

# Осцилляции оптической плотности нанокристаллов PbS, выращенных in-situ в пленках Ленгмюра–Блоджетт стеарата свинца

Ю. Н. Саввин, А. В. Толмачев<sup>1)</sup>, Ю. А. Толмачева

Институт монокристаллов НАН Украины, 61001 Харьков, Украина

Поступила в редакцию 6 декабря 2001 г.

Обнаруженные осцилляции оптической плотности нанокристаллов PbS свидетельствуют о высокой однородности их размеров на стадии “нормального” роста в матрице. В результате анализа в приближении эффективных масс энергий размерного квантования основного и первого возбужденного состояний электронно-дырочной пары определены средний радиус нанокристаллов PbS  $r \approx 1.7$  нм и высота потенциального барьера  $V_e \approx 4.5$  эВ на контакте между полупроводником и матрицей. Предполагается, что конечная высота барьера обусловлена действием в контактных областях электрических полей  $\sim 10^7$  В/м при нарушении полярной симметрии в расположении диполей молекул матрицы относительно поверхностей растущих нанокристаллов плоской формы.

PACS: 61.46.+w, 68.18.+p, 71.35.+z

Оптические эффекты, обусловленные размерным квантованием энергии электронно-дырочной ( $e-h$ ) пары в нанокристаллах полупроводников радиуса  $r < a_{ex}$ , где  $a_{ex}$  – боровский радиус объемного экситона, являются в последнее время предметом интенсивных исследований, см. например [1, 2]. Наиболее изучен коротковолновый (“голубой”) сдвиг края спектра оптического поглощения нанокристаллов [3–6]. Более сложными для экспериментального наблюдения являются осцилляции оптической плотности нанокристаллов, обусловленные переходами между его дырочными и электронными уровнями с одинаковыми значениями главного ( $n$ ) и орбитального ( $l$ ) квантовых чисел. Для наблюдения этого эффекта необходима высокая степень однородности размеров нанокристаллов, что представляет собой сложную проблему при их выращивании в диэлектрических матрицах. Подобные эффекты до сих пор наблюдались в стеклянных неорганических матрицах [4]. В настоящей работе сообщается об обнаружении и интерпретации осциллирующего характера изменения оптической плотности нанокристаллов PbS, выращенных в пленках Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) стеарата свинца.

Нанокристаллы PbS в ЛБ пленках были синтезированы в соответствии с методикой, подробно описанной нами в [7]. Этот процесс является матрично-контролируемым в том смысле, что синтез неорганической фазы происходит в результате диффузии ионов  $S^{2-}$  по межслоевым промежуткам ЛБ струк-

туры (полярным плоскостям, в которых размещены ионы свинца), морфология которых задает форму растущих нанокристаллов в виде пластин толщиной порядка постоянной решетки полупроводника [8, 9]. Условия синтеза оптимизировались для получения в матрице изолированных нанокристаллов. При этом многослойная ЛБ матрица должна сохранять периодичность, для контроля которой параллельно измерялись малоугловые рентгеновские дифрактограммы на отражение [9] и контролировался период чередования бислоев ( $5.05 \pm 0.05$  нм). Реализованы условия синтеза ( $T = 305$  К, время экспонирования  $t_{exp} = 15$  мин), при которых зависимость среднего радиуса нанокристаллов PbS от времени экспонирования изменяется как  $r \sim t^{1/2}$  [7], что соответствует этапу “нормального” роста и гауссовой дисперсии размеров нанокристаллов [10].

