширины запрещенной зоны объемного кристалла CdS.

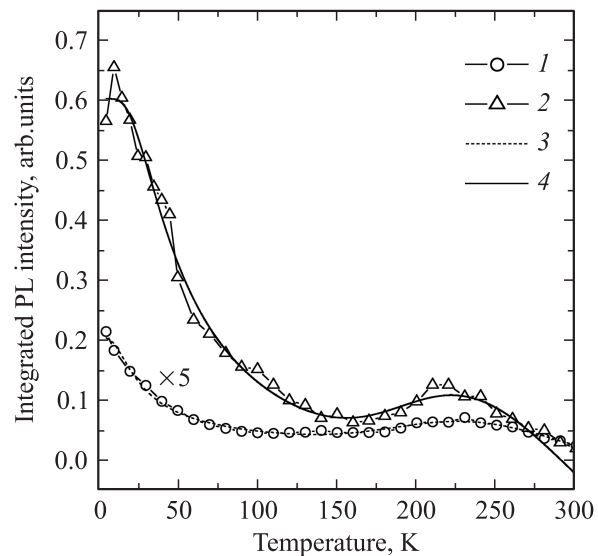


Рис. 5. Температурные зависимости интегральной интенсивности высокоэнергетической полосы ФЛ структур с нанокластерами CdS: 1 — после обработки в вакууме, 2 — в атмосфере аммиака, 3, 4 — расчетные зависимости интегральной интенсивности ФЛ нанокластеров CdS.

отожженных в атмосфере аммиака, интенсивность ФЛ с увеличением температуры от 5 до 150 К спадает примерно в 6 раз, а для нанокластеров, отожженных в вакууме, примерно в 4 раза. Также на рисунке показана аппроксимация экспериментальных данных теоретическими кривыми, описанными далее (кривые 3, 4).

4. Обсуждение экспериментальных результатов

Рельеф со средней высотой около 7 нм, присутствующий во всех трех исследуемых структурах, вероятно, связан с продуктами термодесорбции матрицы бегеновой кислоты. Такими продуктами, например, могут являться парафины, которые не удаляются при обработке структур при температуре 200°C. Следовательно, в действительности, с учетом высоты рельефа остатков матрицы высота объектов, имеющих форму конусов, составляет не 12–27, а 5–20 нм. Эти объекты, вероятно, являются нанокластерами CdS.

Следует отметить, что, согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, полученным нами ранее [8], нанокластеры CdS в матрице пленки ЛБ имеют сферическую форму со средним размером около 3 нм. Изменение формы нанокластеров CdS и увеличение их размеров до 5–20 нм в высоту и 70 нм в плоскости после термической обработки в аммиаке, вероятно, связано с объединением отдельных CdS-нанокластеров в более крупные частицы. В то же время отсутствие нанокластеров подобных размеров на АСМ изображении структуры после отжига в вакууме свидетельствует о том, что в этом случае процесса объединения нанокластеров либо не происходит, либо размеры образуемых частиц не превосходят размера рельефа матрицы.

Оптические переходы, связанные с излучательной рекомбинацией между уровнями размерного квантования нанокластеров в матрице при энергии 3.1 эВ, не выделяются на фоне широкой полосы ФЛ, с максимумом при 2.4 эВ. Это, по-видимому, связано с тем, что носители заряда в структурах с нанокластерами в матрице рекомбинируют в основном через поверхностные состояния. Появление после отжига нанокластеров в вакууме полосы ФЛ с максимумом около 2.9 эВ и уменьшение интенсивности ФЛ в низкоэнергетичной области спектра связано с уменьшением плотности поверхностных состояний. Смещение порога поглощения и максимума ФЛ в сторону низких энергий после отжига в вакууме и аммиаке свидетельствует об увеличении размеров нанокластеров. Для оценки энергии оптических переходов в этих нанокластерах важно, что в процессе термической обработки изменяется форма нанокластеров, они приобретают форму конусов с высотой, равной нескольким нанометрам, и латеральными размерами, составляющими порядка 100 нм, что много больше боровского радиуса экситона в CdS (2.8 нм). В этом случае энергетический спектр носителей заряда в нанокластерах определяется минимальным размером нанокластеров — высотой конусов в соответствии с выражением

$$E = E_g + \pi^2 \hbar^2 / 2\mu L_z^2. \quad (1)$$

Здесь E — энергия оптических переходов, E_g — ширина запрещенной зоны объемного CdS, L_z — высота

