

Министерство образования и науки Российской Федерации  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физики полупроводников

**Исследование оптических свойств и микроструктуры сульфида свинца**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 412 группы

направления 11.03.04 «Электроника и наноэлектроника»

факультета нано- и биомедицинских технологий

Дудкиной Марии Николаевны

Научный руководитель

профессор, д.ф.-м.н., профессор \_\_\_\_\_

должность, ученая степень, ученое звание

подпись, дата

А.Г. Роках

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

профессор, д.ф.-м.н., профессор \_\_\_\_\_

должность, ученая степень, ученое звание

подпись, дата

А.И. Михайлов

инициалы, фамилия

Саратов 2018

## **ВВЕДЕНИЕ**

Сульфид свинца используется для создания фотоприёмников начиная с первой половины XX века. В начале он применялся в виде природных поликристаллов (галенита), которые в основном использовались для изготовления фотоприемников инфракрасной (ИК) области спектра. В лабораторных исследованиях, выполненных на кафедре физики полупроводников, сульфид свинца входил в состав твёрдого раствора в поликристаллические пленки CdS - PbS. В этих исследованиях было показано что, несмотря на сравнительно малое содержание (10% весовых) сульфид свинца оказывал существенное влияние на оптические спектры указанных плёнок. Это послужило причиной для отдельного исследования оптических свойств сульфида свинца. Поскольку свойства полупроводников, в частности полупроводниковых плёнок, зависят от технологии их приготовления, необходимо установление взаимосвязи между структурными, электрофизическими и оптическими свойствами изучаемых объектов. Целью настоящей работы является исследование оптических спектров и микроструктуры порошкового PbS и КТ на его основе. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Исследование микрофотографий поверхности плёнок;
- Исследование рентгеновских спектров и состава плёнок;
- Исследование спектров отражения и пропускания.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

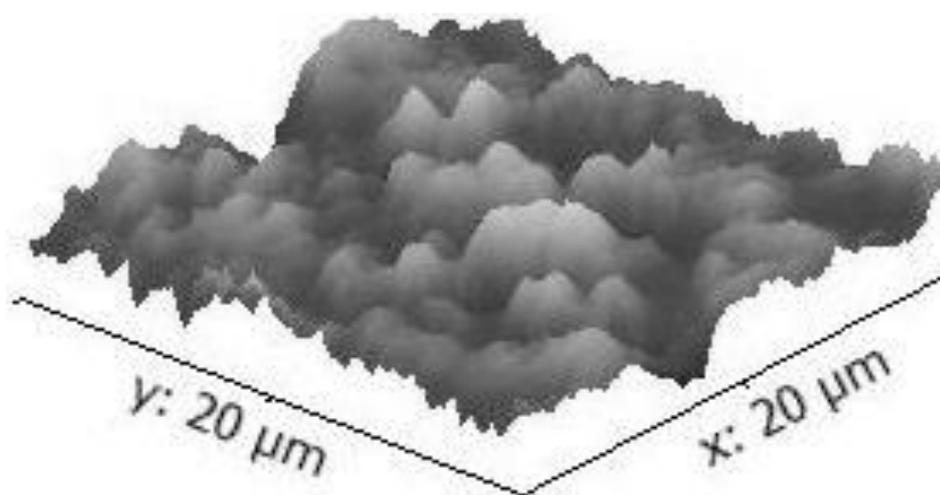
В мультизёрном слое полученных химически наночастиц PbS (50-70 nm) наблюдались максимумы поглощения 7, 10, 17  $\mu\text{m}$ , которые интерпретированы электронными переходами по правилам квантования энергии для квантовых точек.

С развитием технологий полупроводниковых наноразмерных и субмикронных частиц активно ведутся исследования по созданию на их основе

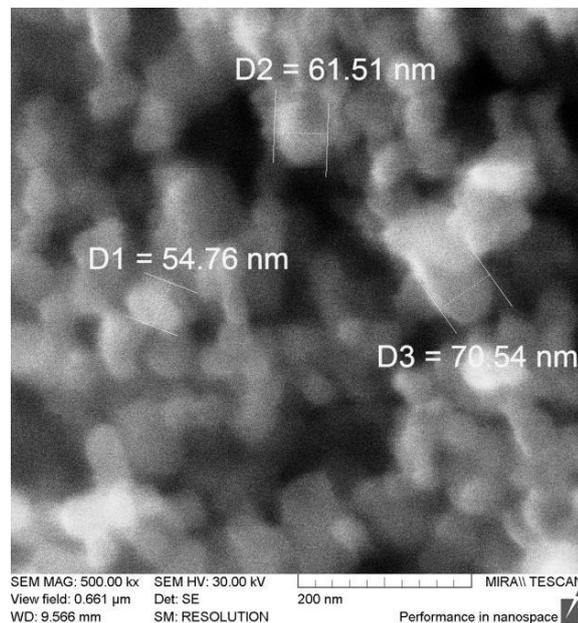
приборных, например, мультизёрренных, структур. При этом большинство работ посвящены широкозонным полупроводникам  $A^2B^6$  с исследованиями типичных для них явлений фотопроводимости, фото- и катодолюминесценции. Представляют, однако, научный и практический интерес исследования узкозонных полупроводников, спецификой которых является наличие в них суперлёгких и суперподвижных электронов, что приводит, в частности, к проявлению плазменного резонанса в длинноволновой области наночастиц узкозонной субфазы  $Pb_xCd_{1-x}S$ .

