

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/326457028>

Получение и исследование наноструктурированных поликристаллических слоев и систем с квантовыми точками на основе халькогенидов свинца (Диссертация к. ф.....)

Thesis · July 2018

CITATIONS

0

READS

309

1 author:



[Evgenia Maraeva](#)

Petersburg State Electrotechnical University

96 PUBLICATIONS 282 CITATIONS

SEE PROFILE

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»**

На правах рукописи

МАРАЕВА ЕВГЕНИЯ ВЛАДИМИРОВНА

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ И СИСТЕМ С КВАНТОВЫМИ
ТОЧКАМИ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА**

Специальность: 01.04.10 – Физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель -
доктор физико-математических наук,
профессор Мошников В. А.

Санкт-Петербург – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. Физико-химические свойства халькогенидов свинца, методы их получения и исследования (литературный обзор).....	12
1.1. Особенности физических свойств халькогенидов свинца.....	12
1.2. Методики синтеза наночастиц на основе халькогенидов свинца.....	19
1.2.1. Получение слоев на основе сульфида свинца методом химического осаждения из водных растворов.....	19
1.2.2. Синтез частиц сульфида свинца в полимерах.....	22
1.2.3. Методика синтеза нанокристаллического PbS с использованием триоктилфосфиноксида (trioctylphosphine oxide, ТОРО).....	23
1.2.4. Прочие методы осаждения из растворов.....	24
1.2.5. Осаждение PbSe из цитратно-амиачного раствора.....	25
1.3. Практическое применение и устройства на основе халькогенидов свинца.....	26
1.4. Выводы по главе 1.....	28
ГЛАВА 2. Физико-химический анализ системы Pb-S-O	30
2.1. Метод диаграмм парциальных давлений и его возможности.....	31
2.2. Термодинамический анализ процессов окисления слоёв на основе сульфида свинца	36
2.3. Выводы по главе 2.....	43
ГЛАВА 3. Получение и отжиг слоев на основе твердых растворов селенида свинца – селенида кадмия	44
3.1. Получение исходных излучающих слоев и проведение термических отжигов в кислородсодержащей атмосфере с добавлением йода	45
3.2. Термодинамический анализ физико-химических процессов взаимодействия твердых растворов с компонентами газовой среды (кислород, йод).....	47
3.3. Исследование микроструктуры и фазового состава исходных слоев	

и слоев, отожженных при различных условиях.....	57
3.3.1. Анализ фазового состава исходных слоев.....	59
3.3.2. Анализ микроструктуры исходных слоев.....	61
3.3.3. Анализ фазового состава и микроструктуры отожженных слоев.....	65
3.4. Выводы по главе 3	73
ГЛАВА 4. Развитие модельных представлений о физико-химических процессах наноструктурирования слоев на основе халькогенидов свинца при отжиге в кислородосодержащей атмосфере с добавлением йода	76
4.1. Модель формирования оксидных слоев в наноструктурированных материалах на основе халькогенидов свинца при обработке в атмосфере кислорода и йода	76
4.2. Исследование слоев методом Оже-спектроскопии	81
4.3. Исследование изменения внутризеренного состава наноструктурированных материалов в зависимости от температурно-временных режимов отжига и состава окисляющей среды.....	85
4.4. Исследование спектральных особенностей люминесценции постотжиговых слоев на основе твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xSe$	90
4.5. Выводы по главе 4.....	94
ГЛАВА 5. Развитие технологии получения наноструктурированных слоев халькогенидов свинца на основе коллоидных наночастиц	95
5.1. Получение слоев на основе сульфида свинца методом химического осаждения из водных растворов.....	95
5.1.1. Выбор прекурсоров и методика получения	95
5.1.2. Исследование фазового состава синтезированных материалов на основе PbS методом рентгеновского фазового анализа.....	97
5.1.3. Анализ морфологии слоев на основе PbS методами атомно-силовой и оптической микроскопии.....	99
5.1.4. Исследование спектров люминесценции слоев на основе PbS...	103
5.2. Низкотемпературный синтез ККТ сульфида свинца с использованием сероводорода и ацетата свинца	104

