

УДК 539.219

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ОПТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК PbS В СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

© 2017 г. В. М. Литвяк¹, Р. В. Чербунин¹, А. А. Онущенко²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
Санкт-Петербургский государственный университет.

²Акционерное общество Государственный оптический институт имени С.И. Вавилова, Санкт-Петербург
E-mail: valiok.ok@gmail.com

Одной из важных особенностей халькогенидов свинца является уменьшение ширины запрещенной зоны при уменьшении температуры кристаллической решетки, в то время как для большинства известных полупроводников величина ширины запрещенной зоны растет при охлаждении. У изучаемых в данной работе квантовых точек сульфида свинца сдвиг положения первого оптического перехода в зависимости от температуры образца меняется при варьировании размеров квантовых точек. Представлены такие температурные зависимости на примере образцов с разными средними размерами квантовых точек, выращенных в силикатном стекле.

DOI: 10.7868/S0367676517120237

ВВЕДЕНИЕ

Бинарные соединения типа PbX (X=Te, Se, S) имеют общее название: халькогениды свинца. Данные соединения характеризуются малой шириной запрещенной зоны, которая при комнатной температуре составляет 0.41 эВ, 0.29 эВ и 0.32 эВ для PbS, PbSe и PbTe соответственно. Зависимость ширины запрещенной зоны от температуры $E_g(T)$ у халькогенидов свинца выражается формулой (1) и E_g уменьшается с понижением температуры, что не характерно для большинства известных полупроводников.

$$E_g(T) = E_1 + \sqrt{E_2^2 + \alpha^2(T + \theta)^2}, \quad (1)$$

где $E_1 = 263, 125$ и 171.5 мэВ, $E_2 = 20, 20$ и 12.8 мэВ, $\alpha = 0.506, 0.506$ и 0.440 мэВ · К⁻¹, $\theta = 0, 0$ и 20 для PbS, PbSe и PbTe соответственно.

Величина, показывающая, на сколько эВ изменилась ширина запрещенной зоны при изменении температуры на один градус, называется температурным коэффициентом изменения ширины запрещенной зоны dE_g/dT [1]. Для халькогенидов свинца эта производная имеет положительный знак, что не характерно для большинства полупроводников. Для объемных материалов вклад в температурный коэффициент вносят температурное расширение кристаллической решетки, а также электрон-фононное взаимодействие [2].

У квантовых точек на основе халькогенидов свинца характер зависимости положения первого

оптического перехода от температуры решетки, в целом, сохраняется, но наблюдается уменьшение температурного коэффициента при уменьшении размеров точек. Более того, при достижении размеров точек определенного значения (средний диаметр около 2 нм для PbS), температурный коэффициент меняет знак $dE_g/dT < 0$ [1, 2]. Вклад в температурный коэффициент для квантовых точек халькогенидов свинца вносят несколько факторов. Часть из них, а именно: механические напряжения матрицы, в которую синтезированы точки, возникающие за счет разницы коэффициентов температурного расширения стеклянной матрицы и полупроводника, а также температурное расширение решетки и температурное расширение огибающей волновой функции дают малый вклад в dE_g/dT , и поэтому не учитываются при объяснении температурной зависимости [2]. Основным вкладом является электрон-фононное взаимодействие, которое описывается двухосцилляторной моделью [3]. Данная модель рассматривает “Pb-like” и “S-like” вклады в колебания решетки, которые имеют разные знаки:

$$E_g = E_0 + E_1 \left[2 \left[\exp \left(\frac{f_1}{kT} \right) - 1 \right]^{-1} + 1 \right] - E_2 \left[2 \left[\exp \left(\frac{f_2}{kT} \right) - 1 \right]^{-1} + 1 \right]. \quad (2)$$

Подобная модель может быть использована только для бинарных полупроводников, у которых

массы катионов и анионов сильно различаются. Фононные частоты f_1 (сопровождаются “Pb-like” низкочастотными колебаниями) и f_2 (сопровождается “S/Se-like” высокочастотными колебаниями) определяются по положению интенсивных пиков фононной плотности состояний, вычисленной из первых принципов для объемных PbS и PbSe. Для PbS значения этих частот составляют $f_1 = 50 \text{ см}^{-1}$, $f_2 = 235 \text{ см}^{-1}$. Коэффициенты E_0 , E_1 и E_2 являлись подгоночными параметрами [2].