Изучение этих явлений в частицах и на их границах в мультизёрренной структуре может позволить решать задачи регистрации и получения излучений в средней и дальней инфракрасной областях спектра.

Мультизёрренная структура представляла собой электроосаждённый на стеклянную с ITO подложку близкой к кубической форме наночастиц (40 – 70 нм)  $PbS$ , полученных химической реакцией гидроксида натрия и нитрата свинца в водном растворе. Контроль формы и размеров частиц в мультизёрренном слое проводился на сканирующем туннельном микроскопе Nanoeducator – 2 – NT – MDT (СТМ-изображение, рисунок 1 (а)) и на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ-изображение, рисунок 1,(b)).



а



b

Рисунок 1 – Микроизображения образцов: *a* – типичная СТМ-3D-топограмма мультизёрненного слоя; *b* - СЭМ-изображение нанопорошка PbS с определением характерного размера зерен.

Слои на основе частиц PbS можно представить как совокупность кристаллитов с разной плотностью упаковки, при этом воздушные или иные прослойки между кристаллитами будут определять «рыхлость» такой структуры. Роль связующего между частицами, а также между частицами и подложкой будет играть «биндер» из органического поверхностно-активного вещества и растворителя, и, тем не менее, структуру такого покрытия будут определять частицы полупроводника PbS. На рисунке 2 показана рентгенограмма квантовых точек (КТ) PbS в толуоле с объемным содержанием 10 %, высаженных на поверхность стеклянной подложки и нанопорошка, полученного в коммерческих условиях химическим способом из водного раствора в виде наночастиц - кристаллитов. Исходный размер КТ (~4 нм) был значительно меньше самых мелких частиц порошка (50-70 нм по данным электронной микроскопии), уширение максимумов дифракции показало, что при осаждении средний размер КТ, определенный в соответствии с формулой

Дебая - Шеррера, практически не изменялся, а уточненный размер частиц нанопорошка оказался порядка 15 нм.

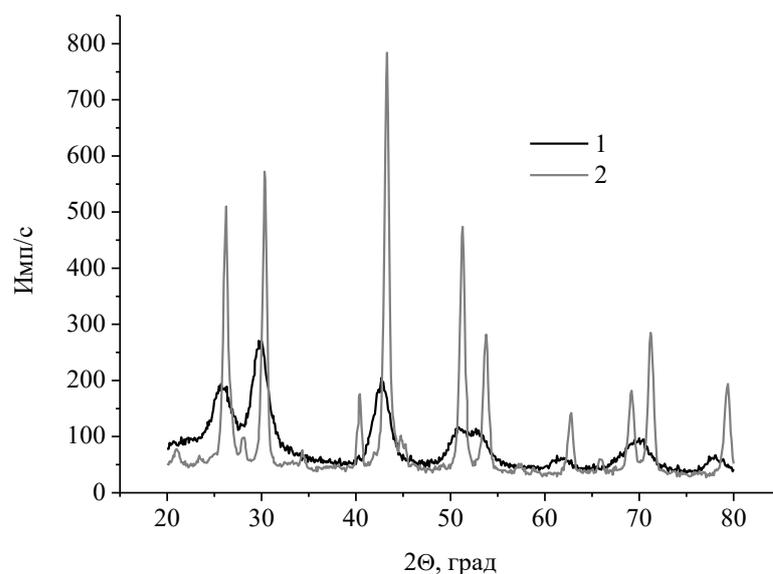


Рисунок 2 Рентгенограмма КТ (1) и порошка PbS (2).

Из анализа спектров на рисунке 2 также следует присутствие в слое фазы окислов свинца, что говорит об активной роли кислорода, в том числе из окружающей среды, поскольку окисление нанопорошков PbS с размером частиц 10 – 20 нм, как обнаружено, начинается при температуре на 450 К ниже температуры начала окисления объемного сульфида свинца (870 К).

