

РАЗМЕРНОЕ КВАНТОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ЭЛЕКТРОНОВ В МИКРОКРИСТАЛЛАХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

А.И.Екимов, А.А.Онущенко

Исследованы спектры межзонного поглощения диспергированных в прозрачной диэлектрической матрице микрокристаллов CdS размером от ~ 30 до $\sim 800 \text{ \AA}$. Обнаружен значительный ($\sim 0,8 \text{ эВ}$) коротковолновый сдвиг края собственного поглощения и осцилляции в спектре межзонного поглощения, обусловленные квантовым размерным эффектом.

В работе ¹ было обнаружено, что микрокристаллы полупроводниковых соединений могут быть выращены в процессе диффузионного фазового распада пересыщенного твердого раствора в объеме прозрачной диэлектрической матрицы. Размер микрокристаллов при этом можно направленно варьировать в широких пределах от нескольких десятков до тысяч ангстрем. Такие гетерофазные системы позволяют исследовать методами оптической спектроскопии различные явления, обусловленные размерным квантованием энергетического спектра квазичастиц в полупроводниковых микрокристаллах. В частности, в предыдущей работе ² был обнаружен эффект размерного квантования экситонов в микрокристаллах CuCl, размер которых значительно превышал радиус экситона ($a_{\text{экс}} \simeq 8 \text{ \AA}$) в данном материале. В настоящей работе на микрокристаллах CdS ($a_{\text{экс}} \simeq 30 \text{ \AA}$) исследован другой предельный случай, когда радиус экситона больше радиуса полупроводниковой частицы. Обнаружено явление размерного квантования энергетического спектра свободных электронов и определена величина их эффективной массы.

Микрокристаллы CdS выращивались в объеме матрицы силикатного стекла, в исходный состав которого был введен сульфид кадмия. Образование зародышей и рост микрокристаллов осуществлялись в процессе высокотемпературного прогрева образцов таких стекол. Размер частиц и концентрация полупроводниковой фазы в каждом образце измерялись методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в приближении сферических монодисперсных частиц ¹. Как оказалось ³, зависимость размера

микрористаллов от времени и температуры термообработки хорошо описывается переконденсационным механизмом диффузионного фазового распада пересыщенного твердого раствора, рассмотренным Лифшицем и Слезовым ⁴. В процессе переконденсации рост крупных частиц идет за счет растворения более мелких, и концентрация выделяющейся фазы, а также вид распределения частиц по размерам, остаются постоянными. Таким образом был получен набор образцов, величина среднего радиуса микрористаллов CdS в которых менялась от $\bar{a} \approx 15$ до $\bar{a} \approx 400$ Å.

В спектрах поглощения образцов, содержащих микрористаллы достаточно большого размера ($\bar{a} \gg 250$ Å), при $T = 4,2$ К наблюдаются три линии поглощения, обусловленные возбуждением экситонов, связанных с тремя валентными подзонами в гексагональных кристаллах сульфида кадмия. Параметры спин-орбитального и кристаллического расщепления валентной зоны хорошо совпадают с литературными данными для объемных монокристаллов ⁵. Таким образом, микрористаллы CdS, выращенные в объеме стеклообразной матрицы, обладают достаточно высоким, с точки зрения оптической спектроскопии, качеством.

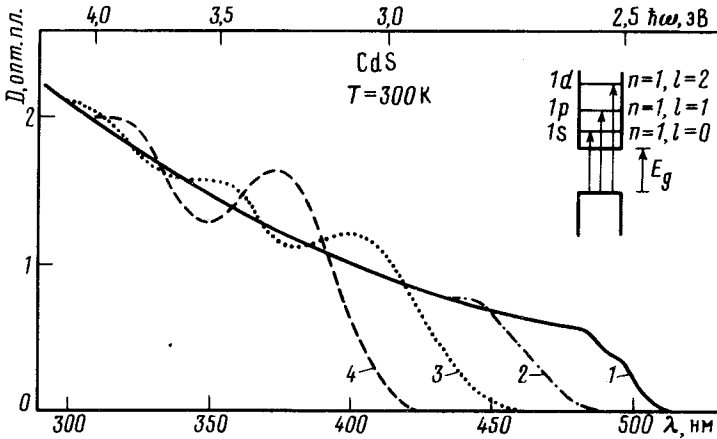


Рис. 1. Спектры поглощения образцов, содержащих микрористаллы CdS различного радиуса: 1 - $\bar{a} = 380$ Å, 2 - $\bar{a} = 32$ Å, 3 - $\bar{a} = 19$ Å, 4 - $\bar{a} = 14$ Å

На рис. 1 приведены измеренные при комнатной температуре спектры поглощения четырех образцов, отличающихся величиной среднего радиуса микрористаллов. Как видно, для микрористаллов достаточно большого радиуса наблюдается обычный спектр межзонного поглощения, на длинноволновом крае которого видна структура, обусловленная спин-орбитальным расщеплением валентной зоны. По мере уменьшения размера происходит коротковолновый сдвиг края поглощения и в спектре межзонного поглощения появляются осцилляции, положение которых также зависит от размера микрористаллов. Эффективное увеличение ширины запрещенной зоны в микрористаллах CdS самого малого выращенного размера достигает величины $\sim 0,8$ эВ.