нанокластеров CdS, $1/\mu$ — сумма обратных эффективных масс электрона и дырки в CdS. Оценка энергии оптических переходов для нанокластеров с высотой $L_z = 5$ нм по данной формуле дает значение энергии около 2.6 эВ, что близко к значению энергии максимума полосы ФЛ при 2.7 эВ. Для частиц с высотой $L_z > 6$ нм энергия оптических переходов соответствует ширине запрещенной зоны объемного CdS $E_g = 2.5$ эВ. Между тем в спектрах ФЛ структур с нанокластерами не наблюдается полос в области межзонных переходов объемного CdS. Отсутствие излучательной рекомбинации в нанокластерах с высотой $L_z > 6$ нм может быть связано с присутствием в таких больших нанокластерах центров безызлучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда. Другое объяснение отсутствия ФЛ от данных объектов заключается в том, что эти объекты все же не связаны с нанокластерами CdS, а обусловлены, например, остатками матрицы пленки ЛБ. Таким образом, энергетическое положение максимума ФЛ при 2.7 эВ согласуется с оценкой энергии оптических переходов в плоских нанокластерах с высотой не более 5 нм.

Изменение оптических свойств нанокластеров можно объяснить тем, что при обработке в атмосфере аммиака, кроме увеличения размеров частиц, происходит пассивация поверхностных состояний нанокластеров. Поверхностные состояния в нанокристаллах CdS, скорее всего, связаны с оборванными связями атомов кадмия. Пассивация этих состояний может происходить благодаря тому, что атом азота в молекуле аммиака имеет свободную пару электронов и поэтому молекула аммиака может присоединяться к атому кадмия, насыщая его оборванные связи [4].

Пассивация поверхностных состояний, по-видимому, существенно влияет на температурную зависимость положения максимума полосы ФЛ нанокластеров. Известно, что для описания температурной зависимости энергии оптических переходов в полупроводниковых нанокластерах обычно применяют эмпирическую формулу Варшни [9], а также основанную на фоновой статистике формулу Фэна [10] или ее развитие в рамках двухосцилляторной модели, учитывающей как электрон-фононное взаимодействие, так и вклад температурного расширения постоянной решетки [11]:

$$E(T) = E(0) - \alpha \left(W_1 \cdot Q_1 \cdot (\exp(Q_1/T) - 1)^{-1} + W_2 Q_2 (\exp(Q_2/T) - 1)^{-1} \right). \quad (2)$$

Здесь $E_g(0)$ — ширина запрещенной зоны объемного кристалла при 0 К, $\alpha = dE_g/dT$ — коэффициент изменения ширины запрещенной зоны с температурой, W_1, W_2 — нормированные весовые функции ($W_1 + W_2 = 1$), $Q_{1,2} = \hbar\omega/k$ — фононные температуры. Параметр Q_1 соответствует низкой температуре или акустическим колебаниям, а параметр Q_2 — высокой температуре или оптическим фононам.

Параметры, полученные при аппроксимации экспериментальной температурной зависимости положения максимума ФЛ нанокластеров расчетной зависимостью в рамках двухосцилляторной модели

Тип обработки / параметр	$\alpha, 10^{-4}$ эВ/К	W_1	Q_1, K	Q_2, K
Объемный CdS*	4	0.3	50	460
Вакуум	3.5	0.08	100	460
Аммиак	1.3	1	96	460

Примечание. * по данным работы [12].

Кривые 4, 5 на рис. 4 показывают аппроксимацию экспериментальных данных для структур после отжига в вакууме и в аммиаке формулой модели двух осцилляторов (2). Видно, что данная формула достаточно хорошо описывает экспериментальные зависимости положения максимума ФЛ нанокластеров. В результате аппроксимации были получены следующие значения параметров формулы (2), приведенные в таблице.