5.2.1. Синтез коллоидного раствора наночастиц сульфида свинца и нанесение его на подложки.....	104
5.2.2. Исследование спектров фотолюминесценции полученных растворов.....	111
5.3. Новые композиционные материалы на основе коллоидных наночастиц халькогенидов свинца в пористых матрицах.....	113
5.3.1. Исследование наносистемы «пористый кремний – коллоидные квантовые точки PbS».....	115
5.3.2. Исследование процессов капиллярной конденсации в пористом кремнии.....	121
5.3.3. Золь-гель синтез пористых материалов системы $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ и исследование их удельной поверхности.....	130
5.3.4. Нанесение наночастиц сульфида свинца на поверхность пористого кремния и золь-гель матриц $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$	136
5.4. Выводы по главе 5	140
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	142
Список литературы.....	144

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Халькогениды элементов IV группы являются традиционными материалами для термоэлектричества и ИК - оптоэлектроники [1-3]. На современном этапе развития физики и техники полупроводников особое внимание уделяется наноструктурированию поликристаллических структур, а также методам получения и исследования наночастиц, в которых проявляется зависимость свойств от размеров, – так называемых квантовых точек [4]. Изменяя размеры наночастиц, можно управлять значением эффективного энергетического зазора. Материалы и устройства на их основе востребованы во многих областях науки и техники, включая термоэлектричество, солнечную энергетику, сенсорику, медицину и др.

В СПбГЭТУ халькогениды элементов 4 группы исследуются, начиная с 60-х гг прошлого столетия. Обзор основных результатов работ, выполненных в СПбГЭТУ, обобщен в монографии [5]. Анализ существующих разработок по фотоприемникам и излучателям, работающих в спектральном диапазоне 2 ... 5 мкм, показывает, что на базе наноструктурированных поликристаллических слоев бинарных соединений и твердых растворов, а также структур с квантовыми точками халькогенидов свинца могут быть созданы эффективные приборы. Эти приборы способны работать в неохлаждаемом режиме, обладать высоким быстродействием, малым энергопотреблением и небольшими габаритно-весовыми параметрами [6].

Все эти технические параметры зависят от таких факторов, как размеры зерен, концентрация носителей заряда в них, форма зерен и геометрия контактов между ними, наличие или отсутствие смены типа проводимости внутри зерна и др. Несмотря на многочисленные работы, остаются недостаточно изученными закономерности процессов, протекающих на интерфейсах между зернами при окислительном наноструктурировании. Это связано с разнообразными сложными продуктами окисления халькогенидов

свинца и их влиянием на фоточувствительные свойства слоев, о которых известно, начиная с классической работы [7]. От толщины прослоек между зернами, их состава, отклонения от стехиометрии, степени легирования также зависят электрофизические и оптоэлектронные свойства приборных структур и их быстродействие. Для сдвига спектральных зависимостей в область более коротких длин волн широко используются твердые растворы селенида свинца – селенида кадмия. Для улучшения фотолюминесцентных свойств экспериментально установлено влияние отжига в парах йода. Однако вопросы взаимодействия йода с компонентами этих систем являются дискуссионными. Также непонятными являются существующие в литературе данные, свидетельствующие о том, что при повышенных температурах одним из продуктов окисления халькогенидов, например, сульфида свинца [8], может являться свинец в виде микро- и нановыделений. Остаются дискуссионными вопросы о существенной роли кислорода в объеме зерна в повышении фотолюминесценции [9]. В связи с этим важным представляется развитие моделей об образовании оксидной оболочки и методик использования физико-химических закономерностей для обеспечения проникновения кислорода во весь объем зерна.

Знание закономерностей образования оксидных фаз также актуально для расширения применения наночастиц халькогенидов свинца и в перспективе формирования из них структур.

В СПбГЭТУ ранее были разработаны оригинальные методики на основе атомно-силовой микроскопии (АСМ), обеспечивающие получение дополнительной информации о распределении носителей заряда внутри зерен и определение состава оксидов на интерфейсе [10, 11]. Это позволяет расширить круг решаемых материаловедческих задач.

Таким образом, тема диссертационной работы, посвященной получению и исследованию наноструктурированных поликристаллических слоев и систем с квантовыми точками на основе халькогенидов свинца, актуальна и представляет научный и практический интерес.

Целью работы являлось развитие модельных представлений о физико-химических процессах, протекающих на интерфейсе зерен халькогенидов свинца при наноструктурном окислении в газовой среде с различным составом, и об особенностях образования коллоидных квантовых точек халькогенидов свинца в водных растворах.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

1. Проведение комплексного термодинамического анализа фазовых равновесий в системе Pb-S-O методами диаграмм парциальных давлений и методом триангуляции.

2. Развитие физико-химической модели, объясняющей природу возникновения свободного свинца на интерфейсе оксидной фазы и зерна при повышении температуры окислительного отжига.