С уменьшением диаметров точек спектр колебаний изменяется, и температурная зависимость принимает стандартный вид.

Таким образом, изучение температурной зависимости уровней энергии квантовых точек халькогенидов свинца является нетривиальной задачей, требующей отдельных рассмотрений точек разных размеров. В настоящем сообщении рассматриваются результаты исследования, направленного на решение этой задачи для квантовых точек PbS.

ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Изучали силикатные стекла, содержащие квантовые точки PbS, которые были приготовлены при разных временах высокотемпературного отжига, вследствие чего квантовые точки имели разные средние размеры: $d = 11.6 \text{ нм}$ и $d = 5 \text{ нм}$. Размеры точек определяли методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения [4]. Исследуемые образцы имели рекордно узкое распределение точек по размерам, что позволило экспериментально разрешить до четырех оптических переходов. Для получения спектров поглощения была собрана оптическая установка. Излучение лампочки накаливания разлагалось в спектр с помощью призмного спектрометра, на выходе из которого свет модулировался на частоте 400 Гц и фокусировался на образец, помещенный в криостат замкнутого цикла при температуре 4 К. Прошедший через образец свет фокусировался на детекторе ИК-излучения, сигнал с которого поступал на синхронный усилитель (Lockin amplifier), работающий на той же опорной частоте. Для данных исследований был специально собран призмный спектрометр, позволяющий измерять спектры поглощения в широком спектральном диапазоне (800–2500 нм) без использования фильтров, обрезающих дальние порядки дифракции, которые возникают при использовании решеточного спектрометра. Для калибровки спектрометра использовали стекла с редкоземельными элементами, которые имеют дискретный спектр пропускания в ближнем ИК-диапазоне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Спектры поглощения квантовых точек PbS, сформированных в силикатных стеклах, при разных температурах представлены на рис. 1 и 2 на примере двух образцов с разными средними размерами. Как видно из спектров, с уменьшением размеров точек температурный коэффициент уменьшается, что и было установлено в работе [1] для точек в неорганических стеклах и в полимерной матрице.

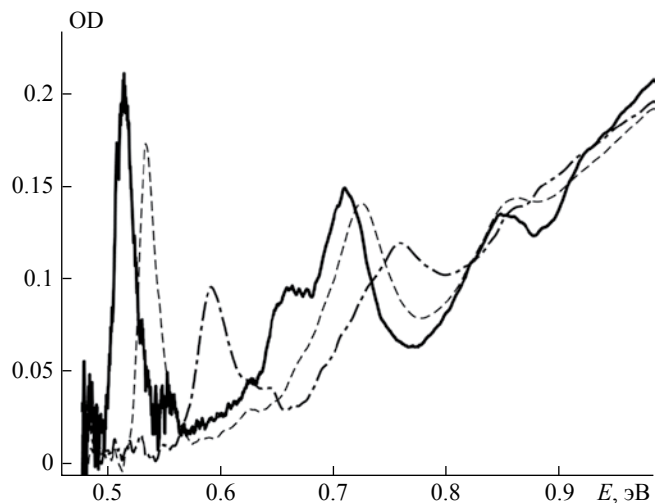


Рис. 1. Экспериментальные спектры поглощения квантовых точек PbS в силикатном стекле для температур 300 К (штрихпунктирная линия), 77 К (штриховая линия) и 4 К (сплошная линия). Средний диаметр точек $d = 11.6 \text{ нм}$.

