

УДК 548.526; 538.958; 548.73

## ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ $A_2B_6$ В МАТРИЦЕ СИЛИКАТНОГО СТЕКЛА

В. А. Караванский<sup>1</sup>, В. В. Ушаков, А. Г. Турьянский, И. В. Пиршин, Т. Н. Заварицкая,  
Н. Н. Мельник, А. А. Гипшиус

*Определены технологические условия отжига, обеспечивающие формирование в матрице многокомпонентного силикатного стекла полупроводниковых нанокристаллов  $CdS_xSe_{1-x}$  размером 1.5 – 15 нм. С помощью оптических методов показано, что при увеличении температуры формирующего отжига размер кристаллитов последовательно увеличивается без изменения их кристаллической структуры и состава. Интенсивная люминесценция образцов при температурах 100 – 300 К представляет излучательные переходы с участием дефектов на интерфейсе полупроводниковый кристаллит – силикатная матрица.*

В течение последних лет значительное число публикаций было посвящено определению условий формирования и исследованию свойств полупроводниковых и металлических нанокластеров в аморфных или кристаллических матрицах [1 – 3]. Являясь, по существу, модельными, эти объекты привлекательны в исследованиях фундаментальных аспектов размерного квантования [4], а также перспективны для разнообразных приложений, основанных на инженерии энергетической структуры композитных материалов и их нелинейных оптических свойствах [5]. Дополнительную степень свободы в модификации свойств полупроводниковых нанокристаллов может дать их легирование. Например, уже в ранней работе [6] было обнаружено изменение люминесцентных характеристик центров  $Mn^{2+}$  в нанокристаллах  $ZnS$ .

<sup>1</sup>Центр естественно-научных исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН 119991, Москва, ул. Вавилова, 38.

Данная публикация представляет результаты первого этапа работы, направленной на исследование легированных полупроводниковых нанокристаллов и посвящена обработке технологии получения в матрице многокомпонентного силикатного стекла полупроводниковых нанокристаллов  $A_2B_6$  и их характеризации рентгеновскими и оптическими методами.

Экспериментальные образцы были приготовлены из многокомпонентных силикатных стекол с примесями  $Cd$ ,  $S$  и  $Se$ , представлявших заготовки для коммерческих цветных оптических фильтров типа ОС-12 и ЖС-18. После кратковременного высокотемпературного плавления ингредиентов для формирования в силикатной матрице полупроводниковых кристаллитов  $Cd(SSe)$  проводился отжиг материалов на воздухе в следующих режимах: (а) при  $470^\circ C$  в течение 45 часов, (б)  $500^\circ C$ , 20 час и (с)  $550^\circ C$ , 8 час.

Характеризация полученных образцов была выполнена методами малоуглового рентгеновского рассеяния, комбинационного рассеяния света, оптического поглощения и люминесценции.

Для рентгеновских измерений использовалась модифицированная схема рентгеновского рефлектометра, в которой в квазипараллельный рентгеновский пучок вводилась оптически полированная пластина стекла К8 и, путем поворота в плоскости измерения, ее поверхность устанавливалась параллельно оси прямого пучка. Это обеспечивало формирование резкого ступенчатого края на угловом профиле зондирующего рентгеновского пучка, необходимого для регистрации рассеянного излучения от частиц размером  $> 10$  нм. В качестве источника излучения использовалась острофокусная рентгеновская трубка с  $Cu$  анодом. Монохроматором из пиролитического графита выделялась спектральная линия  $CuK_\alpha$  (0.154 нм). Интенсивность прямого пучка на указанной линии и поперечное сечение пучка в зоне исследования составляли, соответственно,  $\sim 10^6$  квант/с и  $6 \times 0.08$  мм<sup>2</sup>. Угловое разрешение при измерениях в диапазоне  $0.5^\circ - 2.5^\circ$  составляло 1.1 мрад, а в диапазоне  $0.02^\circ - 0.5^\circ - 0.44$  мрад. Время сбора в каждой угловой точке составляло 100 с. Для измерений все исследуемые образцы утончались путем механической полировки до толщины 50 – 70 мкм, что обеспечивало примерно двукратное ослабление первичного рентгеновского пучка в образце.