3. Разработка модели кинетики роста оксидного слоя и реализация способа управления процессами проникновения кислорода внутрь зерен халькогенидов свинца. Научно-техническое решение этой задачи обеспечивается введением в состав газовой среды компонентов, продукты реакции которых являются летучими.

4. Модернизация методики рентгеновского фазового анализа и создание программного продукта для построения модельных рентгеновских дифракционных линий с возможностью аппроксимации посредством функции Лоренца, Гаусса или их суперпозиции.

5. Анализ влияния механических напряжений на изменение параметров кристаллической решетки. Экспериментальное изучение возникновения механических напряжений в условиях окислительного наноструктурирования (при варьировании состава шихты, состава газовой среды, температурно-временных режимов).

6. Исследование влияния условий получения и отжига на спектры фотолюминесценции поликристаллических слоев селенида свинца – селенида кадмия с наноструктурными оксидными прослойками.

7. Получение коллоидных наночастиц сульфида свинца и исследование фотолюминесцентных свойств слоев на основе коллоидных наночастиц сульфида свинца, покрытых лигандными группами разной природы.

9. Разработка методик формирования и анализа новых нанокompозитных материалов на основе пористого кремния с капсулированными наночастицами сульфида свинца.

10. Разработка методик оценки пористости и анализ пористых матриц для систем «пористый материал – капсулированные наночастицы халькогенидов свинца» и изучение особенностей изменения спектральной зависимости люминесценции.

Научной новизне отвечают все научные положения.

Практическая значимость работы:

1. Установлены механизмы изменения физико-химических процессов, происходящих при окислении поликристаллических слоев на основе халькогенидов свинца в присутствии и отсутствии йода, которые могут быть использованы для получения излучателей с высокой интенсивностью фотолюминесценции.

2. Предложена совокупность методов, позволяющая прогнозировать состав возникающих оксидных фаз при отжиге поликристаллических слоев на основе халькогенидов свинца в кислородосодержащей атмосфере. Это обеспечивает возможность выбора условий для снижения концентрации центров безызлучательной рекомбинации, обусловленных выделением свинца.

3. Методом химического осаждения из водных растворов синтезированы образцы квантовых точек сульфида свинца, обладающие эффективной люминесценцией в диапазоне длин волн 0.9...1.2 мкм. Получены гибридные структуры на основе коллоидных квантовых точек сульфида свинца в матрицах пористого кремния и диоксида кремния.

4. Разработано программное обеспечение в среде LabVIEW «Определение состава твердых растворов методом моделирования

рентгеновских дифракционных линий» (свидетельство № 2010615473 о государственной регистрации программы для ЭВМ).

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Совокупность методов равновесной геометрической термодинамики (построение диаграмм парциальных давлений и треугольника Гиббса) позволяет прогнозировать состав формирующихся при термообработке оксидных фаз, который зависит от отклонения от стехиометрии исходного материала и температуры отжига.

2. При отжиге поликристаллических слоев на основе халькогенидов свинца в йодосодержащей окислительной атмосфере происходит наноструктурирование межзеренного интерфейса, замедляется рост оксидной оболочки. При добавлении иодидов свинца в исходную шихту возникает самоорганизованная нанопористая структура, обладающая более высокими люминесцентными свойствами.

3. Введение квантовых точек и наночастиц сульфида свинца в матрицу пористого кремния приводит к изменению спектров фотолюминесценции, обусловленных как пористым кремнием, так и квантовыми точками. При этом смещение спектра фотолюминесценции пористого кремния происходит в более длинноволновую область.

Внедрение результатов работы. Результаты работы внедрены в практику учебно-научной лаборатории «Наноматериалы» кафедры Микро- и наноэлектроники СПбГЭТУ и отражены в отчетах по выполнению НИР в соответствии с ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России (2009-2013 г.)» (ГК № П399, № П2279, № П454, № П 14.740, № П1249, № 16.740.11.0211, № 14.B37.21.1089, № 14.B37.21.0106, № 14.B37.21.0172, № 14.B37.21.0134, № 14.B37.21.0238); тематическими планами НИР, проводимых СПбГЭТУ «ЛЭТИ» по заданию министерства образования и науки РФ и финансируемых средств федерального бюджета (III Темплан) в 2010 г. и 2011 г; заданиями по грантам

для поддержки НИР студентов и аспирантов СПбГЭТУ «ЛЭТИ» в 2005, 2010, 2011 г.г.