Измерения методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) проводились на ИК–Фурье спектрометре Nicolet 6700 с использованием приставки, позволяющей максимально снизить рассеяние света за счет плотного контакта образца с оптически более плотной средой.

Анализ спектра отражения в области плазменного резонанса проводился с использованием основных соотношений для круговой частоты  $\omega$  и длины волны  $\lambda_\omega$ :  $\omega^2 = nq^2(m\epsilon)^{-1}$ ,  $\lambda_\omega = 2\pi c/\omega = 2\pi c q^{-1} n^{-1/2} (m\epsilon)^{1/2}$ , где:  $q$  – заряд электрона;  $c$  – скорость света. Спектр НПВО мультизеренного слоя PbS представлен на рисунке 3.

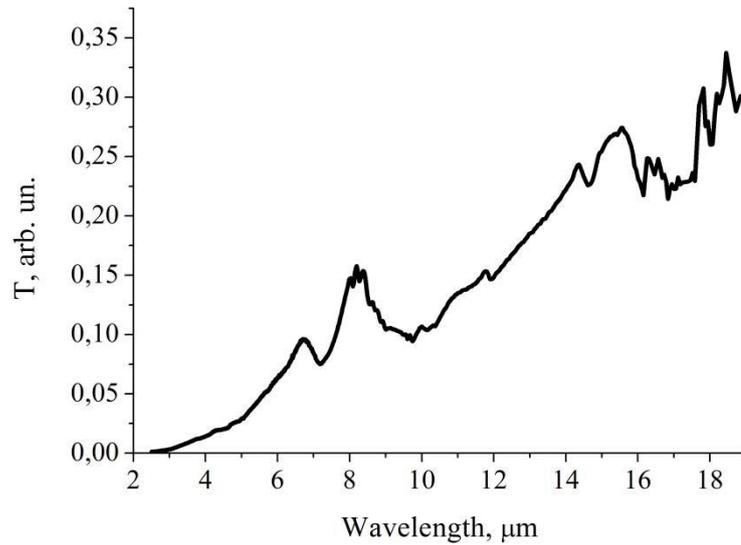


Рисунок 3 – Спектр НПВО мультизёрённого слоя PbS.

На мультизёрённом слое PbS не удалось надёжно наблюдать сигнал отражения, и был использован более чувствительный метод НПВО. На рисунке 3 представлен спектр отражения (НПВО) для мультизёрённого слоя PbS, где наблюдается несколько минимумов: 17, 10, 7  $\mu\text{m}$ . Полученные спектральные зависимости явно не соответствуют обычно получаемым картинам: плазменно-резонансным (рисунок 3) или интерференционным.

С учётом того, что для PbS  $m/m_0 \ll 1$  и  $\Lambda$  может иметь относительно большие значения, его наночастицы 50-70 nm (рисунок 1) можно рассматривать как квантовые точки (КТ). Тогда можно считать, что значения энергии электронных переходов должны подчиняться правилам квантования для КТ с размером  $a$ , и энергетический спектр подчиняется формуле:

$$E = \frac{\hbar^2(i^2 + k^2 + l^2)}{2ma^2}$$

где:  $i, k, l = 1, 2, 3 \dots$  – числа, соответствующие номерам уровней (подзон) переходов. Вычисления по этой формуле для значений  $m=0.055m_0$  и  $a=50$  nm дают ряд величин максимумов поглощения для первых четырёх разрешённых уровней (подзон): 34, 17, 10, 7  $\mu\text{m}$ , что хорошо соответствует данным минимумов НПВО рисунка 10, кроме длины волны 34 микрометра, которая аппаратно не разрешена.

Таблица 1 – Сводка литературных данных по PbS

$E_g$ , eV	$\epsilon/\epsilon_0$	$\lambda_r$ , $\mu\text{m}$	$m/m_0$	$\Lambda$ , nm	$n_c$ , $\text{cm}^{-3}$
0,38	17	3,1	0,055	22	$10^{17}$

Здесь:  $n$  – концентрация электронов в зоне проводимости;

$E_g$  – ширина запрещенной зоны;

$\lambda_r[\mu\text{m}] = 1,24/E_g[\text{eV}]$  – «красная» граница спектра собственного поглощения;

$m/m_0$  – отношение эффективной массы электрона в зоне проводимости к его массе «покоя»;

$\lambda_{\omega}$  – длина волны плазменного резонанса;

$\Lambda = h(2mE)^{-1/2}$  – длина волны де Бройля для электрона ( $h$  – постоянная Планка,

$E$  – энергия электрона, отсчитанная от уровня Ферми);

$n_c = (\Lambda)^{-3}$  – критическое (для кулоновского взаимодействия) значение концентрации электронов.

