

ПРИРОДА ЦЕНТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В НАНОКРИСТАЛЛАХ CdS

© 2014 В. Г. Ключев, Фам Тхи Хан Мьен, Ю. С. Бездетко

*Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: vgklyuev@rambler.ru*

Поступила в редакцию 12.11.2013 г.

Аннотация. Предложена модель физической природы центров люминесценции нанокристаллов сульфида кадмия. Нанокристаллы получены по золь-гель технологии и имеют размер 3.2—3.8 нм. Предполагается, что уже при таком размере нанокристаллов образуются четыре вида дефектов решетки, которые ответственны за центры самоактивированной люминесценции для микро- и монокристаллов. При расчете положения краев запрещенной зоны и уровней дефектов использовалась модель эффективной массы. Сравнение результатов разложения спектров люминесценции на четыре составляющих с результатами расчета, использующими модель эффективной массы, показало, что ошибка не превосходит ошибку эксперимента. На основе этого сделан вывод, что центрами самоактивированной люминесценции в нанокристаллах сульфида кадмия являются следующие дефекты решетки: катионные вакансии V_{Cd} , донорно-акцепторные пары $[V_{Cd}—V_S]^0$, межузельные атомы кадмия Cd_i и комплексы дефектов $[V_{Cd}^{2-}—O_S^{2+}]^0$.

Ключевые слова: нанокристалл, сульфид кадмия, центр люминесценции, дефект решетки.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в научно-исследовательских работах большое внимание уделяется изучению физических свойств наноструктур и нанокристаллов. Особый интерес представляет изучение оптических свойств нанокристаллов. По спектрам поглощения можно оценить как размеры нанокристаллов, так и энергии квантовых переходов вблизи края запрещенной зоны. Оказалось, что нанокристаллы имеют довольно высокий квантовый выход люминесценции. Поэтому имеется реальная перспектива использовать такие структуры в качестве излучателей с контролируемой длиной волны, а так же в элементах оптоэлектроники. В связи с имеющимися важными прикладными возможностями при исследовании широкозонных нанокристаллов возникает ряд научных задач:

- Какова физическая природа центров люминесценции?
- Какие собственные дефекты кристаллической решетки создают полосы люминесценции?
- На каком этапе формирования нанокристаллов появляются эти дефекты?
- Какие полосы люминесценции создаются примесными дефектами решетки?

– Что влияет на квантовый выход люминесценции нанокристаллов?

Ответы на эти вопросы будут способствовать пониманию процессов возникновения центров излучательной рекомбинации в нанокристаллах, их физической природы, а так же позволят грамотно управлять спектром люминесценции и ее квантовым выходом для таких структур.

В известной нам литературе мало внимания уделяется вопросам, перечисленным выше. В основном, авторы ограничиваются общими словами о дефектной природе наблюдаемых полос люминесценции.

Целью данной работы является обоснование предложенной физической природы центров люминесценции в нанокристаллах сульфида кадмия.

МОДЕЛЬ ПРИРОДЫ ЦЕНТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

При построении модели нанокристалла, содержащего дефекты кристаллической решетки, являющиеся центрами люминесценции, использовались оптические спектры поглощения и люминесценции нанокристаллов сульфида кадмия, полученных по золь-гель технологии [1].

Для анализа были отобраны спектры поглощения и люминесценции четырех пленочных образцов на стеклянной подложке, обозначенных № 1 — № 4. Образцы представляют собой нанокристаллы сульфида кадмия (НК CdS), синтезированные в желатиновой матрице при разном количестве исходных компонентов. Радиусы НК CdS вычислялись по формуле [1]:

$$R = \sqrt{\frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu(\Delta E_g - \Delta E_{g0})}},$$

где ΔE_{g0} — ширина запрещенной зоны массивного кристалла CdS равная 2.4 эВ [2], ΔE_g — ширина запрещенной зоны НК CdS, \hbar — постоянная Планка, R — радиус частицы CdS, $\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$, $m_e = 0.19 m$

и $m_h = 0.8 m$ — эффективные массы электронов и дырок в CdS [3], m — масса электрона. Ширины запрещенных зон НК CdS определялись по длинноволновому краю спектров поглощения по положению первого «максимума». В табл. 1 приве-

дены значения запрещенных зон и диаметры нанокристаллов.