Результаты работы используются при чтении лекций «Технология пористых материалов» (по магистерской программе «Нанотехнология и диагностика»), включены в цикл лабораторных работ по дисциплине «Наноматериалы» и составляют часть учебного пособия «Диагностика материалов методами сканирующей зондовой микроскопии», 2013 г.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях, семинарах и школах:

На международных конференциях: International Scientific and Applied Conference «Opto-Nano Electronics and Renewable Energy Sources-2010», Varna, 2010; XII Международной конференции «Физика диэлектриков», СПб, 2011; VII и VIII Международных конференциях «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», СПб, 2010, 2012; III Международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2012: Россия – Украина – Беларусь», СПб, 2012.

На всероссийских конференциях: 12 Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, СПб, 2010; V Всероссийской школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур», Рязань, 2012; Всероссийской молодежной конференции «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники», Уфа, 2012; IV научно-технической конференции «Методы создания, исследования микро-, наносистем и экономические аспекты микро-, наноэлектроники», Пенза, 2013.

На региональных и внутривузовских конференциях: 60, 65–67 научно-технических конференциях, посвященных Дню радио, СПб, 2005, 2010-2012; 7–9, 11, 13–16 научных молодежных школах по твердотельной электронике «Физика и технология микро- и наносистем», СПб, 2004–2006, 2008, 2010–

2013; Конференциях (школах-семинарах) по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо-Запада «Физика.СПб», СПб, 2010, 2011; 58, 59, 61, 63–65 научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава СПбГЭТУ, СПб, 2005, 2006, 2008, 2010–2012.

Публикации. Основные теоретические и практические результаты диссертации опубликованы в 13 работах, 9 из которых – статьи в ведущих рецензируемых изданиях, рекомендованных в перечне ВАК, 2 – статьи в других источниках. В список работ входят также свидетельство о регистрации программы для ЭВМ и учебное пособие.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 156 страницах машинописного текста, состоит из введения, 5 глав с выводами, заключения и списка литературы, включающего 121 наименований. Работа содержит 84 рисунка и 9 таблиц.

ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА И МЕТОДЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

В данной главе рассматриваются физико-химические свойства халькогенидов свинца и технологические особенности их получения. Рассмотрены основные методики исследования, применяемые для характеристики материалов в настоящей работе, и сферы применения устройств и области практического применения устройств на их основе.

1.1. Особенности физических свойств халькогенидов свинца

Халькогениды свинца — сульфид свинца, селенид свинца и теллурид свинца — представляют собой кристаллы чёрного цвета, которые являются узкозонными полупроводниками.

Соединения этого класса кристаллизуются либо в кубической структуре типа NaCl (PbS, PbSe, PbTe, SnTe, высокотемпературная модификация GeTe), либо в орторомбической структуре, которую можно рассматривать как деформированную решетку типа NaCl (GeS, GeSe, низкотемпературная модификация GeTe, SnS, SnSe). Связи между атомами в соединениях этого типа смешанные ионно-ковалентные. Основное применение в полупроводниковом приборостроении имеют кристаллы халькогенидов свинца PbS, PbSe, PbTe. Это узкозонные полупроводники, ширина запрещенной зоны составляет, соответственно для PbS, PbSe, PbTe — 0,39, 0,27 и 0,32 эВ. Электрофизические свойства халькогенидов свинца сильно зависят от степени отклонения от стехиометрии: при избытке атомов свинца кристаллы имеют n-тип проводимости, при избытке халькогена — p-тип проводимости. Атомы элементов I группы (Na, Cu, Ag), замещают свинец и являются акцепторами, атомы трехвалентных металлов, заменяя свинец, являются донорами, донорами в этих материалах являются атомы галогенов.

Энергетические уровни большинства примесей в халькогенидах свинца сливаются с краем соответствующей зоны, поэтому концентрация носителей

заряда в них практически не зависит от температуры, вплоть до наступления собственной электропроводности. Тонкие пленки и поликристаллические слои халькогенидов свинца обладают высокой фоточувствительностью в далекой ИК-области спектра. Благодаря хорошим фотоэлектрическим свойствам халькогениды свинца используются для изготовления фоторезисторов и применяются в качестве детекторов ИК-излучения.