Спектры комбинационного рассеяния были получены при комнатной температуре на спектрометре Jobin-Yvon U-1000 в режиме исследования микрообразцов в геометрии отражения назад при нормальном падении возбуждающего излучения аргонового лазера ПЛА-120 на длине волны 488 нм.

Оптическое поглощение (пропускание) исследовано на спектрофотометре Specord UV-VIS.

Измерения люминесценции образцов выполнялись при температурах 100 и 300 К. Мощность возбуждения *HeCd* лазера (415.6 нм) на поверхности образцов составляла 3.0 мВт при диаметре пятна 15 мкм (по уровню 0.5 от максимального значения интенсивности в пятне). Спектральный анализ люминесценции в области до 1 мкм проводился дифракционным монохроматором МДР 12 (1200 штр/мм) с обратной линейной дисперсией 2.4 нм/мм, а регистрация осуществлялась охлаждаемым фотоумножителем ФЭУ 83 с синхронным детектированием сигнала. При использованном высоком уровне возбуждения ( $\sim 10^{21}$  квант/см<sup>2</sup> · с) исследованные образцы демонстрировали фотохромизм, выражавшийся, в данном случае, в уменьшении интенсивности их люминесценции под лучом возбуждающего лазера (не менее, чем в 4 – 5 раз за 2 – 3 мин). Поэтому, для определенности, все спектры люминесценции были получены в стационарных условиях после завершения фотохимических процессов. Кроме того, в приведенных далее люминесцентных спектрах учтена спектральная чувствительность экспериментальной установки.

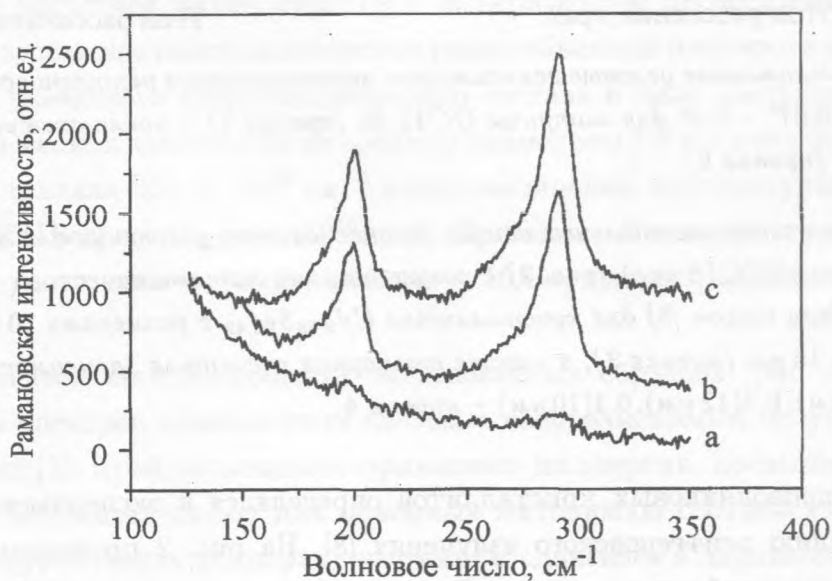


Рис. 1. Спектры рамановского рассеяния серии образцов, приготовленных из материала матрицы ОС12, при различных режимах формирующего отжига: (а) 470°C, 45 часов; (b) 500°C, 20 часов; (с) 550°C, 8 часов.

По данным наблюдения  $CdS$ - и  $CdSe$ -подобных LO мод в спектрах рамановского рассеяния отчетливое формирование в стекле полупроводниковых кристаллитов началось при температуре отжига  $\sim 500^\circ C$  (рис. 1). Согласно “калибровочным” кривым [7], после формирующего отжига кристаллиты имели в матрице ОС 12 состав  $CdS_{0.58}Se_{0.42}$ , а в матрице ЖС 12 –  $CdS_{0.76}Se_{0.24}$ . Из рамановских данных можно было, также, заключить, что увеличение температуры отжига не приводило к изменению стехиометрического состава полупроводниковых кристаллитов в обоих типах использованного стекла.