Таблица 1. Ширины запрещенных зон и диаметры анализируемых НК CdS

Образцы	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
ΔE_g , эВ	3.34	3.28	3.14	3.08
d , нм	3.2	3.4	3.6	3.8

Спектры люминесценции представляют собой широкие полосы в видимой области спектра от 450 нм до 800 нм. Полуширины полос для всех четырех образцов меняются в интервале от 120 нм до 150 нм [4]. Это говорит о том, что полосы не элементарны и состоят из нескольких более узких полос, за которые ответственны разные центры люминесценции.

Для объемного безпримесного монокристалла CdS известны собственные точечные дефекты, соответствующие им уровни в запрещенной зоне и механизмы излучательной рекомбинации на них.

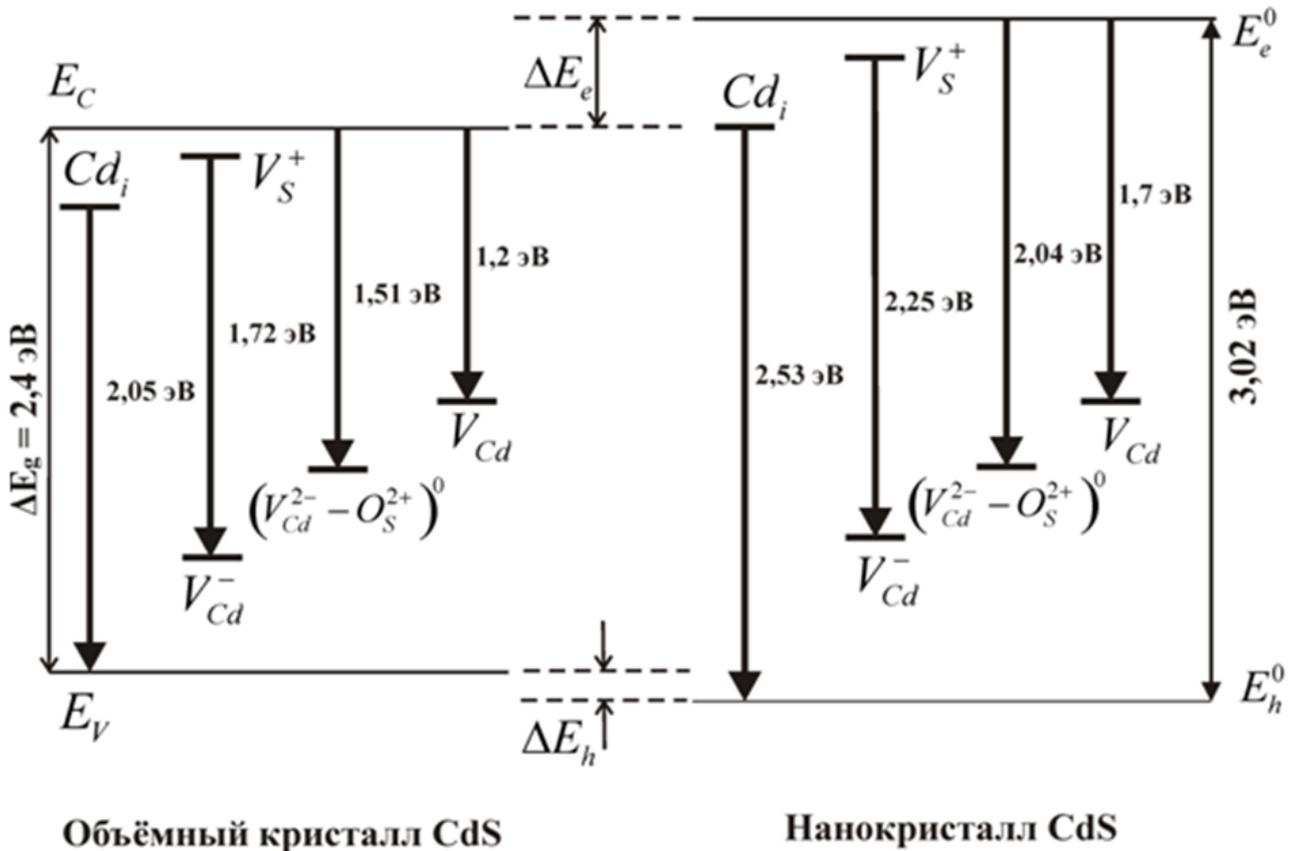


Рис. 1. Диаграмма энергетических уровней дефектов для объемного кристалла (левая часть) и для образца № 1 НК CdS размером 3.2 нм (правая часть)

Так, например, в работе [5] было установлено следующее: инфракрасная полоса с $\lambda_{\max} = 1030$ нм ($h\nu = 1.2$ эВ) обусловлена катионной вакансией V_{Cd} ; центр рекомбинации, отвечающий за красную полосу с $\lambda_{\max} = 730$ нм ($h\nu = 1.51$ эВ), представляет собой донорно-акцепторную пару $[V_{Cd} - V_S]^0$, межузельные атомы кадмия Cd_i играют существенную роль в образовании центров оранжевой люминесценции с $\lambda_{\max} = 605$ нм ($h\nu = 2.05$ эВ). За четвертую полосу с $\lambda_{\max} = 820$ нм ($h\nu = 1.51$ эВ) отвечает комплекс дефектов $[V_{Cd}^{2+} - O_S^{2+}]^0$ [6].

Зонная диаграмма для монокристалла приведена на рис. 1 слева. Дефектами, определяющими собственную люминесценцию, являются вакансии кадмия (одиночные, в комплексе с вакансиями серы или с кислородом на месте серы) и межузельные атомы кадмия.

В данной работе предполагается, что и для нанокристаллов их люминесценцию определяют ана-

логичные дефекты решетки, формирующиеся на начальных стадиях формирования и роста нанокристаллов. Экспериментальные спектры люминесценции для каждого из четырех анализируемых образцов были разложены на четыре составляющие элементарные полосы в соответствии с перечисленными выше известными дефектами, определяющими люминесценцию микро- и монокристаллов сульфида кадмия. Результаты разложения для этих образцов приведены на рис. 2. При разложении полуширина элементарных составляющих выбиралась равной 60 нм, чтобы учесть разброс размеров нанокристаллов из-за немонодисперсности.

На рис. 1 справа приведена зонная диаграмма для образца № 1. На этой диаграмме положение уровней дефектов относительно уровней E_e^0 и E_h^0 получено расчетом. В основу расчета положены следующие предположения. Изменение электронного ΔE_e и дырочного ΔE_h уровней при переходе от

