

<sup>1</sup> Научно-исследовательский институт физики при Одесском национальном университете им. И. И. Мечникова<sup>2</sup> Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова

## ОПТИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Получены нанокристаллы сульфида кадмия, внедренные в матрицу из органического материала, изучены их спектры поглощения и люминесценции, выполнена оценка их спектральных и полупроводниковых характеристик (ширина запрещенной зоны, сдвиг края поглощения, радиус наночастиц, количество атомов в нанокристалле). Установлено, что исследованные структуры характеризуются квантовыми размерными эффектами.

Исследования квазиульмерных полупроводниковых структур, а именно, полупроводниковых нанокристаллов, выращенных в прозрачных диэлектрических средах, актуальны, как с точки зрения изучения эффектов размерного квантования носителей в нанокристаллах, так и с точки зрения практического применения структур в приборах квантовой электроники.

Объектом представленных в работе исследований являются наночастицы сульфида кадмия, вкрапленные в органическое соединение, способное предотвращать коагуляцию частиц.

Синтез нанокристаллов сульфида кадмия осуществлялся в результате химической реакции солей кадмия и сульфида натрия, протекающей в растворе желатины, которая является стабилизатором. При сливании растворов в соответствии с реакцией получены нанокристаллы CdS, размеры которых зависели от концентрации водного раствора желатины [1]. После высушивания раствора получался оптически прозрачный композиционный материал, пригодный для исследования оптических и люминесцентных свойств.

В работе [2] было показано, что для монокристаллов малого размера, порядка борковского радиуса ( $r \cong a_B$ ), энергетический спектр кристалла представляет собой совокупность двух разрешенных зон с квадратичным законом дисперсии такого же типа, как и для монокристалла, разделенных зоной запрещенных энергий. Однако компоненты волнового вектора  $k_i$  определяются соотношением

$$k_i = \varphi_{l,n}/r,$$

где  $\varphi_{l,n}$  — корни функции Бесселя,  $r$  — радиус кристалла. Так как  $\varphi_{l,n}$  принимает ряд дискретных значений, то  $k_i$ , а следовательно и энергия электронов и дырок, квантована и определяется выражением

$$E_{l,n}^{e(h)} = \frac{\hbar^2 \varphi_{l,n}^2}{2m^{e(h)} r^2}, \quad (1)$$

где  $l$  — орбитальное квантовое число,  $n$  — порядковый номер корня функции Бесселя.

Если отсутствует дисперсия радиусов нанокристаллов, то их энергетический спектр будет

состоять из набора энергетических уровней для электронов и дырок. Дисперсия нанокристаллов по радиусу приводит к образованию зоны уровней. При этом плотность состояний для определенных значений  $l$  и  $n$  пропорциональна производению концентрации нанокристаллов, формирующих уровень  $E_{l,n}^e$  ( $E_{l,n}^h$ ), на число состояний в энергетическом интервале  $\Delta E_{l,n}^e$  ( $E_{l,n}^e$ ).

Экспериментально измеряется спектр поглощения, в формировании которого принимают участие всевозможные переходы. Эффективная ширина запрещенной зоны увеличивается на величину энергии размерного квантования электрона и дырок.

В нашем случае энергия размерного квантования электронов и дырок определяется выражением

$$E^{e(h)} = E^e + E^h = E_g^{\text{эф}} - E_g,$$

где величина  $E_g^{\text{эф}}$  — эффективная ширина запрещенной зоны, определяемая экспериментально из спектров поглощения нанокристаллов CdS, а  $E_g$  — ширина запрещенной зоны монокристалла CdS.

Как видно из рис. 1, спектр поглощения объемного монокристалла сульфида кадмия, из-

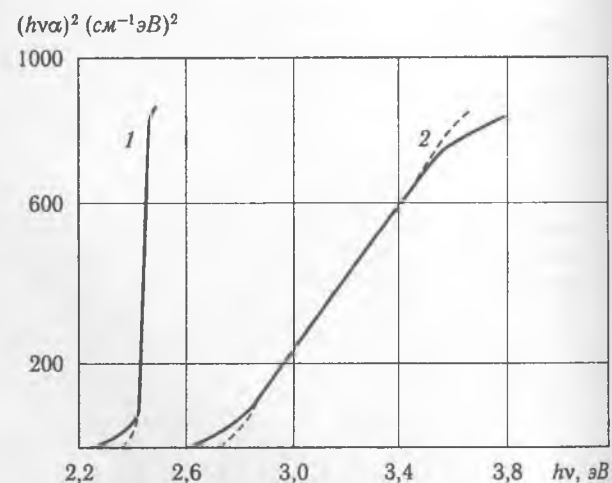


Рис. 1. Спектры поглощения монокристалла CdS (1) и нанокристаллов CdS в желатиновой матрице (2), измеренные при 300 К

меренный при 300 К, типичен для данного материала (кривая 1). Точка пересечения прямолинейного участка кривой с осью абсцисс соответствует значению  $E_g$ , равному 2,4 эВ, что хорошо согласуется с литературными данными [3].