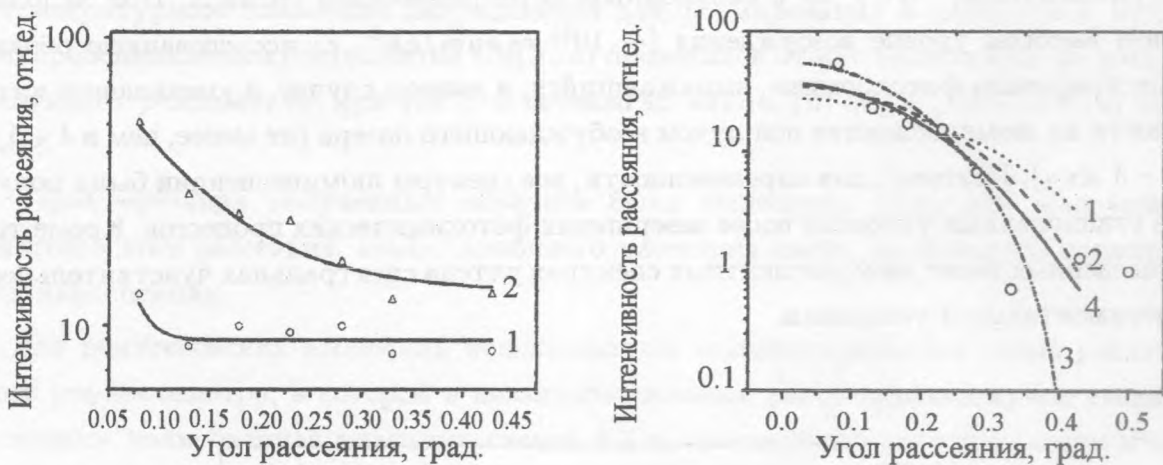


Рис. 2. Экспериментальные угловые зависимости интенсивности рентгеновского рассеяния в диапазоне  $\Psi = 0.07^\circ - 0.5^\circ$  для матрицы ОС12 до (кривая 1) и после отжига при  $550^\circ C$  в течение 8 часов (кривая 2).

Рис. 3. Сравнение экспериментальных данных рентгеновского рассеяния для матрицы ОС12 после отжига при  $550^\circ C$  (8 час) (рис. 2) с результатами математического моделирования рассеяния по модели шаров [8] для кристаллитов  $Cd_{0.58}Se_{0.42}$  с размерами 10 нм (кривая 1), 12 нм (кривая 2), 15 нм (кривая 3), а также суммарная расчетная зависимость с весовыми вкладами 0.6(15 нм), 0.3(12 нм), 0.1(10 нм) – кривая 4.

Размер полупроводниковых кристаллитов определялся в экспериментах по малоугловому рассеянию рентгеновского излучения [8]. На рис. 2 приведены результаты измерения углового профиля рассеяния образцов на основе стекла ОС-12 до и после отжига при  $550^\circ C$  (8 ч) в угловом диапазоне  $0.07^\circ - 0.5^\circ$  с разрешением  $1.1 \text{ мрад}$ . Резкое повышение интенсивности рассеяния в области  $0.07^\circ - 0.3^\circ$  для отожженного образца свидетельствует о формировании центров рассеяния с характерным размером  $\sim 10 \text{ нм}$ .



Для математического моделирования результатов измерений использовалось выражение для амплитуды рассеяния

$$A(S) = NA_e(\rho_m - \rho)T \int_{V_p} e^{-ik(\mathbf{S}, \mathbf{r})} dv,$$

где  $\mathbf{r}$  – радиус-вектор рассеивающего элемента частицы,  $N$  – число частиц в просвечиваемом объеме,  $\rho$  – электронная плотность материала матрицы,  $\rho_m$  – электронная плотность наночастицы,  $k$  – волновое число,  $V_p$  – объем наночастицы,  $A_e$  – амплитуда рассеяния электроном,  $T$  – коэффициент пропускания образца,  $\mathbf{S}$  – вектор рассеяния,  $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_0$ , где  $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_0$  – единичные вектора соответственно в направлении рассеяния и в направлении первичного пучка.