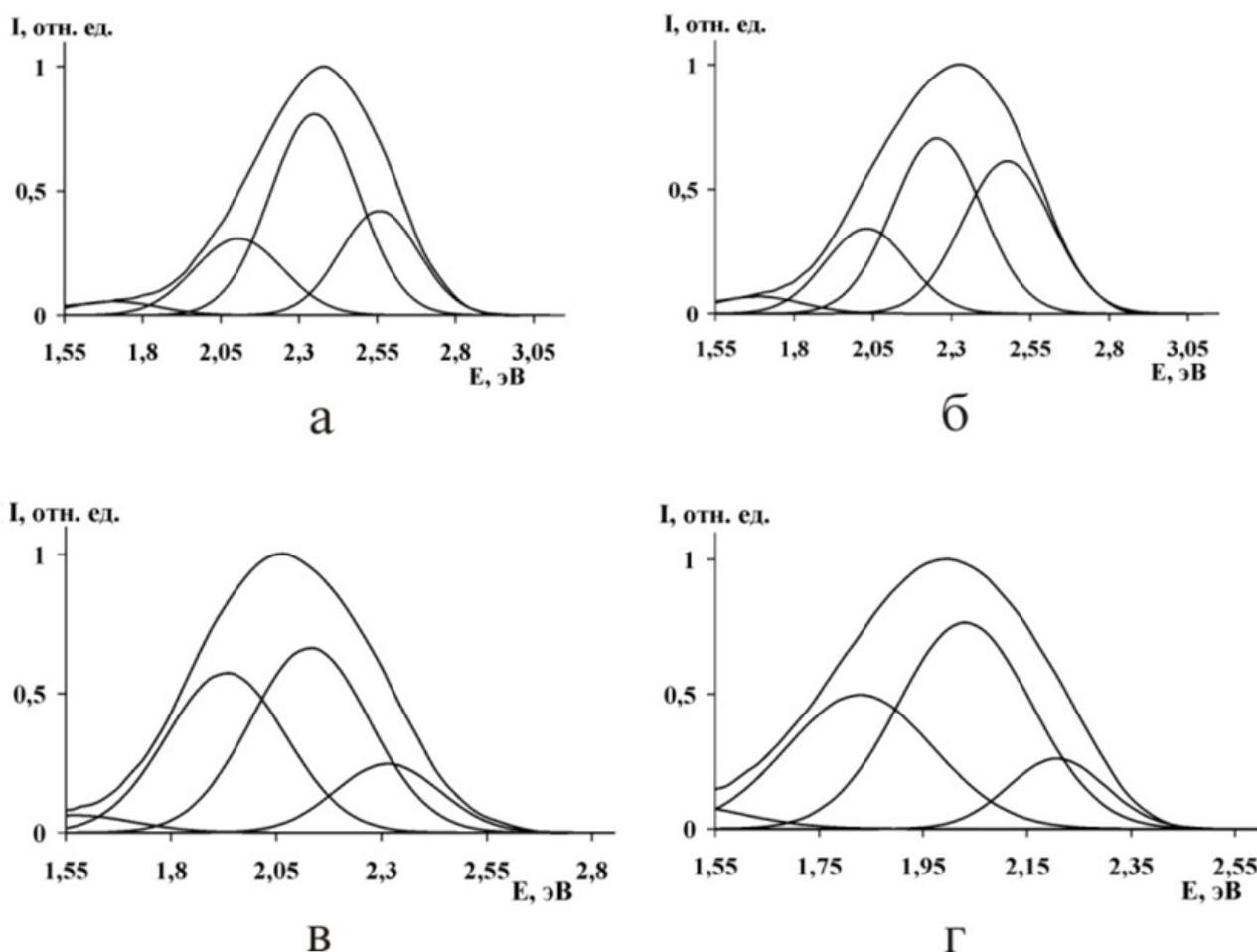


Рис. 2. Разложение спектров люминесценции нанокристаллов CdS на четыре элементарных составляющих: образец № 1 — (а), № 2 — (б), № 3 — (в), № 4 — (г)

моно- к нанокристаллу происходит пропорционально эффективным массам электрона и дырки в CdS [7]. Предполагается, что и уровни в запрещенной зоне сдвигаются от середины зоны согласно такой же пропорциональности.

Результаты расчета энергий квантов в максимумах полос люминесценции для уровней четырех дефектов E_i ($i=1, 2, 3, 4$) для четырех образцов со-

держатся в табл. 2 в столбцах, обозначенных римской цифрой I. Соответствующие энергии, полученные из разложения экспериментальных спектров люминесценции, помещены в столбцы, обозначенные римской цифрой II. В столбцах, обозначенных %, приведена разность между числами столбцов I и II, выраженная в процентах по отношению к числам, стоящим в столбцах I.

