

PACS numbers: 71.15.Qe, 71.35.-y, 73.20.Mf, 73.21.La, 73.22.Lp, 78.20.Bh, 78.20.Jq

Міжзонне вбирання нанокристалів сульфідів кадмію, синтезованих у розчині желатини

А. П. Шпак, С. І. Покутній, В. М. Уваров, М. С. Покутній

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, ГСП, Київ-142, Україна*

Розвинуто теорію міжзонного вбирання нанокристалів сульфідів кадмію в умовах, коли поляризаційна взаємодія електрона та дірки з поверхнею нанокристала відіграє домінуючу роль. З порівняння теорії та експерименту визначено середні значення радіусів $\bar{a}$ нанокристалів сульфідів кадмію, диспергованих у желатиновій матриці.

A theory of the interband absorption of cadmium-sulphide nanocrystals is developed under conditions when the polarization interaction of an electron and a hole with the surface of a nanocrystal is important. A comparison of the theory with the experiment is used to determine the average radii $\bar{a}$ of cadmium-sulphide nanocrystals dispersed in a jelly matrix.

Развита теория межзонного поглощения нанокристаллов сульфида кадмия в условиях, когда поляризационное взаимодействие электрона и дырки с поверхностью нанокристалла играет существенную роль. Из сравнения теории и эксперимента определены средние значения радиусов $\bar{a}$ нанокристаллов сульфида кадмия, диспергированных в желатиновой матрице.

Ключові слова: міжзонне вбирання, нанокристали, поляризаційна взаємодія, електрон, дірка.

(Отримано 1 грудня 2008 р.)

1. ВСТУП

Останнім часом інтенсивно досліджуються оптичні властивості напівпровідникових квазинульвимірних структур, якими є напівпровідникові нанокристали (НК) сферичної форми з радіусами $a \approx 1\text{--}10$ нм, вирощені в прозорих діелектричних (напівпровідни-

кових) середовищах [1–7]. Та обставина, що розміри a НК є сумірними з де Бройлевою довжиною хвилі електрона (дірки) або (i) з їх Боровими радіусами, призводить до того, що явища просторового розмірного квантування носіїв заряду відіграють домінуючу роль в оптичних [1–10] та електрооптичних [11, 12] процесах у таких наносистемах.

При вивченні оптичних властивостей таких НК виникає необхідність як в оцінці їх радіусів a , так і в установленні залежності їх розмірів від умов та часу зберігання НК. Для НК, що вирощувалися в прозорій діелектричній матриці, задля такої мети використовують методу просвітної електронної мікроскопії з високим розрізненням [1, 2], методи комбінаційного розсіювання [2–4] та малокутового Рентгенового розсіювання [2, 5–7]. Використання вищезазначених метод обмежене такими недоліками, як необхідністю, в деяких випадках, спеціального приготування зразків для вимірювання, неможливістю експресного контролю і т.п. Крім цього, мікроскопічні методи дослідження наносистем дають похибку у визначенні розмірів a НК не менше ніж 2–3 нм. Така похибка спричинена флюктуаціями у структурі матриці, в яку занурено напівпровідникові НК [1–7].

Оптичні методи дозволяють, в основному, визначати середній радіус a НК (за спектрами вбирання) [1–7, 13–16], час життя нерівноважних електронів (за кінетикою згасання смуг люмінесценції) [17], компонентний склад (із спектрів комбінаційного розсіювання світла) [2–4, 18]. Використання оптичних метод обмежується їх недостатньою чутливістю. Для дослідження квазиультивимірних напівпровідникових систем оптичними методами необхідно, щоб виконувалось співвідношення [1–4]:

$$KD \approx 1,$$

де K — коефіцієнт лінійного вбирання світла; D — діаметр НК, який має порядок Борового радіуса екситона в монокристалі, тобто $D \approx a_{ex}$. У зв'язку з цим експериментально, в основному, досліджуються квазиультивимірні структури, що містять велику сукупність НК. При цьому наявність дисперсії розмірів НК дозволяє визначати лише середні значення оптичних параметрів, які можна віднести до НК середнього радіуса $a = \bar{a}$ [1–7, 13–16].