При низких температурах в халькогенидах свинца возможна эффективная излучательная рекомбинация, что позволяет создавать на их основе лазеры инжекционного типа. Халькогениды свинца широко используются в инфракрасной оптоэлектронике, в основном для изготовления лазеров и светодиодов, работающих в среднем и дальнем ИК-диапазонах. Кроме этого, халькогениды свинца обладают благоприятным сочетанием свойств для изготовления термоэлектрических генераторов. Твердые растворы на основе халькогенидов свинца используются для изготовления фотоприемников с высокой спектральной чувствительностью в диапазоне 8—14 мкм. В последние годы интерес к этим материалам возрос в связи с возможностью значительного увеличения термоэлектрической добротности в тонкопленочных структурах на основе халькогенидов свинца [12].

Халькогениды свинца так же используются в композиционных материалах, полученных на основе стеклянных матриц и полупроводниковых квазиуменьшенных частиц (наночастиц) сульфида и селенида свинца (PbS, PbSe) перспективны в качестве просветляющихся сред для твердотельных лазеров, излучающих в ближней ИК области спектра. Стекло в такой композиции выступает в роли среды (матрицы), в которой диспергированы при определенных условиях термической обработки квазиуменьшенные частицы полупроводниковой фазы, в частности, PbS либо PbSe [13].

Селенид свинца обладает рядом свойств, которые давно привлекли к нему внимание. К таким свойствам относятся: чрезвычайно высокая диэлектрическая проницаемость, большие подвижности носителей заряда и

сравнительно узкая запрещенная зона. С практической точки зрения это соединение свинца интересно заметной фотопроводимостью в инфракрасной области спектра, а также возможностью его использования в качестве активной области лазеров [14, 15].

Селенид свинца кристаллизуется в решетке типа NaCl с периодом идентичности 6,122 Å, класс симметрии O_h -(m3m). Элементарная ячейка представляет собой гранецентрированный куб с координатным числом 6 для всех атомов. Кристаллы непрозрачны и обладают характерным металлическим блеском. Все кристаллы отличаются большой хрупкостью и легко раскалываются по плоскости (100).

Согласно [16, 17], по характеру химической связи халькогениды свинца обычно относят к полярным, то есть к полупроводникам со смешанной ионно-ковалентной связью. Исследование механизма рассеяния носителей в халькогенидах свинца показали, что рассеяние осуществляется, главным образом, акустическими, а не оптическими фононами, то есть обусловлено не ионной, а ковалентной связью. Однако в [14] указано, что данные полупроводники обладают химической связью, характеризующейся ярко выраженной ионной составляющей. Вклад ионной составляющей в общую долю связи составляет около 20%. В ряду халькогенидов свинца наблюдается корреляция между изменением степени ионности связей и такими параметрами как постоянная решетки, температура плавления и плотность.

Край собственного поглощения в халькогенидах свинца изучался в ряде работ. Исходя из зависимости коэффициента поглощения от энергии фотона (Рис. 1.1) было найдено значение ширины запрещенной зоны для селенида свинца, которое равно 0,29 эВ при $T=300$ К. В отличие от большинства полупроводников в солях свинца ширина запрещенной зоны растет с температурой. В соответствии с увеличением ширины запрещенной зоны, с ростом температуры край собственного поглощения для халькогенидов свинца сдвигается в коротковолновую область. Особенностью увеличения ширины запрещенной зоны у халькогенидов свинца является то, что она

возрастает не монотонно. В области температур 50-400 К эта зависимость является линейной, и температурный коэффициент $dE_g/dT=4 \cdot 10^{-4}$ эВ/град. При температурах выше 400 К линейность температурной зависимости нарушается и ширина запрещенной зоны приближается к постоянному значению.

Для объяснения нелинейности зависимости $E_g(T)$ была введена модель двух валентных зон (Рис. 1.2). С ростом температуры максимум основной валентной зоны удаляется от дна зоны проводимости и приближается к максимуму второй валентной зоны. Выше 400 К основная валентная зона находится дальше от дна зоны проводимости, чем вторая валентная зона и при этих температурах оптические переходы в основном между второй валентной зоной и зоной проводимости. При температуре 300 К собственная концентрация носителей заряда составляет для селенида свинца $3 \cdot 10^{16}$ см⁻³. При высоких температурах вклад в собственную концентрацию свободных носителей заряда от зон легких и тяжелых дырок носит аддитивный характер, то есть $n_i = n_{iL} + n_{iT}$, где n_{iL} и n_{iT} – соответствующие собственные концентрации носителей заряда, обусловленные вкладом зон легких и тяжелых дырок соответственно.

