

## КВАНТОВЫЙ РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В ТРЕХМЕРНЫХ МИКРОКРИСТАЛЛАХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

А.И.Екимов, А.А.Онущенко

Исследованы спектры экситонного поглощения микрокристаллов  $\text{CuCl}$ , выращенных в прозрачной диэлектрической матрице. Размер микрокристаллов направленно варьировался от нескольких десятков до сотен ангстрем. Обнаружен коротковолновый сдвиг (до 0,1 эВ) линий экситонного поглощения, обусловленный квантовым размерным эффектом.

В последние годы большой интерес привлекают исследования размерных эффектов в полупроводниках. В качестве объектов при этом используются главным образом квазидвумерные структуры, выращиваемые методом молекулярной эпитаксии [1], МОП структуры [2] и т. д. В настоящей работе сообщается об обнаружении и исследовании методами оптической спектроскопии нового класса объектов, в которых проявляются размерные эффекты трехмерных микрокристаллов полупроводниковых соединений, выращиваемых в прозрачной диэлектрической матрице.

Исследования проводились на многокомпонентных силикатных стеклах, в исходный состав которых были введены в виде соединений медь и хлор в концентрации порядка процента. Как было недавно обнаружено [3], в результате высокотемпературного прогрева таких стекол в области прозрачности матрицы появляются характерные спектры экситонного поглощения кристаллов  $\text{CuCl}$ . Этот факт непосредственно указывает на образование в стекле в результате фазового распада пересыщенного твердого раствора, происходящего в матрице за время термообработки, микродисперсной кристаллической фазы  $\text{CuCl}$ .

Процесс диффузионного фазового распада пересыщенного твердого раствора на стадии перекоонденсации, т. е. когда пересыщение мало и рост крупных зародышей происходит за счет растворения мелких, был детально рассмотрен в теоретической работе Лифшица и Слезова [4]. В этой работе показано, что средний радиус зародышей новой фазы  $\bar{a}$  в процессе перекоонденсационного роста увеличивается со временем  $t$  по асимптотическому закону:

$$\bar{a} = \left( \frac{4\alpha D}{9} t \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии,  $\alpha$  — коэффициент, связанный с межфазовым поверхностным натяжением. При этом, содержание новой фазы в матрице остается постоянным в процессе роста. В этой работе показано также, что в процессе перекоонденсационного роста новой фазы устанавливается стационарное, не зависящее от начальных условий распределение частиц по размерам, дисперсия которого относительно невелика и получено аналитическое выражение для этого распределения.

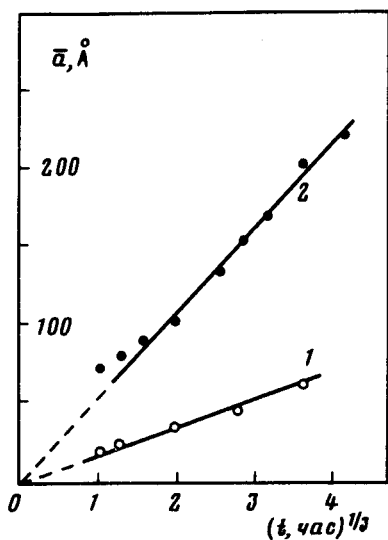


Рис. 1

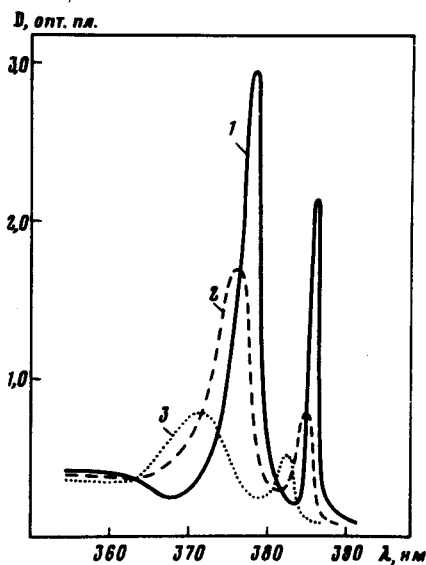


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость среднего радиуса микрокристаллов  $\text{CuCl}$  от времени термообработки при температуре: 1 –  $550^\circ\text{C}$ , 2 –  $625^\circ\text{C}$

