

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ФОСФИДЕ ГАЛЛИЯ

Куликова О.В. – доктор, Кузнецов А.В. – аспирант, Пышкин С.Л. – доктор хабилитат,
Симинел А.В. – доктор, Раку А.В. – аспирант

(Институт прикладной физики, Академия Наук Республики Молдовы, Кишинев)

Представлены образцы nano-GaP, полученные коллоидальным методом. Результаты рентгенографического анализа, спектров комбинационного рассеяния и SEM подтверждают получение наноразмерного GaP. Приведена интерпретация спектров фотолюминесценции и приведён анализ зависимости интенсивности пиков фотолюминесценции от уровня возбуждения.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес исследователей к нанокристаллическим полупроводникам связан с привлекательностью относительно простых методов получения пористых материалов и потребностью в них как с чисто научной [1, 2], так и практической точек зрения [3]. Достиженные в последние годы результаты в изучении свойств пористого Si стимулировали исследования полупроводниковых соединений III-V.

Свойства пористого GaP интересны тем, что исходный материал, как и Si, является не прямозонным и имеет подобное Si строение зонной структуры, что дает возможность использовать общий подход в интерпретации, характерной для пористых полупроводников интенсивной фотолюминесценции.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В данной работе представлены результаты исследования образцов nano-GaP, полученных коллоидальным методом. Метод характеризуется низкой температурой (<math><100^{\circ}\text{C}</math>) и сравнительно малым временем получения (до 5 часов). Исследовался как порошкообразный nano-GaP (I тип), так и находящийся в растворе (II тип). Образцы первого типа представляли собой мелкие конгломераты наночастиц, второго типа – отдельные *не слипшиеся* частицы в коллоидном растворе.

Для идентификации полученных нанокристаллов использовался метод спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгеновской порошковой дифракции (дифрактометр «DRON», излучение Cu-K α). На рис.1 представлены спектры комбинационного рассеяния света образцов nano-GaP и, для сравнения, монокристаллического GaP, полученные при возбуждении 514,5 нм при комнатной температуре.

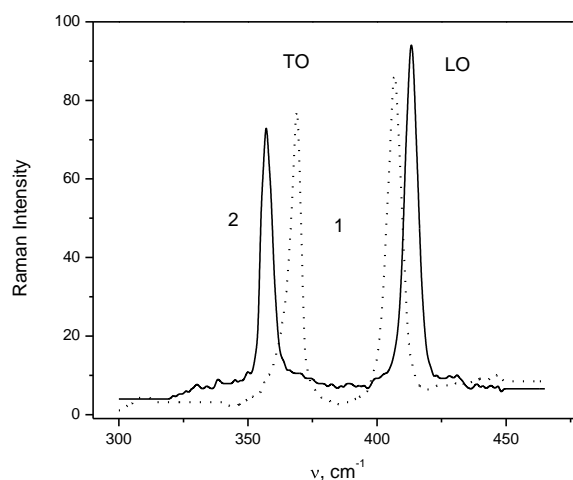


Рис.1 Спектры комбинационного рассеяния GaP: 1 – объемных кристаллов (пунктир); 2 – nano кристаллов, полученных коллоидальным методом (сплошная).

Спектр объемного кристалла (кривая 1) содержит симметричные пики с частотой 405 cm^{-1} (рассеяние с участием продольных LO фононов) и 370 cm^{-1} (рассеяние с участием поперечных TO фононов). В спектре комбинационного рассеяния от наноразмерного GaP наблюдаются обе линии, но их контур не симметричный и наблюдается частотный сдвиг.

Для определения размеров зерен полученных материалов использовался сканирующий электронный микроскоп (SEM) (рис.2).

Микроскопия nano кристаллов показывает размеры зерна порядка 10 nm.

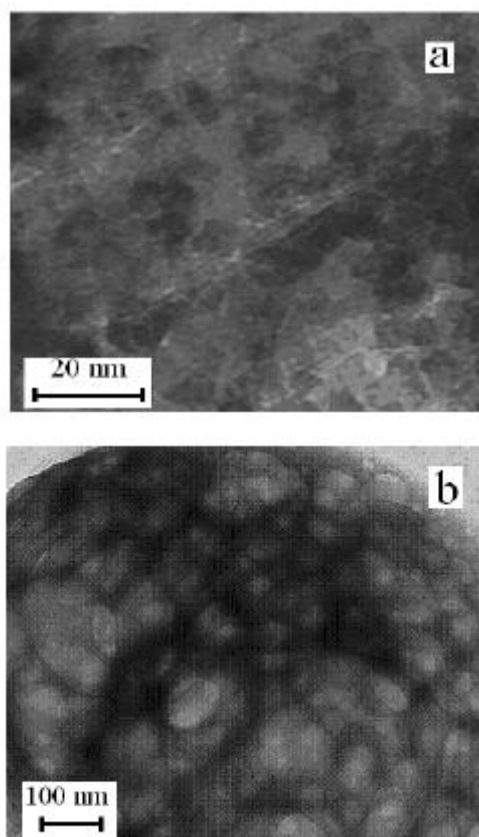


Рис.2. SEM изображение зерен нанокристаллов GaP: а) после фильтрации и разделения по фракциям б) до разделения по фракциям.