Таблица 2. Значения энергии в эВ для максимумов полос люминесценции в НК CdS, полученные по предложенной модели (I), при разложении экспериментальных кривых люминесценции (II) и разность между ними, выраженная в процентах

d нм	E_1			E_2			E_3			E_4		
	I	II	%									
3.2	2.53	2.53	0	2.25	2.34	3.8	2.04	2.09	2.4	1.70	1.71	12.7
3.3	2.49	2.48	0.4	2.21	2.25	1.8	2.00	2.03	1.5	1.66	1.67	13
3.64	2.33	2.3	1.3	2.04	2.14	4.7	1.83	1.93	5.2	1.50	1.57	12
3.7	2.25	2.2	2.2	1.94	2.03	4.4	1.73	1.83	5.5	1.41	1.5	6

Из таблицы следует, что разница между значениями энергии для максимумов полос люминесценции вычисленной и экспериментальной не превосходит 6%. Эта величина сравнима с точностью, даваемой золь-гель технологией по синтезу нанокристаллов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена модель физической природы центров люминесценции нанокристаллов сульфида кадмия. Нанокристаллы получены по золь-гель технологии и имеют размер 3.2—3.8 нм. Предполагается, что уже при таком размере нанокристаллов образуются четыре вида дефектов решетки, которые ответственны за центры самоактивированной люминесценции и для микро- и монокристаллов. При расчете положения краев запрещенной зоны и уровней дефектов использовалась модель эффективной массы. Сравнение результатов разложения спектров люминесценции на четыре составляющих с результатами расчета, использующими модель эффективной массы, показало, что ошибка не превосходит ошибку эксперимента. На

основе этого сделан вывод, что центрами самоактивированной люминесценции в нанокристаллах сульфида кадмия являются следующие дефекты решетки: катионные вакансии V_{Cd} , донорно-акцепторные пары $[V_{Cd} - V_S]^0$, межузельные атомы кадмия Cd_i и комплексы дефектов $[V_{Cd}^{2-} - O_S^{2+}]^0$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фам Тхи Хан Мьен. Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Воронеж: ВГУ, 2011. 133 с.
2. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. М.: Изд-во. иностран. лит-ры, 1962. 558 с.
3. Brus. L.E. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 5566—5571.
4. Фам Тхи Хан Мьен, Ключев В. Г., Нгуен Тхи Ким Чунг // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 4. С. 515—519.
5. Давидюк Г. Е., Кевшин А. Г., Божко В. В. и др. // ФТП. 2009. Т. 43. Вып. 11. С. 1441—1446.
6. Семенов В. Н., Ключев В. Г., Кушнир М. А. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 1993. Т. 59. № 1—2. С. 114—119.
7. Эфрос Ал.Л., Эфрос А. Л. // ФТП. Т. 16. № 7. С. 1209—1214.

Ключев Владимир Григорьевич — д. ф.-м. н., профессор, кафедра оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208780, e-mail: vgklyuev@rambler.ru

Klyuev Vladimir G. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Optics and Spectroscopy Chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208780, e-mail: vgklyuev@rambler.ru

ПРИРОДА ЦЕНТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В НАНОКРИСТАЛЛАХ CdS

Фам Тхи Хан Мьен — к. ф.-м. н., кафедра оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; e-mail: pham-haimien@yahoo.com

Pham Thi Hai Mien — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Optics and Spectroscopy Chair, e-mail: pham-haimien@yahoo.com

Бездетко Ю. С. — аспирант кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: (920) 4655944, e-mail: julfiz@yandex.ru

Bezdetko Yu.S. — postgraduate student of Optics and Spectroscopy Chair, Voronezh State University; tel.: (920) 4655944, e-mail: julfiz@yandex.ru