Рис. 2. Спектры поглощения при  $T = 4,2\text{ K}$  образцов с различным значением среднего радиуса микрокристаллов  $\text{CuCl}$ : 1 –  $\bar{a} = 310\text{ \AA}$ , 2 –  $\bar{a} = 100\text{ \AA}$ , 3 –  $\bar{a} = 25\text{ \AA}$

На рис. 1 приведены экспериментальные значения среднего радиуса выделившихся в матрице в результате термообработки микрокристаллов  $\text{CuCl}$  в зависимости от времени прогрева при двух различных температурах. Размеры микрокристаллов были измерены методом малоуглового рентгеновского рассеяния [5] в приближении монодисперсных сферических частиц<sup>1)</sup>. Как видно из рисунка, экспериментально действительно наблюдается зависимость  $\bar{a} \sim t^{1/2}$ , указывающая на переконденсационный характер роста микрокристаллов полупроводниковой фазы в матрице. Наклон прямых на рисунке, т. е. скорость роста микрокристаллов, сильно зависит от температуры термообработки и определяется коэффициентом диффузии  $D$ , экспоненциально зависящим от температуры. Таким образом, при выращивании полупроводниковых кристаллов в стеклообразной матрице оказывается возможным, выбирая условия термообработки (температуру и время), получать микрокристаллы любого наперед заданного размера в широких пределах

<sup>1)</sup> Авторы выражают признательность В.В.Голубкову за проведение рентгеновских измерений.

от десятков до сотен и более ангстрем. Следует отметить также, что частицы полупроводниковой фазы находятся в процессе термообработки в жидком состоянии, так как температура плавления кристаллов  $\text{CuCl}$  составляет  $440^\circ\text{C}$ , и имеют за счет поверхностного натяжения форму близкую к сферической. Можно предположить, что при кристаллизации форма частиц сохраняется и микрокристаллы  $\text{CuCl}$  в матрице можно считать в первом приближении сферическими.

На рис. 2 приведены измеренные при  $T = 4,2\text{K}$  спектры поглощения трех образцов, отличающихся величиной среднего радиуса микрокристаллов. Спектры были измерены с помощью двухлучевого спектрофотометра фирмы "Перкин — Элмер" Модель 555 на образцах толщиной  $d = 0,1$  мм, что оказывается возможным благодаря относительно низкой концентрации кристаллической фазы в стекле. Как видно из этого рисунка, при достаточно больших значениях среднего радиуса ( $\bar{a} = 310 \text{ \AA}$ ) спектр поглощения микрокристаллов  $\text{CuCl}$  диспергированных в матрице содержит две интенсивные линии ( $\lambda = 3785 \text{ \AA}$  и  $\lambda = 3865 \text{ \AA}$ ) обусловленные возбуждением экситонов, связанных с двумя спин-орбитально расщепленными валентными подзонами и совпадает со спектром поглощения тонких пленок  $\text{CuCl}$  [6]. По мере уменьшения среднего радиуса микрокристаллов наблюдается значительный коротковолновый сдвиг и уширение линий экситонного поглощения сохраняющихся в спектре вплоть до минимальных исследованных размеров микрокристаллов  $\bar{a} = 20 \text{ \AA}$ .