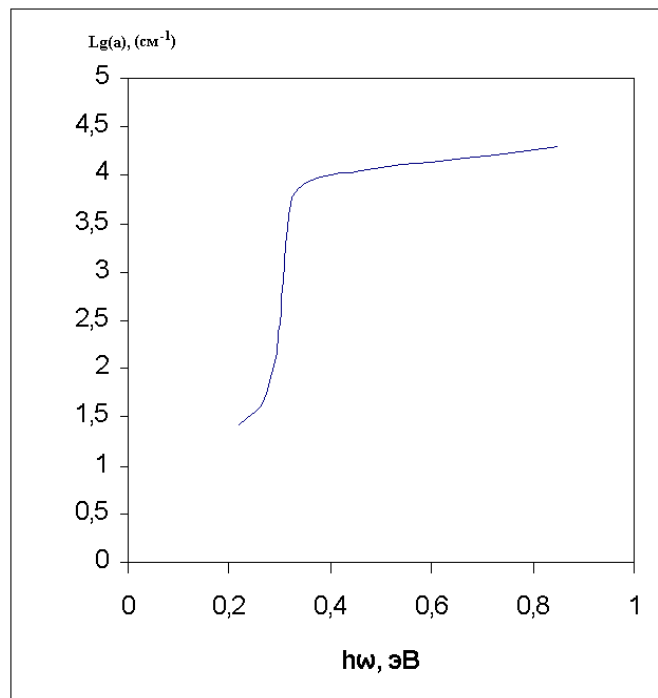


Рис. 1.1 Коэффициент поглощения в селениде свинца в зависимости от энергии фотонов вблизи края собственного поглощения при $T=300$ К [14].

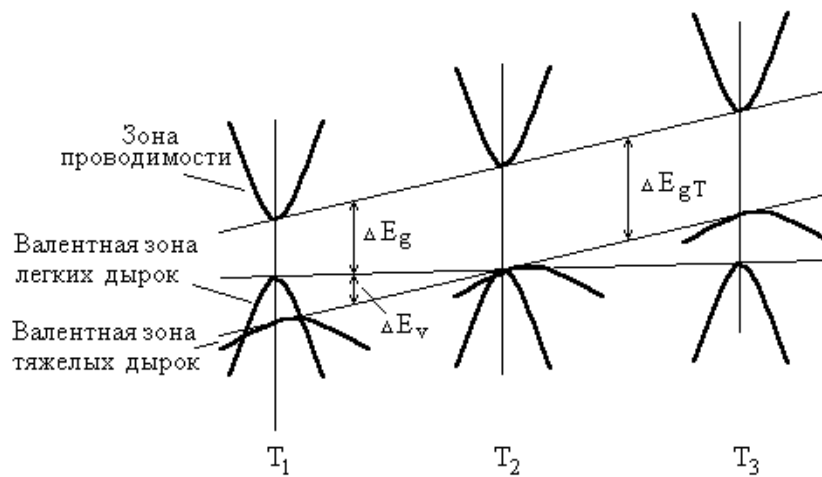


Рис. 1.2 Схема структуры зон полупроводниковых соединений A_4B_6 ($T_1 < T_2 < T_3$) [14].

Кроме описанной выше собственной концентрации носителей заряда, важной характеристикой, влияющей на электрические свойства, является подвижность носителей заряда. Как известно, подвижность определяется механизмами рассеяния. Основными механизмами рассеяния в селениде свинца при не слишком низких температурах является рассеяние на акустических фононах и полярное рассеяние на оптических фононах [16].

Кулоновское рассеяние на примесях ослаблено высокой диэлектрической проницаемостью, поэтому даже ионизированные центры рассеивают носители главным образом своей "сердцевидной" частью, размеры которой порядка атомных, что обуславливает высокие подвижности при низких температурах даже в образцах с концентрациями дефектов или примесей $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Барический коэффициент изменения E_g в халькогенидах свинца отрицателен. Особенно интересно отметить, что для полупроводников с узкой запрещенной зоной относительное изменение ширины запрещенной зоны на порядок больше, чем относительное изменение объема при деформации. Величина сдвига уровня энергии электрона в кристалле при деформации dE по порядку величины равна $E_a \cdot dA/A$, где A - межатомное расстояние, а E_a - атомная энергия порядка 10 эВ. Отсюда следует, что относительное изменение ширины запрещенной зоны: $dE_g/E_g \sim E_a \cdot dA/E_g \cdot A$ и в узкозонных полупроводниках, к которым относятся халькогениды свинца, значительно больше dA/A . Такая сильная зависимость ширины запрещенной зоны от деформации может быть использована в управлении спектральными характеристиками фотоприемников на основе халькогенидов свинца.