Наблюдаемые явления обусловлены, очевидно, квантовым размерным эффектом. Действительно, полупроводниковый микрористалл в диэлектрической матрице представляет собой трехмерную потенциальную яму, ограничивающую движение свободных носителей тока, что и приводит к размерному квантованию их энергетического спектра. Теоретически вопрос о размерном квантовании электронов и дырок в полупроводниках в приближении эффективной массы был рассмотрен в работе ⁶ для микрористаллов сферической формы. Анализируемая в данной работе ситуация соответствует рассмотренному в ⁶ случаю, когда $a_h < \bar{a} < a_e$, где $a_e = \hbar^2 \kappa / m_e e^2$ и $a_h = \hbar^2 \kappa / m_h e^2$ — боровские радиусы и дырки. Пренебрегая кулоновским взаимодействием, зависимость положения линий поглощения, обусловленных межзонными переходами на квантовые подуровни зоны проводимости, от размера микрористаллов можно описать следующим выражением ⁶:

$$\hbar\omega_{in} = E_g + \frac{\hbar^2}{2m_e \bar{a}^2} \varphi_{in}, \quad (1)$$

где m_e — эффективная масса электронов, φ_{ln} — корни функции Бесселя ($\varphi_{01} = 3,14$, $\varphi_{11} = 4,49$, $\varphi_{21} = 5,76$)⁷. Таким образом, квантование энергетического спектра электронов в зоне проводимости приводит к коротковолновому сдвигу края и появлению осцилляций в спектре межзонного поглощения. Энергетическая диаграмма оптических переходов приведена на рис. 1. Как видно из приведенной формулы, коротковолновый сдвиг края поглощения и осцилляций описывается линейной зависимостью от $1/\bar{a}^2$, причем, единственным параметром, определяющим наклон этой зависимости является величина эффективной массы электронов в исследуемом материале.

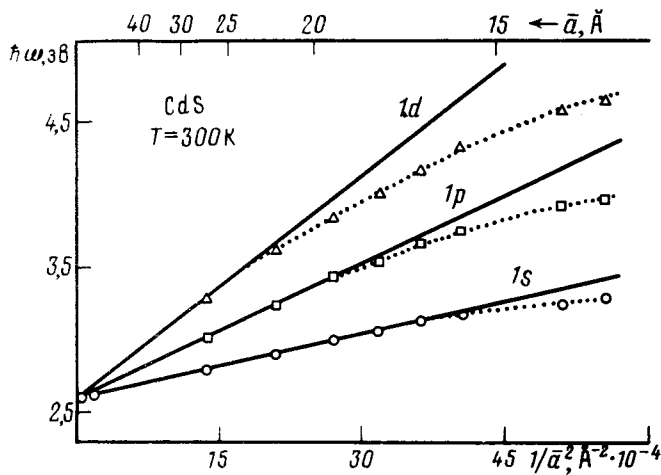


Рис. 2. Зависимость положения края поглощения и максимумов осцилляций от радиуса микрокристаллов

На рис. 2 точками приведена экспериментальная зависимость положения края поглощения и максимумов осцилляций от радиуса микрокристаллов. При больших значениях радиуса положение края поглощения микрокристаллов совпадает с положением края поглощения объемных монокристаллов⁵. Прямые линии проведены в соответствии с формулой (1) при $m_e = 0,21 m_0$. Как видно из рисунка, в широком диапазоне изменения радиуса микрокристаллов наблюдается хорошее согласие экспериментальных точек с теорией. Определенная таким образом величина эффективной массы электронов хорошо согласуется с ее значением, полученным для объемных монокристаллов CdS ($m_e = 0,205 m_0$)⁵.

Наблюдающееся при малых радиусах микрокристаллов отклонение экспериментальных точек от теоретической зависимости может быть связано с рядом причин. Во-первых, при столь больших величинах коротковолнового сдвига уровней размерного квантования электронов ($\sim 1 \div 2$ эВ), предположение о бесконечной глубине потенциальной ямы, принятое в теории, оказывается несправедливым. Другой причиной может быть влияние непараболичности зоны проводимости при таких значениях энергии электронов. Обе эти причины могут привести к отклонению экспериментальных точек от линейной зависимости тем больше, чем больше энергия уровня, что и наблюдается в эксперименте. Кроме того, при анализе экспериментальных результатов необходимо учитывать кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой, которое зависит как от размера микрокристалла, так и от величины диэлектрической проницаемости матрицы⁸.

В заключение авторы выражают благодарность Ал.Л.Эфросу за полезные обсуждения результатов этой работы.

Литература

1. Голубков В.В., Екимов А.И., Онущенко А.А., Цехомский В.А. ФХС, 1980, 6, 511.
2. Екимов А.И., Онущенко А.А. Письма в ЖЭТФ, 1981, 34, 363.
3. Екимов А.И., Онущенко А.А. Тр. Всес. конф. по физ. полупр. Баку, 1982, 2, 176.
4. Лифшиц И.М., Слезов В.В. ЖЭТФ, 1958, 35, 479.
5. Физ. и хим. соединений $A_{II}B_{VI}$, Мир, 1970, гл. 7.

6. Эфрос Ал.Л., Эфрос А.Л. ФТП, 1982, 16, 1209.
7. Давыдов А.С. Квантовая механика, ФМ, 1963, 149.
8. Келдыш Л.В. Письма в ЖЭТФ, 1979, 29, 716.

Поступила в редакцию
10 сентября 1984г.