НК сульфіда кадмія були одержані в [17] методом хемічної синтези з використанням в якості стабілізатора водного розчину желатини. Вибір желатини в якості стабілізуючого агента було обумовлено такими факторами. Желатина є нетоксичною речовиною і желатинова емульсія широко застосовується у виготовленні фотоматеріалів [7]. Крім того, необхідно відмітити, що желатина відноситься до полімерів, які містять сильно полярні групи: амідні, амінні, карбоксильні [7]. Ці групи мають комплексоутворювальні властивос-

ті по відношенню до йонів перехідних металів і тому можуть відігравати певну роль у формуванні властивостей поверхні поділу НК–матриця, а також у випромінювальних процесах в НК.

Спектри міжзонного вбирання синтезованих в [17] НК CdS показували квантоворозмірний ефект, який проявлявся в «голубому» зміщенні порога вбирання. При цьому в [17] вивчалась частотна залежність $\omega(\bar{a})$ піків спектру міжзонного вбирання світла НК CdS від середнього радіуса $\bar{a}$ НК.

В даній роботі з допомогою нової оптичної теоретичної методи визначаються середні значення радіусів $\bar{a}$ НК сульфіда кадмія, які знаходяться у задовільному узгодженні із розмірами НК, що досліджувались на експерименті [17].

2. МІЖЗОННЕ ВБИРАННЯ НАНОКРИСТАЛАМИ СУЛЬФІДА КАДМІЯ

В [8–10] вивчався простий модель квазиульвимірної системи — нейтральний сферичний НК радіуса a з діелектричною проникністю ε_2 , занурений у діелектричне середовище з діелектричною проникністю ε_1 . В об'ємі такого НК рухались електрон e і дірка h з ефективними масами m_e і m_h відповідно (r_e і r_h — віддаль електрона і дірки від центра НК), причому діелектричні проникності НК і матриці значно відрізнялись (тобто $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1$). Припускалося також, що зони електронів і дірок НК мали параболічну форму.

Характерними розмірами квазиульвимірної системи є величини (a , a_e , a_h і a_{ex}), де

$$a_e = \frac{\varepsilon_2 \hbar^2}{m_e e^2}, \quad a_h = \frac{\varepsilon_2 \hbar^2}{m_h e^2}, \quad a_{ex} = \frac{\varepsilon_2 \hbar^2}{\mu e^2} \quad (1)$$

Борові радіуси електрона, дірки і екситона відповідно у необмеженому напівпровідникові з діелектричною проникністю ε_2 (e — заряд електрона, $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$ — зведена ефективна маса екситона). Та обставина, що всі характерні розміри квазиульвимірної системи

$$a, a_e, a_h, a_{ex} \gg d \quad (2)$$

значно більші міжатомових d , уможлиблює розглядати рух електрона і дірки в НК у наближенні ефективної маси [13, 14].

У досліджуваному моделі в рамках викладених вище наближень Гамільтоніян екситона в НК має вигляд [8–10]:

$$H(r_e, r_h, a) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_h} \Delta_h + E_g + V_e(r_e, a) + V_h(r_h, a) + V_{eh}(r_e, r_h) + U(r_e, r_h, a), \quad (3)$$

ТАБЛИЦЯ. Залежність енергетичного спектру екситона $(E_{1,0,0}^0(\bar{a}) - E_g)$ (13) від середнього радіуса $\bar{a}$ НК CdS.

$(E_{1,0,0}^0(\bar{a}) - E_g)$, eV	a , нм
0,13	5,7
0,20	4,1
0,226	3,5
0,263	3,0
0,332	2,5

де перші два члени визначають кінетичну енергію електрона і дірки; E_g — ширина забороненої зони в необмеженому напівпровіднику з діелектричною проникністю ϵ_2 ; $V_{eh}(r_e, r_h)$ — енергія Кульонової взаємодії електрона і дірки; $U(r_e, r_h, a)$ — енергія поляризаційної взаємодії електрона і дірки зі сферичною поверхнею розділу НК–діелектричне середовище, $V_e(r_e, a)$ і $V_h(r_h, a)$ — висоти потенціальних бар'єрів для електрона і дірки в НК, величини яких залежать від радіуса a НК [18].

