

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭКСИТОНОВ В КВАНТОВЫХ НИТЯХ ПОЛУПРОВОДНИК (CdS) – ДИЭЛЕКТРИК

С.А.Гаврилов*, В.В.Гусев¹⁾, В.С.Днепровский, Е.А.Жуков, Е.А.Муляров⁺,
А.Н.Сырников, И.В.Яминский

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова
119899 Москва, Россия

* Московский институт электронной техники (Технический университет)
103498 Москва, Россия

⁺ Институт общей физики РАН
117942 Москва, Россия

Поступила в редакцию 17 июня 1999 г.

Особенности спектров люминесценции полупроводниковых нанокристаллов CdS, кристаллизованных в полых каналах диэлектрического шаблона, объяснены экситонными переходами в квантовых нитях полупроводник – диэлектрик. Энергии экситонных переходов согласуются с рассчитанными при учете как размерного квантования, так и “диэлектрического усиления экситонов” – значительного увеличения притяжения между электроном и дыркой из-за различия диэлектрических проницаемостей полупроводника и диэлектрика. Рассчитанные теоретически энергии связи экситонов в квантовых нитях CdS диаметром 10 нм достигают 170 мэВ. Показано, что энергия экситонного перехода постоянна в широком диапазоне значений диаметра нити.

PACS: 71.35.+z

В полупроводниковых квантовых нитях (КН) — наноструктурах, в которых свободное движение носителей возможно только в одном направлении, — усиливается кулоновское притяжение между электронами и дырками и в спектрах поглощения и люминесценции доминируют экситонные переходы [1, 2]. При этом для КН с полупроводниковыми барьерами энергия связи экситона возрастает по сравнению с соответствующим объемным полупроводником (до 20–30 мэВ в структурах GaAs/GaAlAs [3, 4]). Энергия связи и силы осцилляторов экситонного перехода могут быть значительно увеличены, если заменить полупроводниковые барьеры диэлектрическими со значительно меньшими, чем у полупроводника, значениями диэлектрической проницаемости [5–7].

Для КН полупроводник – диэлектрик эффект диэлектрического усиления экситонов, предсказанный в [8], можно объяснить тем обстоятельством, что хотя оба заряда (электрон и дырка) находятся в полупроводниковой нити, кулоновская энергия взаимодействия сосредотачивается в диэлектрике из-за значительной разницы диэлектрических констант (силовые линии электрического поля, соединяющие электрон и дырку, частично или, для тонких нитей, в основном проходят через диэлектрик). Подбирая полупроводники и диэлектрики с разными диэлектрическими постоянными, можно в широких пределах изменять энергию связи и силы осцилляторов экситонов в КН полупроводник – диэлектрик – осуществлять “инженерию кулоновского взаимодействия” [7].

¹⁾ e-mail: vlad@krfpt.ilc.msu.su

В настоящей работе приводятся результаты измерения спектров люминесценции наноструктур CdS, кристаллизованных в полых каналах диаметром 10–12 нм диэлектрического прозрачного шаблона, при их возбуждении поляризованным светом. Резкий рост интенсивности люминесценции при возбуждении образцов светом, поляризованным вдоль оси каналов, по сравнению со светом, поляризованным перпендикулярно оси, позволил сделать вывод о преимущественной кристаллизации наноструктур в виде КН. В рамках теоретической модели, учитывающей как размерное квантование электронов и дырок, так и диэлектрическое усиление экситонов, рассчитываются экситонные параметры: энергии связи, волновые функции, энергии экситонных переходов.

Для получения полупроводниковых нанокристаллов использовался метод кристаллизации полупроводника в диэлектрическом шаблоне [9], приготовленном при анодном окислении алюминиевой подложки. Окисление предварительно электрополированной подложки осуществлялось при постоянном токе 1 mA/cm^2 в 10% растворе серной кислоты при комнатной температуре. В полученных порах диаметром около 10 нм (рис.1) и длиной несколько мкм формировался CdS методом катодного электроосаждения в водном растворе $0.1 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 0.1 M CdSO_4 при постоянной плотности тока 1 mA/cm^2 в течение 300 с при комнатной температуре. Для кристаллизации²⁾ осажденного в порах (полых каналах матрицы) CdS образцы отжигались в вакууме в течение одного часа при температуре 300°C .