В таблице 1.1 приведены некоторые физические свойства халькогенидов свинца.

Таблица 1.1.

Свойства халькогенидов свинца

Показатель	PbS	PbSe	PbTe
Параметр кристаллич. решетки, нм	0,593	0,6126	0,6460
Плотн., г/см ³	7,61	8,26	8,24
T пл., С ⁰	1113	1080	924
C _p ⁰ , Дж/(моль·К)	49,50	50,21	50,54
ΔH _{пл} ⁰ , кДж/моль	36,5	35,6	41,1
ΔH _{обр} ⁰ , кДж/моль	-99,6	-99,2	-68,6
S ₂₉₈ ⁰ , Дж/(моль·К)	91,2	102,5	110,0
Температурный коэф. линейного расширения, 10 ⁻⁶ К ⁻¹	20,3	19,4	19,8
Теплопроводность Вт/(м·К)	2,5	1,6	2,0
Ширина запрещённой зоны E при 300 К, эВ	0,41	0,29	0,32
ΔE/ΔT, 10 ⁻⁴ эВ/К	4,0	4,0	4,5
Эффективная масса электронов	0,08	0,04	0,02
Эффективная масса дырок	0,08	0,03	0,02
Подвижность носителей тока, см ² /(В·с) при 300 К электронов	6·10 ²	1·10 ³	2·10 ³
Подвижность носителей тока, см ² /(В·с) при 300 К дырок	6·10 ²	1·10 ³	8·10 ²
Относительная диэлектрическая проницаемость ε	172	206	400

1.2. Методики синтеза наночастиц на основе халькогенидов свинца

В настоящее время в методах получения слоев на основе халькогенидов свинца наметилось 2 основных направления – это вакуумное термическое напыление и химическое осаждение из растворов. Методика вакуумного термического напыления слоев на основе селенида свинца и твердых растворов селенида свинца – селенида кадмия подробно описана в работах [10, 18, 19]. Настоящая диссертационная работа является естественным продолжением указанных работ. В настоящей работе проводились исследования в том числе и растворов коллоидных квантовых точек сульфида свинца из университета Торонто, Канада. Описание подобных образцов и технология синтеза кратко будет представлена в главе 5. Рассмотрим некоторые другие методики синтеза.

1.2.1. Получение слоев на основе сульфида свинца методом химического осаждения из водных растворов

Особую привлекательность из известных методов получения пленок сульфидов металлов по своей простоте и эффективности имеет технология гидрохимического осаждения с использованием в качестве халькогенизатора тиоамидов, в первую очередь тиомочевины [20]. В настоящее время существуют три основные разновидности этого метода: химическое осаждение из растворов, электрохимическое осаждение и распыление растворов на нагретую подложку с последующим пиролизом.

При электрохимическом осаждении проводят анодное растворение металла в водном растворе тиомочевины. Процесс образования сульфида протекает в две стадии: образование на аноде ионов металла и взаимодействие ионов металла с халькогенизатором.

Несмотря на такие положительные стороны процесса, как контролируемость и четкая зависимость скорости роста пленки от силы тока, метод не является достаточно экономичным. Кроме того, при использовании этого метода образуются тонкие неравномерные по свойствам и аморфные пленки, что препятствует его широкому применению на практике.

Суть метода распыления реакционных растворов на нагретую подложку (пиролиз) отражена в самом названии. Раствор, содержащий соль металла и тиомочевину, распыляют на подложку, нагретую до 180 - 250 °С. Основным преимуществом метода пиролиза является возможность получения кристаллических пленок смешанного состава. Аппаратурное оформление включает устройство пульверизации для раствора и нагреватель для подложки. Считается, что для получения пленок сульфидов металлов оптимально стехиометрическое соотношение реагирующих компонентов по металлу и сере.

Особую привлекательность имеет метод химического осаждения из водных растворов. Синтез сульфидов металлов при гидрохимическом осаждении ведется в реакционной ванне, включающей соль соответствующего металла, щелочной и комплексообразующий агенты и халькогенизатор. Метод основан на реакции в водных или водно-органических средах растворимой соли металла с тиомочевинной и ее производными. Данный метод получил известность более 100 лет назад благодаря исследованиям И. Рейнольдса, в 40-х гг прошлого века был изучен Ф. Кисински, Х. Пиком и впоследствии нашел важное практическое применение для изготовления высокочувствительных ИК-детекторов

Как отмечается в [20], за последние 20-30 лет развитие метода гидрохимического осаждения связано в основном с работами Г.А. Китаева и его учеников [21-24] в Уральском государственном университете-УПИ (Россия), группы исследователей под руководством К. Чопра в Индийском технологическом институте (Индия), Я.А. Угая в Воронежском государственном университете (Россия), а также Д.Е. Боде из научно-исследовательского центра в Санта-Барбаре (США). Заметный вклад в разработку метода был внесен также рядом других ученых, рассмотревших его основные аспекты применительно к синтезу и практическому использованию индивидуальных сульфидов металлов и твердых растворов на их основе [20].