На підставі праць [8–10] у рамках простого моделю квазиульвимірної системи одержуємо енергетичний спектр екситона в сферичному НК у наближенні, в якому НК для електрона і дірки, що рухались в його об'ємі, є нескінченно глибокою сферичною потенціальною ямою. При цьому радіус a НК обмежений умовою

$$a_h \ll a \leq a_e \approx a_{ex}, \quad (4)$$

при виконанні якої в потенціальній енергії Гамільтоніяна (3) поляризаційна взаємодія $U(r_e, r_h, a)$ відігравала домінуючу роль.

Виконуючи умову (4), використаємо адіабатичне наближення, вважаючи кінетичну енергію електрона найбільшою величиною і розглядаючи останні два члени в Гамільтоніяні $H(r_e, r_h, a)$ (3) разом з оператором неадіабатичности за теорією збурень. Використовуючи тільки перший порядок теорії збурень, одержуємо енергетичний спектр екситона $E_{n_e, l_e=0, m_e=0}^{n_h, l_h, m_h=0}(\bar{S})$ в стані $(n_e, l_e = 0, m_e = 0; n_h, l_h, m_h = 0, \text{ де } n_e, l_e, m_e \text{ і } n_h, l_h, m_h \text{ — радіальне, орбітальне і магнетне квантові числа електрона і дірки відповідно}), \text{ в НК радіуса } \bar{S} \text{ у такому вигляді [8–10]:}$

$$E_{n_e, 0, 0}^{n_h, l_h, 0}(\bar{S}) = E_g + T_{n_e, l_e=0}^e(\bar{S}) + \bar{V}_{ee'}^{n_e, 0, 0}(\bar{S}) + \lambda_{n_e, 0, 0}^{n_h, l_h, 0}(\bar{S}), \quad (5)$$

де $T_{n_e, 0}^e(\bar{S})$ — кінетична енергія електрона в нескінченно глибокій

сферичній ямі НК, яка описувалась рівнями енергії електрона, що рухався в сферичній ямі нескінченної глибини

$$E_{nl}^e(\bar{a}) = T_{nl}^e(\bar{a}) = \frac{\hbar^2}{2m_e a^2} (\phi_{nl}^e)^2, \quad (6)$$

де ϕ_{nl} — корені Бесселевої функції $J_{l+1/2}(\phi_{nl}) = 0$.

Величина $\bar{V}_{ee'}^{n_e,0,0}(\bar{S})$ є середнє значення енергії взаємодії електрона з власними зображеннями на хвильових функціях нескінченно глибокої сферичної НК, що визначається формулою:

$$\bar{V}_{ee'}^{n_e,0,0}(\bar{S}) = \frac{Z_{n_e,0}}{\bar{S}}, \quad Z_{n_e,0} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} + 2 \int_0^1 \frac{dx \sin^2(\pi n_e x)}{1-x^2}. \quad (7)$$

У формулі (5) $\lambda_{n_e,0,0}^{n_h,l_h,0}(\bar{S})$ є спектр дірки осциляторного виду:

$$\lambda_{n_e,0,0}^{t_h}(\bar{S}) = \frac{P_{n_e,0}}{\bar{S}} + \omega(\bar{S}, n_e) \left(t_h + \frac{3}{2} \right), \quad (8)$$

$$P_{n_e,0} = 2Ci(2\pi n_e) - 2 \ln(2\pi n_e) - 2\gamma + (\varepsilon_2/\varepsilon_1) - 1, \quad (9)$$

де $Ci(\gamma)$ — інтегральний косинус, $\gamma = 0,577$ — Ойлерова стала.

В спектрі дірки (8) $\omega(\bar{S}, n_e)$ є частотою коливань дірки

$$\omega(\bar{S}, n_e) = 2 \left(1 + \frac{2}{3} \pi^2 n_e^2 \right)^{1/2} \bar{S}^{-3/2} \quad (10)$$

в адіабатичному електронному потенціалі НК. Тут $t_h = 2n_h + l_h = 0, 1, 2, \dots$ — головне квантове число дірки, $\bar{S} = (\bar{a}/a_h)$ — безрозмірний радіус НК ($\bar{a}$ — середній радіус НК). Енергія в формулах (5)–(10) вимірюється в одиницях $Ry = (\hbar^2 / 2m_h a_h^2)$.