Фотолюминесценция фосфида галлия возбуждалась лазерами YAG: Nd³⁺ ($\lambda_{\text{воз1}} = 532 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{воз2}} = 355 \text{ nm}$) и азотным (N₂) ($\lambda_{\text{воз3}} = 337 \text{ nm}$). Спектры фотолюминесценции исследовались при комнатной температуре в области длин волн 350-1000 nm.

Спектры фотолюминесценции образцов I и II типов содержат несколько пиков в видимой области (рис. 3).

Для всех исследуемых образцов полосы имеют одинаковую форму, что может свидетельствовать о единой природе излучательных переходов. Интенсивность фотолюминесценции более чем на два порядка выше в образцах II типа (рис. 3а).

Форма кривых фотолюминесценции представляет собой суммарный спектр трех гауссовых функций с максимумами в спектральных областях 2.7эВ, 2.9 эВ и 3.1 эВ (рис. 3б). Фиолетовое и зеленое излучение связано с переходами из зон проводимости в валентную зону ($E_g^{\text{dir}} = 2.78 \text{ эВ}$, $T = 300 \text{ K}$). Можно предположить, что широкий спектр фотолюминесценции вызван распределением наночастиц по диаметру. В нанокристаллах, как показывают ранние исследования пористых материалов [6], люминесценция обусловлена взаимодействием экситона-

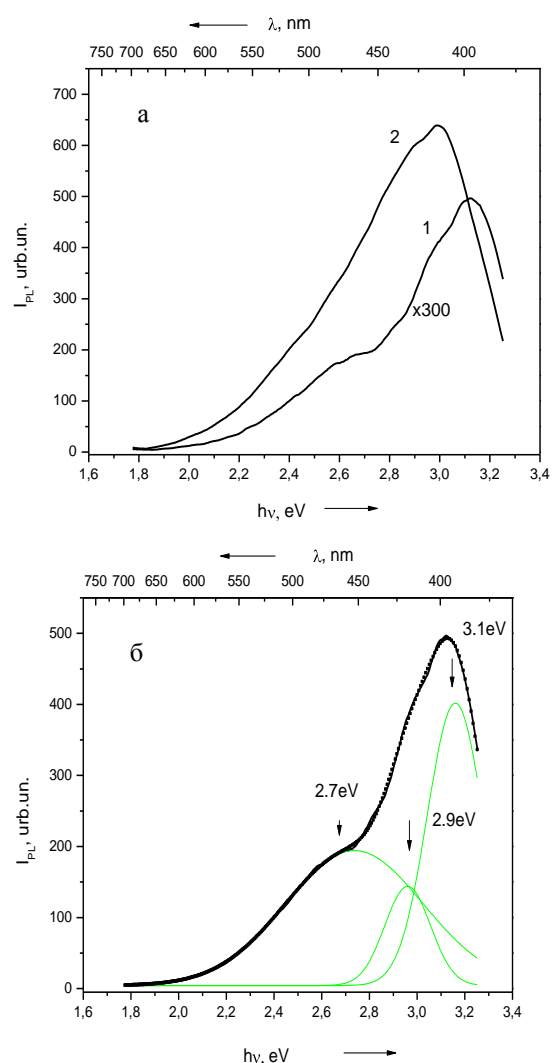


Рис.3 Спектры фотолюминесценции наноразмерных образцов GaP типа I (кривая 1а, 1б) и II (кривая 2а) при возбуждении $\lambda_{\text{воз2}} = 355 \text{ nm}$ при $T = 300 \text{ K}$.

связанной пары электрона и возникающей при его возбуждении дырки. Энергия связи такого электрона невелика и при комнатной

температуре, когда средняя энергия тепловых флуктуаций ~ 0.026 эВ, обуславливает наличие небольшого числа экситонов.

В нанокристаллическом GaP энергия связи экситона может вырасти на порядок по сравнению с тепловой. Такие сильно связанные экситоны с меньшей вероятностью будут диссоциировать термически, но будут аннигилировать излучательно, что дает возможность наблюдать фотолюминесценции уже при комнатной температуре.