Особенностью экспериментального спектра оптического поглощения нанокристаллов (рис.1; Specord M40 UV-VIS, образец сравнения – ЛБ пленка стеарата свинца аналогичной толщины) является, как видно, его осциллирующий характер при значительном “голубом” сдвиге  $\sim 1$  эВ края спектра относительно спектра объемного PbS [5]. Для количественной интерпретации воспользуемся приближением эффективных масс для невзаимодействующих электронов и дырок в сферически-симметричной потенциальной яме с бесконечными стенками при гауссовом распределении радиусов нанокристаллов [11]:

$$h\nu_{ln} = E_g + \hbar^2 \cdot (k_{ln})^2 / 2\mu \equiv E_g + E_{ln}, \quad (1)$$

<sup>1)</sup>e-mail: avtol@isc.kharkov.com

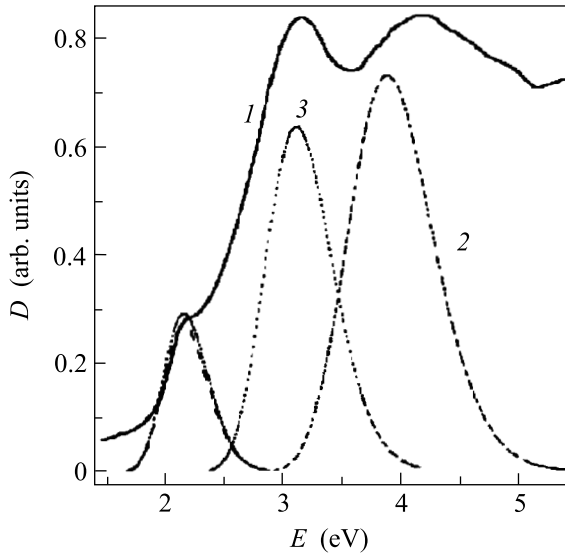


Рис.1. Экспериментальный спектр оптического поглощения нанокристаллов PbS в 30-бислойной ЛБ пленке стеарата свинца (1) и рассчитанные спектральные полосы для основного и первого возбужденного состояний  $e-h$ -пары в приближении  $V_e = \infty$  (2) и  $V_e = 12E_g$  (3) для  $\sigma^2/2r^2 = 5 \cdot 10^{-3}$

где  $E_g$  – ширина запрещенной зоны объемного полупроводника (для PbS при 300 К  $E_g = 0.41$  эВ [12]),  $\hbar$  – постоянная Планка,  $k_{ln} = \varphi_{ln}/r$  – корни функции Бесселя,  $\varphi_{ln}$  – универсальный набор чисел, не зависящий от  $r$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$  и  $l = 0, 1, 2, \dots$ ,  $\mu$  – приведенная масса экситона в объемном кристалле,  $E_{ln}$  – энергия размерного квантования  $e-h$ -пары. Варьировались радиус частиц и его среднеквадратичное отклонение  $\sigma^2$ . Оценка среднего радиуса, исходя из положения первого экспериментального максимума осцилляции оптической плотности и энергии по (1) для основного состояния ( $n = 1, l = 0$ ), дает значение  $r = 2.1$  нм, то есть условие  $r < a_{ex}$  хорошо выполняется (в PbS  $a_{ex} = 0.53\epsilon m_0/\mu \approx 19.6$  нм [1],  $\epsilon$  – диэлектрические постоянные полупроводника и  $m_0$  – масса свободного электрона). Но, как видно из рис.1 (кривая 2), положение второго максимума расчетного спектра для переходов с  $l = 0$  по (1) значительно отличается от экспериментального. Можно предположить, что наблюдаемое в эксперименте уменьшение щели между основным и возбужденными состояниями  $e-h$ -пары обусловлено как увеличением кулоновской корреляции электронов и дырок, так и конечной высотой реальных потенциальных барьеров на межфазных границах. При  $r < a_{ex}$  вклад кулоновского взаимодействия носителей в полную энергию  $e-h$ -пары является малой величиной  $E_C/E_{ln} \sim e^2\mu r/\pi^3\epsilon\epsilon_0\hbar^2$  [1] ( $\epsilon_0$  – диэлектрическая

проницаемость вакуума): при  $r = 2.1$  нм этот вклад не превышает 5%. Поляризационный вклад взаимодействующих электрона и дырки в потенциальную энергию  $e-h$ -пары также является малым, несмотря на значительное ( $\sim 1.5$  порядка по величине) различие диэлектрических постоянных PbS и материала матрицы [13].