Из таблицы видно, что значение параметра Q_1 , в обоих случаях примерно равное 100 К, вдвое больше соответствующего значения для объемного CdS. Данное значение соответствует фононам с энергией $kQ_1 = 8$ мэВ, равной максимальному значению энергии продольных акустических фононов в кристалле CdS ($\hbar\omega_{LA} = 8$ мэВ). Увеличение значения параметра W_1 до 1 в случае обработки в аммиаке соответствует увеличению вклада акустических фононов в электрон-фононное взаимодействие. Следовательно, отличие температурных зависимостей в этом случае можно объяснить предположением об увеличении вклада акустических колебаний в электрон-фононное взаимодействие. С другой стороны, значение W_1 для образца после обработки в вакууме, наоборот, уменьшается по сравнению со значением для объемного CdS-кристалла, что не соответствует данному предположению. Далее, из сравнения данных значения α для нанокластеров после различных типов обработки видно, что значение dE_g/dT для структур после обработки в аммиаке сильнее отличается от значения для объемного CdS. В то же время отличие температурной зависимости нанокластеров от таковой для объемного материала должно происходить при размерах нанокластеров, меньших боровского радиуса экситона. В нашем случае размеры нанокластеров после отжига в атмосфере аммиака (5–15 нм в высоту и около 100 нм в плоскости) существенно превышают боровский радиус экситона в CdS. Действительно, исходя из больших размеров частиц CdS, после обработки в аммиаке должно было бы наблюдаться обратное — более близкую зависимость к объемному CdS должны были демонстрировать нанокластеры после отжига в аммиаке. Таким образом, различие в температурных зависимостях ФЛ нанокластеров и объемного CdS нельзя объяснить увеличением вклада акустических фононов в электрон-фононное взаимодействие. Также затруднительно в рамках электрон-фононного приближения объяснить разли-

чие между температурными зависимостями нанокластеров при различных типах обработки.

Отличие температурной зависимости положения максимума ФЛ нанокластеров от зависимости ширины запрещенной зоны объемного кристалла CdS может быть связано с транспортом носителей заряда между нанокластерами различного размера [13]. С повышением температуры происходит перераспределение неравновесных носителей заряда между нанокластерами: носители заряда переходят из крупных нанокластеров в более мелкие. В нанокластерах с меньшими размерами энергия оптических переходов больше вследствие большей степени локализации волновых функций носителей заряда. Следует ожидать, что при низких температурах транспорт носителей между нанокластерами будет подавлен вследствие уменьшения вероятности выброса носителей заряда из нанокластеров при уменьшении температуры [14]. Действительно, на рис. 4 видно, что отклонение температурных зависимостей нанокластеров от зависимости объемного материала происходит при температурах выше 50 К. Далее очевидно, что транспорт носителей будет более эффективным при отсутствии поверхностных состояний нанокластеров, так как при переходе между нанокластерами носители заряда не будут захватываться на поверхностные ловушки. Поэтому в нанокластерах, пассивированных в аммиаке, наблюдается наиболее существенное отличие температурной зависимости положения максимума ФЛ от температурной зависимости ширины запрещенной зоны объемного CdS.

Пассивация поверхностных состояний позволяет также объяснить увеличение интенсивности полос ФЛ при 2.7 и 2.9 эВ, отнесенной к межзонным переходам в нанокластерах, и уменьшение интенсивности низкоэнергетической полосы ФЛ, связанной с поверхностными состояниями нанокластеров, наблюдаемое во всем температурном диапазоне.

Для описания температурной зависимости интегральной интенсивности ФЛ нанокластеров ранее нами была предложена модель рекомбинации неравновесных носителей заряда с участием ловушек для электронов и дырок. В этой модели учитывался захват и термический выброс электронов с уровня размерного квантования на уровень ловушек для электронов. В данной работе мы дополнительно предполагаем, что ловушки для электронов, а также центры безызлучательной рекомбинации относятся к поверхностным состояниям. На рис. 6 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 было предположено, что высокоэнергетическая полоса ФЛ нанокластеров обусловлена рекомбинацией между электронами и дырками, расположенными на соответствующих уровнях

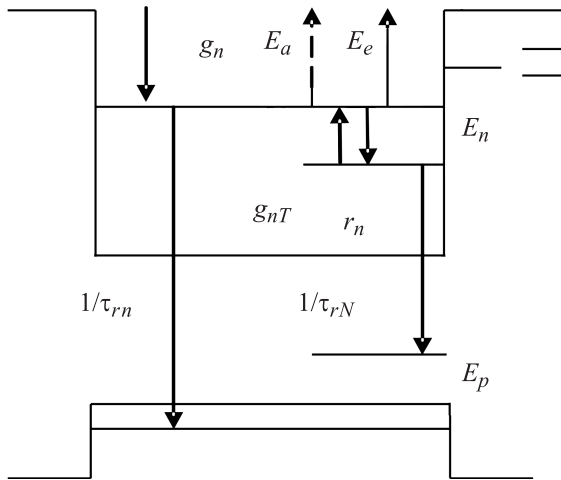


Рис. 6. Энергетическая диаграмма нанокластера CdS в матрице пленки Ленгмюра–Блоджетт.