В спектре поглощения образцов, содержащих наночастицы CdS (кривая 2), край поглощения смещен в коротковолновую область по сравнению с краем полосы объемного монокристалла сульфида кадмия. При этом эффективная ширина запрещенной зоны составляет 2,74 эВ. Этот факт свидетельствует о том, что инкорпорированным в матрицу частицам CdS присущи квантово-размерные эффекты. Как показал эксперимент, величина смещения края полосы зависит от природы стабилизатора и его концентрации [1].

Поскольку  $E^{e(h)} = f(r)$ , то можно рассчитать средний радиус наночастиц из выражения (1). Для CdS  $m^{e,h}$  — эффективные массы, соответственно, электрона и дырки, равные 0,205 и 0,7 [3]. Значение корня функции Бесселя  $\varphi_{0,1} = 3,142$ . Проведенные расчеты позволили установить величину суммы энергий размерного квантования электронов и дырок, равной 0,275 эВ, что соответствует среднему радиусу наночастицы 2,93 нм. Определив  $r$ , можно вычислить количество атомов в нанокристалле. По данным рентгеноструктурного анализа нанокристаллы  $A_2B_6$ , радиус которых не превышает 3 нм, имеют гексагональную структуру [4]. Объем элементарной ячейки кристаллов гексагональной сингонии равен

$$V_{\text{яч}} = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2},$$

где  $a$  и  $c$  — постоянные решетки, равные для CdS 0,41 и 0,67, соответственно. Количество молекул в нанокристалле радиуса  $r$  вычисляется из соотношения

$$N_{\text{м}} = \frac{8\pi r^3}{3\sqrt{3}a^2c},$$

где  $V$  — объем нанокристалла среднего радиуса. Количество атомов в монокристалле в два раза больше, т. е.  $N_{\text{а}} = 2N_{\text{м}}$  и в нашем случае равно 2160.

На рис. 2. приведен спектр фотолюминесценции монокристалла CdS (кривая 1) и нанокристаллов (кривая 2), измеренные при комнатной температуре. Полоса люминесценции монокристаллического образца локализована у  $\lambda_{\text{макс}} = 0,73$  мкм и согласно данным [3], обусловлена собственными дефектами, в состав которых входит вакансия кадмия. Люминесценция нанокристаллов сульфида кадмия локализована в более коротковолновой области с  $\lambda_{\text{макс}} = 0,63$  мкм. Эк-

периментально установлено, что изменение в процессе роста нанокристаллов CdS состава реагирующих компонентов в сторону избытка серы приводит к увеличению интенсивности свечения с  $\lambda_{\text{макс}} = 0,63$  мкм. Это свидетельствует об одинаковой природе полос, регистрируемых в монокристалле и в нанокристалле. Наблюдаемый сдвиг максимума полосы в сторону меньших длин волн связан, по-видимому, с увеличением эффективной ширины запрещенной зоны при переходе от монокристалла к нанокристаллам.

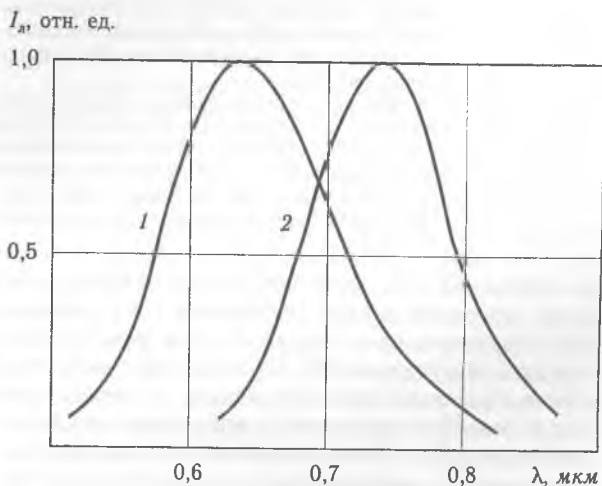


Рис. 2. Спектральное распределение фотолюминесценции монокристалла CdS (1) и нанокристаллов CdS в желатиновой матрице (2), измеренные при 300 К

Таким образом, проведенные исследования показали, что используемая технология позволяет получать структуры, проявляющие квантово-размерные эффекты, экспериментально обнаруживаемые по смещению края поглощения и максимума полосы люминесценции в область больших энергий.

Авторы выражают благодарность А. А. Рымашевскому за помощь в проведении эксперимента.

#### Литература

1. Воронцова М. М., Скобеева В. М., Орловская Н. А. // Тезисы докладов XIX конференции стран СНГ Дисперсные системы. — Одесса, 2000. — С. 39.
2. Эфрос Ал. Л., Эфрос А. Л. Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре // Физика и техн. полупроводников. — 1982. — Т. 16, № 7. — С. 1209—1214.
3. Гавриленко В. И. и др. Оптические свойства полупроводников: Справочник. — К.: Наук. думка, 1987. — 605 с.
4. Borelli N. F., Hall D. W., Holland H. J. // J. Appl. Phys. — 1987. — V. 61, № 12. — P. 5399—5409.