Обнаруженная зависимость спектрального положения линий экситонного поглощения от радиуса микрокристаллов может быть связана с квантовым размерным эффектом [7]. Действительно, носители тока и экситоны в полупроводниковом кристалле, находящемся в диэлектрической матрице, оказываются локализованными в потенциальной яме стенками которой являются границы микрокристалла. По мере уменьшения размера микрокристаллов энергия частиц в потенциальной яме будет увеличиваться, что и может привести к наблюдаемому коротковолновому сдвигу линий поглощения. В предположении сферически симметричной потенциальной ямы бесконечной глубины, а также пренебрегая дисперсией частиц по размерам, коротковолновый сдвиг, обусловленный размерным квантованием частицы с массой  $m$ , может быть описан следующим выражением [7]

$$\Delta E = \hbar^2 \pi^2 / 2 m \bar{a}^2. \quad (2)$$

Как видно из экспериментальной зависимости спектрального положения линий экситонного поглощения от среднего радиуса микрокристаллов приведенной на рис. 3, в широком диапазоне размеров действительно наблюдается линейная зависимость величины коротковолнового сдвига от  $1/\bar{a}^2$ . Значение эффективной массы определенное из наклона прямых на рис. 3 по формуле (2) оказалось равным  $m = 1,2 m_0$ , где  $m_0$  — масса свободного электрона. Эта величина расходится с литературными значениями эффективной массы электронов —  $m_e = 0,44 m_0$  и дырок —  $m_h = 3,6 m_0$  и, соответственно, с величинами приведенной и

трансляционной масс экситонов в кристаллах  $\text{CuCl}$  [8]. Расхождение может быть связано в первую очередь с дисперсией частиц по размерам, которую необходимо учитывать как при измерении радиуса микрокристаллов методом рентгеновского рассеяния, так и при определении эффективной массы из зависимости величины коротковолнового сдвига от  $1/\bar{a}^2$ .

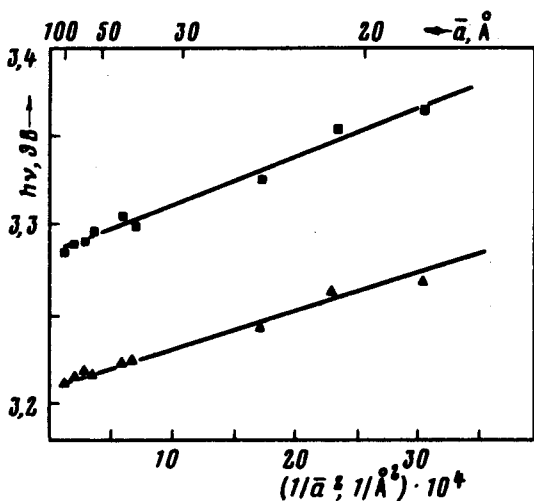


Рис. 3. Зависимость положения линий экситонного поглощения при  $T = 4,2 \text{ К}$  от величины среднего радиуса микрокристаллов.

В заключение авторы выражают благодарность В.И. Сафарову за полезные обсуждения и В.А.Цехомскому за предоставление образцов стекол.

Государственный оптический институт  
им. С.И.Вавилова

Поступила в редакцию  
29 июля 1981 г.

### Литература

- [1] Dingle R. *Advances in Sol. St. Phys.*, 1975, XV, 21 P.W.
- [2] Hartstein A., Fowler A. *Proc 13<sup>th</sup> Int. Conf. on Phys. of Sem.*, Rome, 1976, 741.
- [3] Екимов А.И., Онущенко А.А., Цехомский В.А. *ФХС*, 1980, 6, 511.
- [4] Лифшиц И.М., Слезов В.В. *ЖЭТФ*, 1958, 35, 479.
- [5] Голубков В.В., Титов А.П., Порай-Кошиц Е.А. *ПТЭ*, 1975, 1, 215.
- [6] Nikitine S. *Progress in Semicond*, 1962, 6, 269.
- [7] Давыдов А.С. *Квантовая механика*, М., 1963, 149.
- [8] Kato N., Goto T., Ueta M. *J. Phys. Soc. Japan*, 1974, 36, 169.