Спектры люминесценции образцов, содержащих нанокристаллы CdS, полученные при различной поляризации возбуждающего излучения, приведены на рис.2. Для сравнения на этом же рисунке представлены спектр люминесценции объемного CdS (монокристалла, выращенного из газовой фазы) и диэлектрической матрицы. Сопоставление спектров позволяет нам сделать вывод о том, что полоса люминесценции с максимумом 2.54 эВ и полушириной около 150 мэВ обусловлена нанокристаллами CdS. Ее можно связать либо с нижним электронно-дырочным переходом в квантовых точках (КТ), либо с экситонными переходами в КН, либо с переходами в наноструктурах обоих типов. Если предположить, что наноструктуры представляют из себя КТ, то, используя результаты расчетов [10] для зависимости энергии нижнего электронно-дырочного перехода от радиуса КТ CdS, размеры которой сопоставимы с боровским радиусом в объемном полупроводнике, можно определить средний радиус (R) наноструктур. Энергия максимума полосы люминесценции соответствует нижнему электронно-дырочному переходу в КТ с $R \approx 6 \text{ нм}$. При учете усиления электронно-дырочного взаимодействия, обусловленного диэлектрическим окружением КТ [11], энергия перехода существенно уменьшается, и оцениваемый радиус равен 3–4 нм. Эти оценки согласуются с измеренным поперечным размером каналов шаблона, в которых кристаллизован CdS. Однако следует отметить, что хорошо выраженная полоса люминесценции нанокристаллов CdS возникает только в том случае, когда в возбуждающем излучении имеется компонента поля, параллельная оси каналов. Это обстоятельство позволяет предположить, что наноструктуры кристаллизуются в полых каналах шаблона преимущественно в виде нитей, а не квантовых точек. Внутри тонких (нанометровых размеров) параллельных нитей,

²⁾ Формирование нанокристаллов CdS подтверждено результатами измерений фононных спектров исследуемых структур методом ИК фурье-спектроскопии, проведенных А.И.Белогороховым и Л.И.Белогороховой.

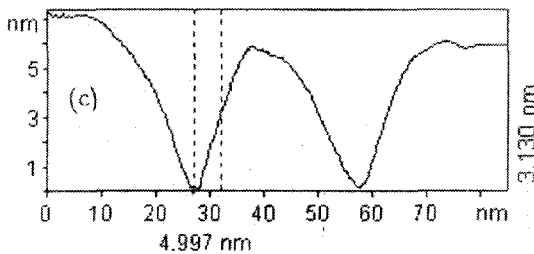
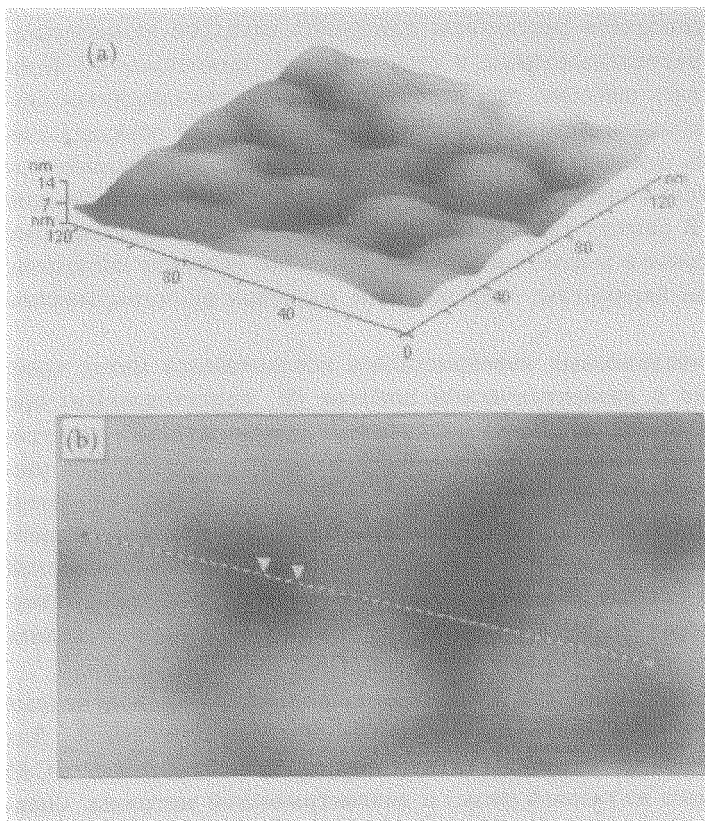