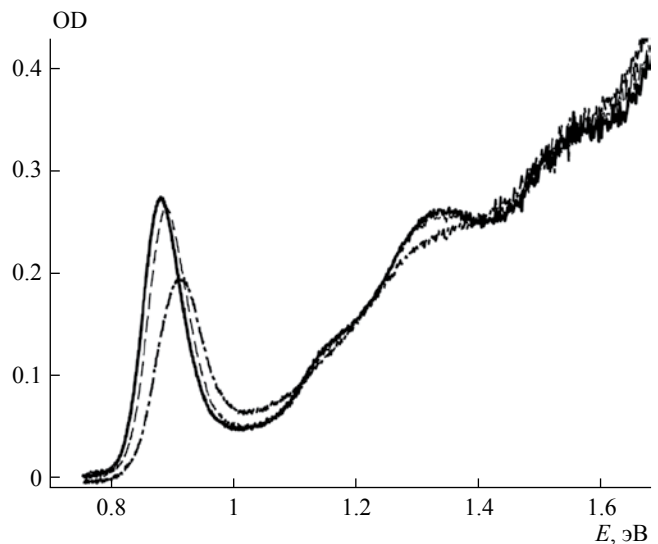


Рис. 2. Экспериментальные спектры поглощения квантовых точек PbS в силикатном стекле для температур 300 К (штрихпунктирная линия), 77 К (штриховая линия) и 4 К (сплошная линия). Средний диаметр точек $d = 5 \text{ нм}$.

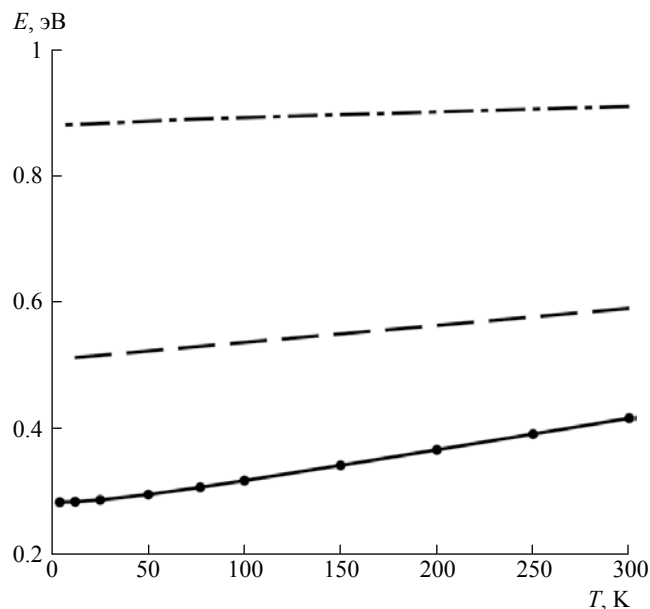


Рис. 3. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны (черная сплошная линия) и первого оптического перехода для квантовых точек PbS в силикатных стеклах: $d = 11.6$ нм (штриховая линия), $d = 5$ нм (штрихпунктирная линия).

Зависимости ширины запрещенной зоны и первого оптического перехода от температуры для квантовых точек PbS представлены на рис. 3. Ширина запрещенной зоны рассчитана по формуле (1).

Чтобы объяснить наблюдаемую в данной работе температурную зависимость, можно использовать предложенную ранее двухосцилляторную модель. Также на представленных на рис. 1 и 2 спектрах видно сужение линий поглощения при понижении температуры, что также наблюдали ранее

[2] и что говорит о сильном электрон-фононном взаимодействии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты наших экспериментов подтвердили полученные ранее данные [1] о поведении температурного коэффициента в квантовых точках на основе халькогенидов свинца, сформированных в матрицах разного состава. Изучения температурной зависимости оптических переходов привели к выводу о том, что уменьшение размеров точки сопровождается уменьшением температурного коэффициента. Данный факт подтверждается в нашей работе на примере квантовых точек PbS в силикатных стеклах. Измеренные нами при разных температурах спектры поглощения квантовых точек PbS в силикатных стеклах демонстрируют отчетливое уменьшение температурного коэффициента при уменьшении размера точек.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, грант № 15-52-12020.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Olkhovets A., Hsu R.-C., Lipovskii A., Wise F.W.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. № 16. P. 3539.
2. *Dey P., Paul J., Bylsma J. et al.* // Sol. St. Commun. 2013. V. 165. P. 49.
3. *Cardona M., Thewalt W.* // Rev. Mod. Phys. 2005. V. 77. P. 1173.
4. *Atonen O.V., Golubkov V.V., Onushchenko A.A.* // Glass Phys. Chem. 2010. V. 36 (4). P. 389.