На рисунке 4 показан спектр оптического пропускания квантовых точек и порошка сульфида свинца. Мы видим, что в области 3500 нм существует серия из двух минимумов, напоминающая экситонную. Имеется менее выраженная серия в области 4250 нм, которая может быть связана со второй экситонной серией сульфида свинца. Аналогичные результаты наблюдались в недавно опубликованной работе. Для удобства сравнения ниже приводится отрывок из этой статьи.

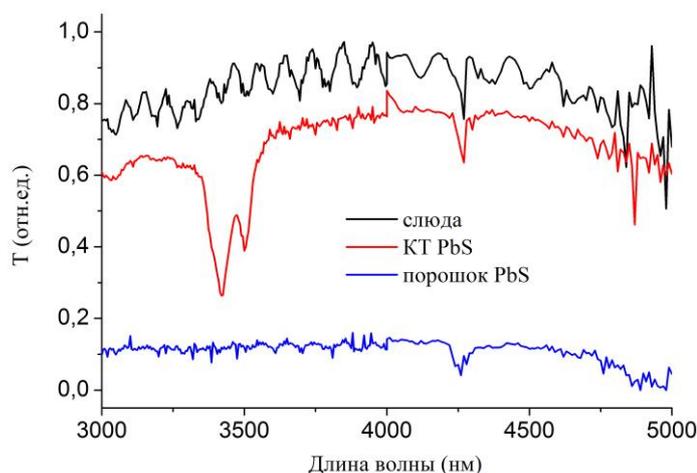


Рисунок 4 – График оптического пропускания КТ сульфида свинца, порошка сульфида свинца и слюды.

Из сравнения полученных нами результатов для сульфида свинца с опубликованными для CdS-PbS мы видим практически полное отражение спектрального отражения экситонных серий для этих двух веществ, включающих в свой состав сульфид свинца.

Из проведенных исследований следует отметить несколько основных свойств пленок PbS и CdS-PbS:

1 Порошок сульфида свинца, который классифицировался изготовителем, как аморфный, обнаруживает микро - и наноструктуру, о чем можно судить по микроскопическим и рентгено исследованиям (рисунок 8б и рисунок 9).

2 Спектры отражения обнаруживает минимумы, которые согласно расчетам могут быть обусловлены плазменным резонансом носителей заряда (для порошка сульфида свинца).

3 Вблизи края основного оптического поглощения обнаружены серии, напоминающие экситонные, хотя проявление экситонов в узкозонном полупроводнике при комнатной температуре может быть поставлено под сомнение, следует отметить, что мы имеем дело с квантово размерными структурами, в которых такие проявления наблюдались рядом исследователей.

Характерным для вышеописанных результатов, является практически полное совпадение спектров экситонов с результатами, опубликованными в

статье. Указанный факт, на наш взгляд, не является случайным совпадением. Он может свидетельствовать о наличии фазы «чистого» сульфида свинца в пленках CdS-PbS. Как было показано сотрудниками кафедры физики полупроводников (Роках А.Г., Шишкин М.И.) в ближней ИК области спектра имеется широкие полосы люминесценции, говорящие о том, что твердый раствор CdS в PbS, является непрерывным, а состоит из отдельных фаз. Теперь к числу этих фаз можно отнести и фазу «чистого» сульфида свинца, что до сих пор не являлось очевидным.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Проведенные исследования микроструктуры и оптических свойств порошка и квантовых точек сульфида свинца, носящие предварительный характер, показали наличие следующих закономерностей:

1) Аморфный, по мнению изготовителя, порошок сульфида свинца имеет нано – и микроструктуру.

2) Элементы наноструктуры порошка сульфида свинца можно рассматривать как квантовые точки вследствие большой длины волны де Бройля для электронов проводимости (малой эффективной массы носителей заряда) в этом материале.

3) В предположении вклада квантовых точек в состав порошка сульфида свинца положение минимумов спектра отражения подчиняется известным закономерностям.

4) Для квантовых точек сульфида свинца обнаружены две спектральные серии, которые можно отнести к экситонным. Эти серии по своему спектральному положению совпадают с недавно опубликованными для поликристаллических пленок CdS – PbS. Следует отметить, что проявление экситонов для такого узкозонного полупроводника, как PbS, при комнатной температуре известны из литературных данных.

5) Указанные в пункте 4 закономерности также указывают на наличие отдельной фазы «чистого» сульфида свинца в пленках CdS – PbS.