Рис.1. Изображение поверхности шаблона — пористого Al_2O_3 — (a,b), полученное с помощью атомно-силового микроскопа, и профиль сечения поверхности (c) вдоль указанного на фрагменте (b) направления

окруженных диэлектриком, компонента поля возбуждающего излучения, перпендикулярная оси нити, значительно ослабляется вследствие граничных условий, что приводит к уменьшению интенсивности люминесценции и поглощения света с такой поляризацией [12]. Таким образом, мы связываем особенности в спектрах полученных структур с люминесценцией экситонов в КН полупроводник – диэлектрик.

На рис.3 приведены теоретически рассчитанные энергия экситонного перехода в зависимости от радиуса КН, а также перенормированная ширина запрещенной зоны полупроводника и энергия связи экситона. Ширина запрещенной зоны в КН увеличивается по сравнению с объемным полупроводником вследствие эффекта размерного квантования, а также благодаря заметному влиянию потенциалов самодействия [13], приводящих к дополнительному отталкиванию зарядов от границы с диэлектриком. Кулоновский потенциал электронно-дырочного взаимодействия, существенным образом усиленный потенциалами изображений, приводит к большим значениям энергии связи (около 170 мэВ при $R = 5$ нм) и сил осцилляторов экситонов. Сравнивая найденную из эксперимента энергию экситонного перехода 2.54 эВ с теоретически рассчитанными значениями (рис.3, кривая а), находим, что величина радиуса КН

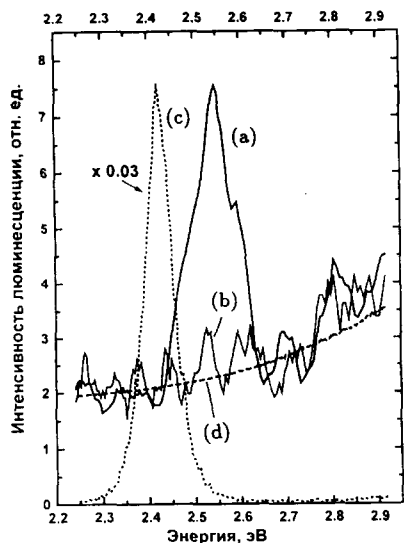


Рис.2. Спектры фотолюминесценции нанокристаллов CdS, кристаллизованных в полых каналах диэлектрической матрицы Al_2O_3 , измеренные при комнатной температуре в поляризации излучения накачки, направленной под углом 45° (a) и 90° (b) к направлению каналов матрицы, а также спектры объемного CdS (c) и пористой матрицы Al_2O_3 с полыми каналами (d)

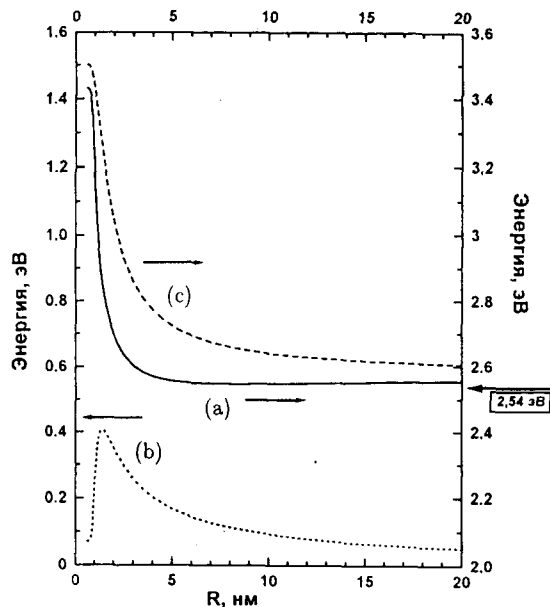


Рис.3. Рассчитанные теоретически энергия экситонного перехода (a), энергия связи экситона (b) и перенормированная ширина запрещенной зоны (c) в зависимости от радиуса R цилиндрической квантовой нити CdS, окруженной диэлектриком Al_2O_3 . Стрелка справа от рисунка указывает на экспериментально измеренную энергию экситонного перехода