Сравнение пиков фотолюминесценции различных образцов показывает, что с уменьшением размеров наночастиц происходит сдвиг полосы фотолюминесценции в коротковолновую область спектра. Для фиолетового излучения $\lambda_{\text{макс1}}$ сдвигается от 425 до 400 нм и интенсивность фотолюминесценции при этом увеличивается на порядок. Это следствие квантоворазмерного эффекта - из-за ограниченного размера наночастиц энергия электронов и дырок квантуется, что ведет к увеличению ширины запрещенной зоны.

Широкий пик с максимумом при 460 нм (2.7 эВ) определяется эмиссией на дефектах, появление которых может быть связано с замещением фосфора кислородом в структуре фосфида галлия. Интенсивность этого пика существенно возрастает при возбуждении $\lambda_{\text{воз}}=532$ нм (рис. 4).

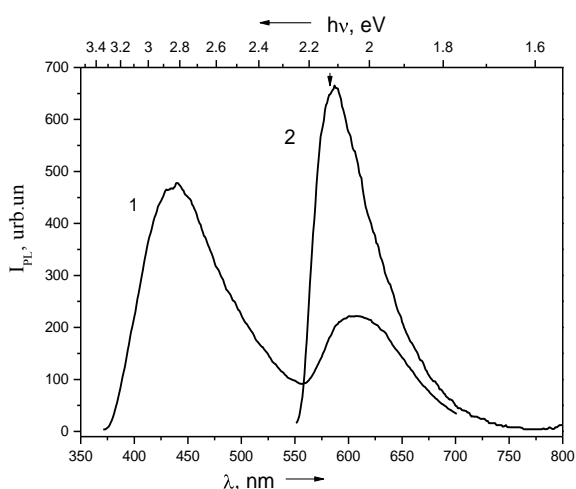


Рис.4 Спектры фотолюминесценции nano-GaP при возбуждении 337 нм (кривая 1) и 532 нм (кривая 2) при комнатной температуре.

Предполагаемую природу этого пика подтверждают и рентгеновские исследования. Дифрактограммы образцов с интенсивным пиком фотолюминесценции при 460 нм показывают большую концентрацию Ga_2O_3 в составе образцов, максимум фотолюминесценции которого приходится на эту длину волны.

Проведенные исследования образцов показывают, что фотолюминесценция наноразмерного фосфида галлия на несколько порядков выше, чем в объемном фосфида галлия.

Следующий этап работы предполагает создание и исследование нанокмполитов на базе фосфида галлия.

Работа выполнена при поддержке гранта STCU, Проект №4610.

ЛИТЕРАТУРА

1. VAN DRIEL, A.F.; BRET, B.P.J.; VANMAEKELBERGH, D.; KELLY, J.J. *Surface Science*, 2003, 529, p. 197–203.
2. RIVOIRE, K.; FARAON, A.; VUCKOVIC, JE. J. *Applied Physics Letters*, 2008, 93, p. 63–103.
3. MANCIU, F. S.; SAHOO, Y.; MACRAE, D.J.; FURIS, M.; McCOMBE, B.D.; PRASAD, P.N. *J. Applied Physics Letters*, 2003, 82, N. 23.
4. UNG THI DIEU THUY; TRAN THI THUONG HUYEN; NGUYEN QUANG LIEM; PETER REISS. *J. Materials Chemistry and Physics*, 2008, 112, p. 1120–1123.
5. PYSHKIN, S.L.; BALLATO, J.; CHUMANOV, G.; DIMAIO, J.; SAHA, A.K. *Symp. "Nanoelectronics and Photonics"*, 2006 NSTI Nanotech Conference, Boston, May 7–11, *Technical Proceedings of the Conference*, 2006, Vol. 3, p. 194–197.
6. БЕЛОГОРОХОВ, А.И.; БЕЛОГОРОХОВА, Л.И. *Оптические фононы в цилиндрических нитях пористого GaP, ФТТ*, 2001, т.43, вып.9, с. 1693–1697.

CZU: 621.311.592

PHOTOLUMINESCENCE at NANO GaP

**Kulikova O.V. – dr., Cuznetsov A.V. – post-graduate student, Pyshkin S.L. – dr. habilitate,
Siminel A.V. – dr., Racu A.V. – post-graduate student**
(Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of Moldova, Chisinau)

The results of the X-rayed analysis, the spectra of combined dispersion and SEM confirm that nanodimensional GaP crystals have been obtained. The interpretation of photoluminescence spectra and the analysis of intensity dependence of photoluminescence maximum on the excitation level are presented in the paper.

Prezentat la redacție la 23.06.2011