Результаты сравнения расчета интенсивности рассеяния по модели шаров с экспериментом [9] дают разброс значений диаметра частиц в пределах от 10 до 15 нм с преобладающим вкладом кристаллитов размером 15 нм (рис. 3). Дополнительные измерения в более широком угловом интервале показали также, что как в исходных, так и в отожженных образцах присутствовали, кроме того, и мелкие частицы с характерным размером 1.5 нм.

Сравнение расчетной интенсивности с экспериментом проводилось в предположении, что физическая плотность наночастиц равна объемной плотности кристаллического материала указанного стехиометрического состава и дало следующие результаты. Концентрация мелких наночастиц со средним диаметром 1.5 нм в исходном (до отжига) материале составляла  $(2 - 3) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и при увеличении температуры формирующего отжига до  $550^\circ\text{C}$  возрастала до  $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . При высокой температуре отжига появлялись также крупные наночастицы размером  $\sim 10 \text{ нм}$ , концентрация которых достигала  $\sim 10^{11} \text{ см}^{-3}$ .

Спектры оптического поглощения исследованных образцов (рис. 4) имели характерные черты спектров композитных систем с наноразмерными полупроводниковыми кристаллитами [3]. Край поглощения приходился на энергии, превышающие по значению ширины запрещенных зон для объемных материалов соответствующего состава [10], и, по мере увеличения температуры отжига, сдвигался в длинноволновую сторону. Кроме того, на экспериментальных кривых наблюдалась структура, соответствующая, вероятно, электронным переходам между уровнями размерного квантования.

В спектрах люминесценции полупроводниковых нанокристаллитов в широкозонных матрицах обычно представлены как линии переходов между нижними уровнями энергии

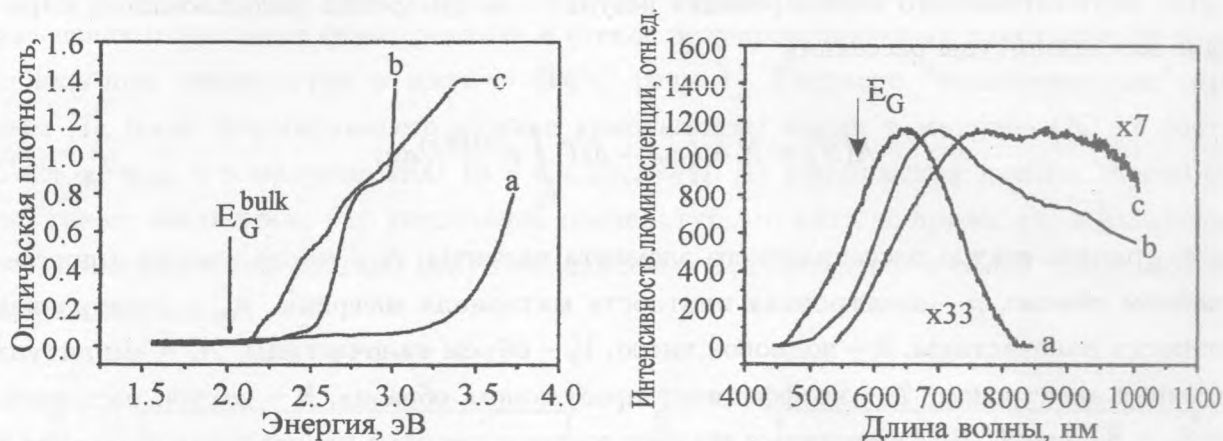


Рис. 4. Оптическое поглощение серии образцов, приготовленных из материала матрицы ОС12 при различных режимах формирующего отжига: (а) 470°С, 45 часов; (б) 500°С, 20 часов; (с) 550°С, 8 часов (указана ширина запрещенной зоны объемного материала соответствующего состава  $E_G^{bulk}$ ).