размерного квантования, а низкоэнергетическая полоса ФЛ связана с излучательной рекомбинацией электронов, захваченных на уровни электронных ловушек, с дырками, расположенными на уровнях ловушек для дырок. В результате рассмотрения уравнений, описывающих концентрации носителей заряда в нанокластерах, было получено выражение для температурной зависимости интегральной интенсивности ФЛ нанокластеров:

$$I = g \left(\frac{\alpha}{\tau_{rN} \beta \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) + 1} + \frac{1}{\tau_{rn}} + \frac{1}{\tau_a} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) + \frac{1}{\tau_e} \exp\left(-\frac{E_e}{kT}\right) \right)^{-1}. \quad (3)$$

Здесь $\alpha, \beta, \tau_{rN}, \tau_{rn}, \tau_a, \tau_e$ — некоторые константы, E_n, E_{act}, E_{esc} — глубина ловушек и энергии активации безызлучательных процессов соответственно.

На рис. 5 показана аппроксимация температурной зависимости интегральной интенсивности ФЛ зависимостью, описываемой выражением (3). В результате аппроксимации была проведена оценка значений параметров E_n, E_{act}, E_{esc} , усредненных по ансамблю нанокластеров CdS. Для нанокластеров после обработки в вакууме (аммиаке) были получены очень близкие значения: $E_{act} = (4 \pm 0.5)/(4 \pm 0.5)$ мэВ, $E_{esc} = (100 \pm 10)/(100 \pm 10)$ мэВ и $E_n = (120 \pm 10)/(130 \pm 10)$ мэВ. Значение 4 мэВ для энергии активации безызлучательной рекомбинации в нанокластерах CdS, скорее всего, соответствует энергии, необходимой для термического захвата электронов на центры безызлучательной рекомбинации на поверхности нанокластеров или на границе раздела нанокластер–матрица. В литературе встречается значение 15 мэВ для энергии активации безызлучательной рекомбинации, связанной с захватом на поверхностные состояния нанокристаллов CdSe,

полученных коллоидным методом [15]. Безызлучательная рекомбинация с энергией активации около 100 мэВ в структурах с квантовыми точками в работе [16] объяснялась термическим выбросом носителей из квантовых точек на состояния в матрице. Значение энергии активации около 100 мэВ также может соответствовать энергии активации безызлучательного процесса с участием центров безызлучательной рекомбинации. Эти центры могут быть расположены как на поверхности нанокластеров, так и на границе раздела нанокристалл–матрица или в оставшейся матрице пленки ЛБ. Полученное при оценке значение глубины ловушек для электронов $E_n = 120$ мэВ согласуется с оценкой распределения глубины ловушек для нанокристаллов CdS, составляющей от единиц до сотен мэВ [17]. Полученное значение значительно меньше значения 900 мэВ для глубины ловушек, связанных с вакансиями атомов серы в объемном кристалле [18]. В то же время это значение больше значения 23 мэВ, полученного для глубины ловушек, связанных с атомами, замещающими атомы серы, или значения 10 мэВ для ловушек, связанных с атомами внедрения серы [19]. Между тем, скорее всего, ловушки для электронов связаны с поверхностными состояниями нанокластеров, такими как оборванные связи кадмия на поверхности либо атомы, замещающие атомы кадмия. Глубина этих ловушек может варьироваться в широких пределах.

Также в результате аппроксимации данных интегральной зависимости интенсивности ФЛ была получена оценка изменения плотности ловушек для электронов и центров безызлучательной рекомбинации при различных обработках частиц. Из оценки следует, что плотности центров безызлучательной рекомбинации увеличиваются при обработке в атмосфере аммиака, в то же время такие параметры, как глубина ловушек и энергия активации безызлучательных процессов, практически не изменяются. Это крайне неожиданно, так как сам факт увеличения интенсивности ФЛ обычно связывается с уменьшением концентрации центров безызлучательной рекомбинации. Данное противоречие можно объяснить, если принять во внимание, что из-за уменьшения плотности ловушек при пассивации увеличивается длина пробега носителей заряда по нанокристаллам и, следовательно, увеличивается вероятность захвата в нанокристаллы с центрами безызлучательной рекомбинации.

Следует отметить, что применяемая модель рекомбинации в нанокластерах после различной обработки не учитывает значения времени жизни носителей заряда на ловушках, которое считается постоянной величиной. Данное время может принимать различные значения в случае обработки нанокластеров в вакууме и в атмосфере аммиака. Для проверки этого предположения в следующей работе нами будет исследована кинетика фотолуминесценции нанокластеров до и после обработки в атмосфере аммиака.