может лежать в области $5 \text{ nm} \leq R \leq 15 \text{ nm}$. Как видно из рис.3, в этой области заметные изменения в энергии свободного перехода практически полностью компенсируются изменениями в энергии связи. Это приводит к отсутствию зависимости энергии экситонного перехода от радиуса в широком диапазоне значений R , что в значительной степени подавляет неоднородное уширение полос экситонного поглощения и люминесценции в образцах с большой дисперсией размеров КН. Наблюдаемое в спектрах люминесценции заметное уширение (рис.2, кривая a) мы связываем со структурными неоднородностями, возникающими в процессе роста нанокристаллов CdS, что в первую очередь сказывается на параметрах полупроводника, таких как эффективные массы носителей, ширина запрещенной зоны, от которых сильно зависит рассчитываемая энергия экситонного перехода. В расчетах используются параметры объемного CdS: эффективные массы $m_e = 0.2m_0$, $m_h^\perp = 0.7m_0$ и $m_h^\parallel = 5m_0$, высокочастотная диэлектрическая проницаемость $\epsilon_\infty = 5.32$ и ширина запрещенной зоны при низкой температуре³⁾ $E_g = 2.58 \text{ эВ}$, а также параметры Al_2O_3 : $\epsilon = 1.65$ и $E_g = 3.5 \text{ эВ}$.

³⁾ В КН механизм перенормировки ширины запрещенной зоны за счет электрон-фононного взаимодействия в значительной степени подавлен из-за размерного квантования фононов, что приводит к более слабой зависимости E_g от температуры, чем в объемном полупроводнике.

Таким образом, анализ спектров люминесценции полупроводниковых структур CdS, кристаллизованных в полых каналах диэлектрической матрицы Al_2O_3 , показывает, что нанокристаллы формируются преимущественно в виде КН диаметром около 10 нм. Эффект диэлектрического усиления приводит к большим значениям сил осцилляторов и энергии связи экситонов в таких структурах. Несмотря на сильную зависимость энергии связи экситона от диаметра КН, энергия экситонного перехода практически постоянна в широком диапазоне изменений диаметра, что приводит к существенному сужению линий в спектрах поглощения и фотолюминесценции КН.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 99-02-18327 и 97-02-17600) и программой "Физика твердотельных наноструктур" (гранты 97-1083 и 97-1072).

-
1. R.Zimmermann, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 228 (1995).
 2. S.Glutsch and D.S.Chemla, Phys. Rev. **B53**, 15902 (1996).
 3. W.Weigscheider, L.N.Pfeiffer, M.M.Dignam et al., Phys. Rev. Lett. **71**, 4071 (1993).
 4. T.Someya, H.Akiyama, and H.Sakaki, Phys. Rev. Lett. **76**, 2965 (1996).
 5. Е.А.Муляров, С.Г.Тиходеев, ЖЭТФ **111**, 274 (1997).
 6. В.С.Днепроvский, Е.А.Жуков, Е.А.Муляров, С.Г.Тиходеев, ЖЭТФ **114**, 700 (1998).
 7. L.V.Keldysh, Phys. Stat. Sol. (a) **164**, 3 (1997).
 8. Н.С.Рытова, Докл. АН СССР **163**, 1118 (1965); Л.В.Келдыш, Письма в ЖЭТФ **29**, 716 (1979).
 9. S.Bandyopadhyay, A.E.Miller, and M.Chandrasekhar, Proc. SPIE **2397**, 11 (1995).
 10. S.V.Nair, S.Sinha, and K.C.Rustagi, Phys. Rev. **B35**, 4098 (1987).
 11. T.Takagahara, Phys. Rev. **B47**, 4569 (1993).
 12. N.A.Gippius, S.G.Tikhodeev, J.Rubio et al., Phys. Stat. Sol. (b) **188**, 269 (1995).
 13. E.A.Muljarov, S.G.Tikhodeev, N.A.Gippius, and T.Ishihara, Phys. Rev. **B51**, 14370 (1995).