Рис. 5. Нормализованные спектры фотолюминесценции ( $T = 100$  К) серии образцов, приготовленных из материала матрицы ОС12 при различных режимах формирующего отжига: (а) 470°С, 45 часов; (б) 500°С, 20 часов; (с) 550°С, 8 часов.

размерного квантования свободных носителей (экситонов), так и широкие длинноволновые полосы, связанные, по существующим представлениям, с излучением дефектов на их поверхности [3]. После проведения формирующего отжига экспериментальные образцы интенсивно люминесцировали при температурах 100 – 300 К. На рис. 5 представлены спектры образцов на основе матрицы ОС 12 при 100 К. Коротковолновый край широких полос с максимумами при 650 – 750 нм находился при энергиях, превышавших значения ширин запрещенных зон объемного материала соответствующего состава [10]. Видно, что при увеличении температуры формирующего отжига полосы сдвигались в длинноволновую сторону так, что величины этого сдвига примерно соответствовали сдвигу края полосы поглощения. При увеличении температуры измерений со 100 до 300 К интенсивность излучения изменялась незначительно, а “красный” сдвиг полос составлял 30 – 50 мэВ. Анализ спектрального положения и формы полос люминесценции исследованных образцов, а также имеющиеся литературные данные [3, 11] указывают на их принадлежность к излучательным переходам с участием дефектов на интерфейсе полупроводниковый кристаллит – силикатная матрица. С образованием безызлучательных дефектов на интерфейсе кристаллитов в результате фотохимических процессов, инду-

цированных высоким уровнем возбуждения, связан и уже упоминавшийся фотохромизм исследованных образцов.

Итак, в работе определены технологические условия, обеспечивающие формирование в матрице многокомпонентного силикатного стекла полупроводниковых нанокристаллов  $CdS_xSe_{1-x}$ . По данным малоуглового рентгеновского рассеяния после формирующего отжига при  $550^\circ C$  в течение 8 часов в образцах присутствовали относительно крупные полупроводниковые нанокластеры с преобладающим размером 15 нм, а также мелкие частицы с размером 1.5 нм. С помощью оптических методов показано, что при увеличении температуры формирующего отжига размер кристаллитов увеличивался без изменения их кристаллической структуры и состава. Интенсивная люминесценция образцов при температурах 100 – 300 К представляет излучательные переходы с участием дефектов на интерфейсе полупроводниковый кристаллит – силикатная матрица.

Работа выполнена по проекту РФФИ 03-02-16976.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Wang Y. and Herron N. J. Phys. Chem., **95**, 525 (1991).
- [2] Meldrum A., Boatner L. A., White C. W., and Ewing R. C. Mat. Res. Innovat., **3**, 190 (2000).
- [3] Woggon U. Optical properties of semiconductor quantum dots. In "Springer Tracks in Modern Physics", **136**, (Springer, Berlin, 1997).
- [4] Эфрос Ал. Л., Эфрос А. Л. ФТП, **16**(7), 1209 (1982).
- [5] Jain R. K. and Lind R. C. J. Opt. Soc. Am., **73**, 647 (1983).
- [6] Bhargava R. N., Gallagher D., Hong X., and Nurmikko A. Phys. Rev. Lett., **72**, 416 (1994).
- [7] Tu A. and Persans P. D. Appl. Phys. Lett., **58**, 1506 (1991).
- [8] Иверонова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М., изд. МГУ, 1978.
- [9] Свергун С. И., Фейгин Е. Ф. Малоугловое рентгеновское и нейтронное рассеяние. М., Наука, 1986.
- [10] Langer D. V., Park Y. S., and Eu Wema R. N. Phys. Rev., **152**, 788 (1966).
- [11] Roussignol P., Ricard D., Lukasik J., and Flytzanis C. Opt. Soc. Am., **B4**, 5 (1987).

Поступила в редакцию 27 января 2005 г.