5. Заключение

Исследованы оптические свойства нанокластеров CdS, сформированных в матрице пленки Ленгмюра–Блоджетт и отожженных в атмосфере аммиака. Обнаружено, что интенсивность ФЛ нанокластеров увеличивается, а интенсивность ФЛ, связанная с рекомбинацией через уровни поверхностных состояний, уменьшается после обработки в аммиаке. Сложная температурная зависимость интенсивности ФЛ нанокластеров объяснена в рамках модели, учитывающей обмен носителями заряда между нанокристаллами и ловушками на его поверхности. Проведена оценка энергии уровней ловушек относительно энергии уровней размерного квантования нанокристаллов и энергии активации безызлучательных процессов. Отличие температурной зависимости положения максимума ФЛ нанокластеров от температурной зависимости ширины запрещенной зоны объемного CdS связано с транспортом носителей заряда в локально связанных нанокластерах различных размеров, роль которого возрастает при уменьшении плотности поверхностных состояний.

Работа выполнена при поддержке программы РАН „Квантовые наноструктуры“.

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] C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi. *J. Amer. Chem. Soc.*, **115**, 8706 (1993).
- [3] C. Landes, M. Braun, C. Burda, M.A. El-Sayed. *Nanoletters*, **1**(11), 667 (2001).
- [4] M. Simurda, P. Nemes, J. Preclikova, F. Trojanek, T. Miyoshi, K. Kasatani, P. Maly. *Thin Sol. Films*, **503**, 64 (2006).
- [5] Е.А. Багаев, К.С. Журавлев, Л.Л. Свешникова, И.А. Бадмаева, С.М. Репинский, М. Voelskow. *ФТП*, **37**, 1358 (2003).
- [6] Е.А. Багаев, К.С. Журавлев, Л.Л. Свешникова. *ФТП*, **40**, 1218 (2006).
- [7] А.Г. Милехин, Л.Л. Свешникова, С.М. Репинский, А.К. Гутаковский, М. Фридрих, Д.Р.Т. Цан. *ФТТ*, **44**, 1884 (2002).
- [8] А.Г. Гутаковский, Л.Д. Покровский, С.М. Репинский, Л.Л. Свешникова. *Журн. структур. химии*, **40**, 589 (1999).
- [9] Y.P. Varshni. *Physica*, **34**, 149 (1967).
- [10] H.Y. Fan. *Phys. Rev. B*, **82**, 900 (1951).
- [11] R. Passler. *Phys. Status Solidi B*, **216**, 975 (1999).
- [12] R. Passler. *J. Appl. Phys.*, **89**, 6235 (2001).
- [13] 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).
- [14] E. Alphandery, R.J. Nicholas, N.J. Mason, S.G. Lyapin, C. Klipstein. *Phys. Rev. B*, **65**, 115 322 (2002).
- [15] L.S. Pedrotti, D.C. Reynolds. *Phys. Rev. B*, **120**, 1664 (1960).
- [16] D. Valerini, A. Creti, M. Lomascolo. *Phys. Rev. B*, **71** 23 5409 (2005).
- [17] A. Hasselbarth, A. Eychmuller, H. Weller. *Chem. Phys. Lett.*, **203** (2–3), 271 (1993).

[18] X.K. Zhao, Y. Yuan, J.H. Fendler. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1248** (1990).

[19] L.S. Pedrotti, D.C. Reynolds. *Phys. Rev. B*, **120**, 1664 (1960).

Редактор Л.В. Беляков

Change of optical properties of CdS nanoclusters formed by Langmuir–Blodgett technique by passivation in the ammonia atmosphere

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

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

Abstract The optical properties of CdS nanoclusters formed in the Langmuir–Blodgett film have been investigated before and after removing of the matrix by thermal annealing of films in the vacuum and in the ammonia atmosphere. In the photoluminescence spectra is observed the bands at 2.9 and 2.7 eV due to the presence of CdS nanoclusters as well 1.9 and 2.1 eV bands corresponding to the photoluminescence from surface states after the samples annealing in the vacuum and the ammonia atmosphere.

It was showed, that the intensity of photoluminescence of the nanoclusters increases and the intensity of photoluminescence concerned with recombination by way of the surface states decreases after an annealing in the ammonia atmosphere. It was established, that the increase of photoluminescence of the nanoclusters and the difference of temperature dependences of the photoluminescence band maximum from that of the energy gap of the bulk CdS were caused by the passivation of the nanoclusters.

The experimental results are explained in the frames of the model of the recombination of non-equilibrium charge carriers in CdS nanoclusters including the exchange of charge carriers between the nanocrystal and the traps on its surface and the recombination of the charge carriers through the level of the surface states.