Одержаний енергетичний спектр екситона (5) можна застосувати тільки для слабкозбуджених станів екситона $(n_e, 0, 0; t_h)$, для яких виконується нерівність

$$E_{n_e,0,0}^{t_h}(\bar{S}) - E_g << \Delta V(\bar{S}), \quad (11)$$

де $\Delta V(\bar{S})$ — глибина потенціальної ями для електронів у НК (наприклад, у НК CdS в області розмірів (4) величина $\Delta V = 2,3\text{--}2,5$ еВ [18]).

При міжзонному вбиранні світла НК радіуса $\bar{S}$, що містить в своєму об'ємі прямозонний напівпровідниковий матеріал, в НК повинна простежуватись серія дискретних ліній з частотою [19, 20]:

$$\omega_{n_e,l_e,m_e}^{n_h,l_h,m_h}(\bar{S}) = E_{n_e,l_e,m_e}^{n_h,l_h,m_h}(\bar{S}) = E_g + T_{n_e,l_e}^e(\bar{S}) + \bar{V}_{ee'}(\bar{S}) + \lambda_{n_e,l_e,m_e}^{n_h,l_h,m_h}(\bar{S}). \quad (12)$$

Як впливає з формул (5)–(10), (12), порогом вбирання НК радіуса $\bar{S}$ є частота світла $\omega_{n_e=1, l_e=0; m_e=0}^{t_h=0}(\bar{S})$, яка дорівнює [19, 20]:

$$\omega_{n_e=1, l_e=0; m_e=0}^{t_h=0}(\bar{S}) = E_g + \left(\frac{m_e}{m_h} \right) \frac{\pi^2}{\bar{S}^2} + \frac{1}{\bar{S}} (Z_{1,0} + P_{1,0}) + \frac{3}{2} \alpha(\bar{S}, n_e = 1). \quad (13)$$

При цьому поріг вбирання світла НК визивається переходом дірки з еквідистантного рівня $|t_h = 0 \rangle \Rightarrow |n_h = 0, l_h = 0, m_h = 0 \rangle$ на нижній рівень $|t_h = 1 \rangle \Rightarrow |n_e = 1, l_e = 0, m_e = 0 \rangle$ розмірного квантування електрона.

3. ПОРІВНЯННЯ ТЕОРІЇ З ЕКСПЕРИМЕНТАМИ

В роботі [17] експериментально досліджувались НК сульфїду кадмію з середнім радіусом $\bar{a}$, який не перевищував 5–7 нм. У першому наближенні будемо вважати, що НК мають сферичну форму. Розміри таких НК $\bar{a}$ є сумірними з величиною Борового радіуса екситона $a_{ex} \approx 2,5$ нм в монокристалі CdS. Тому частотну залежність $\omega(\bar{a})$ піків спектру міжзонного вбирання світла НК CdS від радіуса $\bar{a}$ НК, що було одержано в [17], можна описати формулою (10).

В роботах [19, 20] було показано, що основний внесок у формування порогу міжзонного вбирання світла НК сульфїду кадмію, розміри яких задовольняють умові (4), дає спектральна лінія дірки, яка обумовлена переходом дірки з еквідистантного рівня $|t_h = 0 \rangle$ на нижній рівень розмірного квантування електрона $|t_h = 1 \rangle \Rightarrow |n_e = 1, l_e = 0, m_e = 0 \rangle$.

Для визначення середніх радіусів $\bar{a}$ НК CdS застосуємо нову оптичну методу [21–23]. Суть її полягає в наступному. Порівнюючи поріг вбирання $\omega_{1,0,0}^0(\bar{a})$ (13) світла НК радіуса $\bar{a}$ з експериментальними положеннями піків вбирання $0,13 \leq (E(\bar{a}) - E_g) \leq 0,5$ еВ в НК CdS, що були одержані в [17], визначимо середні радіуси $\bar{a}$ НК (див. таблицю.) З результатів, наведених в таблиці випливає, що зі зміною положень піків вбирання від 0,13 до 0,332 еВ середні радіуси НК $\bar{a}$ CdS завдяки квантоворозмірному ефекту зменшуються від 5,7 до 2,5 нм.