По нашему мнению, необходимо принять во внимание тот факт, что на движение фотовозбужденных носителей в нанокристаллах, находящихся в полярных плоскостях ЛБ матрицы, влияет ограничивающий потенциал со стороны полярных групп амфифильных молекул, имеющих большую площадь контакта с плоскими границами нанокристаллов. Его величина конечна, поэтому волновые функции носителей в принципе могут проникнуть через барьер на границе с матрицей. Определим энергии двух наименее состояний  $E_{01}$  и  $E_{11}$   $e-h$ -пары в зависимости от размеров нанокристаллов при конечной величине потенциала  $V_e$  на границе “нанокристалл-матрица” [14]:

$$\tan(k_{i01}r)/(k_{i01}r) = \{1 - (1 + q_{i01}r)m_{i1}/m_{i2}\}^{-1}, \quad (2)$$

$$\tan(k_{i11}r)/(k_{i11}r) = \{1 + (k_{i11}r)^2 / \{ [m_{i1}/m_{i2} \cdot (2 + 2q_{i11}r + q_{i11}^2 r^2) / (1 + q_{i11}r)] - 2 \} \}^{-1} \quad (3)$$

где в (2)  $k_{iln} = (2m_{1i}E_{iln}/\hbar^2)^{1/2}$  и  $q_{iln} = [2m_{2i}(V_i - E_{iln})/\hbar]^2$ ,  $i = e, h$ ,  $m_{1i}$  – масса носителей в нанокристалле,  $m_{2i}$  – масса носителей в матрице.

На рис.2 для различных  $V_e$  представлены зависимости  $E_{01}(r)$  и  $E_{11}(r)$ , полученные численным решением уравнений (2) и (3) для  $m_{1e}/m_0 = 0.085$ ,  $m_{1h}/m_0 = 0.101$ ,  $m_{2e}/m_0 \approx 1$ . Предполагается, что  $m_{2e} \approx m_0$  и для дырок  $-V_h = \infty$ . В реальной диэлектрической матрице электроны являются локализованными и  $m_{2e}/m_0 > 1$ , поэтому отношение эффективных электронных масс в матрице к электронной массе в нанокристалле реально может быть меньше, чем принимается в расчетах  $m_{1e}/m_{2e} = 0.085$ . Однако не сложно показать, что уменьшение  $m_{1e}/m_{2e}$ , например, в 2 раза приводит к незначительному изменению разности  $E_{11} - E_{01}$  в пределах  $\sim 6 - 7\%$ , то есть приближение  $m_{2e} \approx m_0$  вполне допустимо. Как видно из рис.2, уменьшение высоты потенциального барьера приводит к уменьшению энергий размерного квантования. При этом, поскольку при снижении  $V_e$  энергия возбужденного состояния уменьшается быстрее, чем основного, разность  $E_{11}(r, V) - E_{01}(r, V)$  также уменьшается. Сопоставление расчетных значений  $E_{01}(r, V_e)$  и  $E_{11}(r, V_e) - E_{01}(r, V_e)$  с экспериментальными  $E_{01}$  и  $E_{11} - E_{01}$  позволяет уточнить средний радиус нанокристаллов PbS –  $r \approx 1.7$  нм и оце-

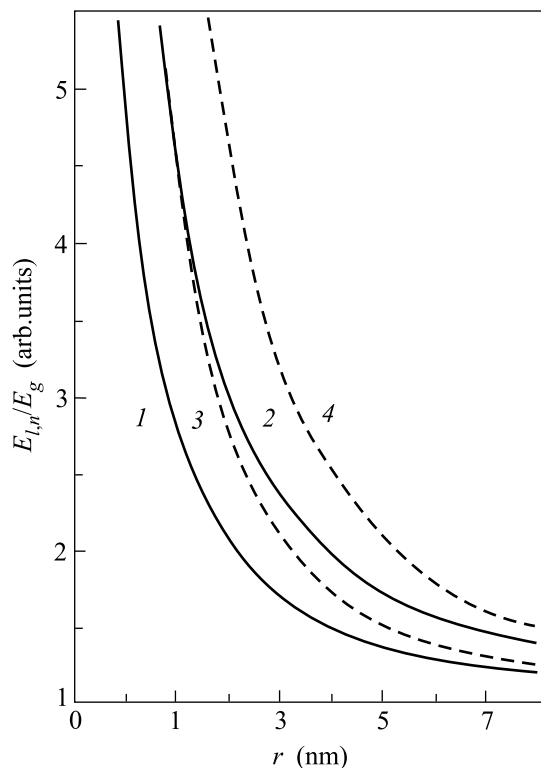


Рис.2. Рассчитанные энергии основного (1, 3) и первого возбужденного (2, 4) состояний  $e-h$ -пары, как функция радиуса нанокристаллов PbS: пунктирные линии –  $V_e = \infty$ , сплошные –  $V_e = 12E_g$

нить  $V_e \approx 12E_g$ . Соответствующие две полосы расчетного спектра поглощения представлены кривыми 3 на рис.1.

Анализ конкретных физических причин формирования потенциального барьера на границах плоского нанокристалла с ЛБ матрицей является предметом отдельного рассмотрения, но здесь мы хотели бы подчеркнуть следующее. В процессе нормального роста нанокристаллов ЛБ пленка в целом сохраняет свою упорядоченность. Однако в окрестностях выделений PbS полярные плоскости матрицы деформируются и в ней возрастают внутренние напряжения [9]. Очевидно, что это вызовет возмущение полярной симметрии и, как следствие, возникновение локальных областей спонтанной поляризации и электрических полей в ближайшем окружении нанокристаллов.

Оценки показывают, что при плотности  $\sim 4 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$  полярных молекул стеариновой кислоты (с дипольными моментами  $\approx 2D$ ) вблизи поверхности нанокристаллов и в простом случае азимутальной разориентации их дипольных моментов на  $\sim 10^\circ$  напряженность суммарного электрического поля собственных и индуцированных (в результате поляризации решеткой PbS электронных оболочек связанного кислорода в карбонильных и гидроксильных группах молекул матрицы [15]) диполей может достигнуть  $\sim 10^7 \text{ В/м}$ . Это вполне реальная величина [16] для снижения работы выхода поверхности нанокристаллов PbS в полярном окружении в ЛБ матрице.

1. A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* **42**, 173 (1993).
2. И. П. Суздаев, П. И. Суздаев, *Успехи химии* **70**, 203 (2001).
3. D. M. Mittlemen, R. W. Schoenlein, J. J. Shiang et al., *Phys. Rev.* **B49**, 14435 (1994).
4. S. Gaponenko, U. Woggon, M. Salech et al., *J. Opt. Soc. Amer.* **B10**, 1947 (1993).
5. Y. Wang, A. Suna, W. Mahler et al., *J. Chem. Phys.* **87**, 7315 (1987).
6. Yu. N. Savin, *Funct. Mater.* **4**, 515 (1997).
7. Yu. Savin, T. Pak, and A. Tolmachev, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **361**, 223 (2001).
8. U. N. Roy, Aika Ingale, Shramana Mishra et al., *Vide Sci., Techn. Appl.* **55** (Suppl.), TATF, 247 (2000).
9. A. G. Fedorov, Yu. N. Savin, I. A. Shneiderman, and A. V. Tolmachev, *Funct. Mater.* **6**, 556 (1999).
10. В. В. Слезов, В. В. Сагалович, *УФН* **151**, 1209 (1987).
11. Ал. А. Эфрос, А. А. Эфрос, *ФТП* **16**, 1209 (1982).
12. *Таблицы физических величин*, Справочник под ред. И. К. Кикоина, М.: Атомиздат, 1976.
13. Н. А. Ефремов, С. И. Покутний, *ФТТ* **32**, 955 (1990).
14. D. B. Tran Thoai, Y. Z. Hu, and S. W. Koch, *Phys. Rev.* **B42**, 4137 (1990).
15. Ф. Ф. Волькенштейн, *Физико-химия поверхности полупроводников*, М.: Наука, 1973.
16. S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley-Interscience Publication. N.Y., 1981; С. Зи, *Физика полупроводниковых приборов*, в пер. с английского под ред. Р. А. Суриса, М.: Мир, 1984, т.1.