Таким чином, знайдені значення середніх радіусів НК CdS $2,5 \leq \bar{a} \leq 5,7$ нм знаходяться в задовільному узгодженні із розмірами НК, які в роботі [17] досліджувались на експерименті $\bar{a} \leq 5-7$ нм. Що стосується інтервалу енергії вбирання $0,332 \leq (E(\bar{a}) - E_g) \leq 0,5$ еВ, який досліджувався в експерименті [17], то в рамках запропонованої нами теорії [19–23], яка побудована тільки для розмірів НК $\bar{a} \approx a_{ex}$, цей інтервал енергії не може бути поясненим. На відміну від методи просвітлювальної мікроскопії [1, 2], запропонована нами нова оптич-

на метода дозволяє визначити величину середнього радіуса $\bar{a}$ НК сульфіда кадмію, меншу ніж значення $\bar{a} \leq 5-7$ нм.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Н. Р. Кулиш, В. П. Кунец, М. П. Лисица, *УФЖ*, **35**, № 12: 1817 (1990).
2. Н. Р. Кулиш, В. П. Кунец, М. П. Лисица, *Квантовая электроника*, **46**: 75 (1994).
3. Н. Р. Кулиш, В. П. Кунец, М. П. Лисица, *ФТТ*, **39**, № 10: 1865 (1997).
4. В. П. Кунец, Н. Р. Кулиш, М. П. Лисица, *ФТП*, **36**, № 2: 227 (2002).
5. V. P. Kunets, N. R. Kulish, and M. P. Lisitsa, *Semicond. Phys., Quantum Electron., Optoelectron.*, **5**, No. 1: 9 (2002).
6. V. P. Kunets, N. R. Kulish, and M. P. Lisitsa, *Semicond.*, **38**, No. 4: 447 (2004).
7. М. Р. Куліш, М. П. Лисиця, М. І. Малиш, *УФЖ*, **51**, № 8: 816 (2006).
8. Н. А. Ефремов, С. И. Покутний, *ФТТ*, **32**, № 6: 1632 (1990).
9. С. И. Покутний, *ФТП*, **25**, № 4: 628 (1991).
10. S. I. Pokutnyi, *Phys. Lett. A*, **168**, No. 5–6: 433 (1992).
11. С. И. Покутний, *ФТП*, **34**, № 9: 1120 (2000).
12. S. I. Pokutnyi, *J. Appl. Phys.*, **96**, No. 2: 1115 (2004).
13. С. И. Покутний, *Теория экситонов в квазинульмерных полупроводниковых системах* (Одесса: Астропринт: 2003).
14. С. И. Покутний, *УФЖ. Огляди*, **3**, № 1: 46 (2006).
15. А. П. Шпак, С. И. Покутний, В. Н. Уваров, *Успехи физ. мет.*, **8**, № 1: 1 (2007).
16. С. И. Покутний, А. П. Шпак, В. Н. Уваров, *Оптика наносистем* (Одесса: Астропринт: 2007).
17. M. Vorontsova, V. Skobeeva, and V. A. Smyntyna, *Phys. Stud.*, **8**, No. 1: 1 (2007).
18. В. Я. Грабовскис, Я. Я. Дзенис, А. И. Екимов, *ФТТ*, **31**, № 1: 272 (1989).
19. С. И. Покутний, *ФТТ*, **41**, № 7: 1310 (1999).
20. С. И. Покутний, *ФТП*, **37**, № 6: 743 (2003).
21. S. I. Pokutnyi, *Phys. Lett. A*, **203**, No. 5–6: 388 (1995).
22. С. И. Покутний, *ФТП*, **30**, № 11: 1954 (1996).
23. С. И. Покутний, *ФТТ*, **38**, № 9: 2667 (1996).