Оценивая преимущества метода химического осаждения из водных растворов по сравнению с другими тонкопленочными технологиями, следует отметить его высокую производительность и экономичность, простоту технологического оформления, возможность нанесения пленок на поверхности сложной формы и различной природы, а также возможность легирования слоя органическими ионами или молекулами, не допускающими высокотемпературный нагрев.

В работе [25] гетероструктура PbS-Si была получена химическим осаждением слоев PbS на подложку из Si с использованием метода Дэвиса и Норра. В работе были использованы монокристаллические шайбы кремния с концентрацией носителей $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, ориентированные в направлении [111]. До погружения пластин кремния в раствор их обрабатывали во фтористоводородной кислоте, чтобы удалить слой окиси кремния, а затем промывали в потоке ультрачистой воды с сопротивлением 18 Мом см в течении 30 минут. Раствор состоял из 1 части 0,175 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 1 части 1,0 М тиомочевины ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$), 3 частей NaOH и 12 частей чистой деионизованной воды. Осаждение PbS проводилось в течении 30 минут при комнатной температуре. Затем кремневую шайбу промывали в воде, а после удаления азотной кислотой PbS с обратной стороны, ее промывали снова.

Пленки сульфидов металлов, в частности сульфида свинца, на неметаллических поверхностях при химическом осаждении из водных растворов $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ образуются лишь в области устойчивости гидроксида металла в растворе. Кроме гидроксида ионы металлов в водном растворе образуют одноядерные $\text{M}(\text{OH})_n$ и многоядерные $\text{Mr}(\text{OH})_n$ нейтральные или заряженные гидроксокомплексы ($n - 1, p - 2$ – целые числа), в которых ионы гидроксила являются замещающими лигандами. Для многоядерных комплексов число лигандов, связанных с атомом металла, зависит от концентраций лиганда и металла. Поэтому уравнения, описывающие условия равновесия, не линейны относительно аналитической концентрации ионов металла Mm^+ , что усложняет и даже делает невозможным их решение в

аналитическом виде. Это одна из основных причин учета только одноядерных гидроксокомплексов в литературных расчетах концентрационных областей образования. Но исключение из расчетов многоядерных комплексов приводит, как показано далее, к заметному смещению границ концентрационных областей. В работе [26] предложена схема расчета начальных условий образования гидроксида свинца с учетом многоядерных гидроксокомплексов и уточнена область образования PbS в водных растворах диамида тиюгольной кислоты.

1.2.2. Синтез частиц сульфида свинца в полимерах

Авторами [27] стабильные наночастицы PbS, имеющие кубическую решетку, были получены в полимерной матрице путём внедрения ионов Pb^{2+} в сополимер этилен/метакриловая кислота и последующей реакции с H_2S . Размер наночастиц PbS в этом методе синтеза зависит от начальной концентрации ионов Pb^{2+} и варьируется от 13 до 125 Å. Самые маленькие частицы (13 Å) могут рассматриваться как отдельные молекулы; в их оптическом спектре наблюдаются дискретные полосы поглощения.

Согласно [27], методика синтеза нанокристаллических PbS в растворах поливинилового спирта (ПВС) сводится к следующему:

1). Приготавливаются растворы поливинилового спирта в дистиллированной воде (массовые концентрации ПВС 0.01%, 0.1% и 1%). При засыпании ПВС температура воды не должна превышать 20°C во избежание образования комочков ПВС, затем температуру следует повышать до полного растворения ПВС. В приготовленные растворы следует всыпать рассчитанные навески $Pb(NO_3)_2$. Вместо варьирования концентрации ПВС в водном растворе можно приготовить растворы $Pb(NO_3)_2$ различной концентрации (0.001M, 0.01M и 0.1M).

2). Приготавливается раствор H_2S в дистиллированной воде. Для этого следует поместить в колбу Вюрца рассчитанное количество перетертого пирита FeS_2 , к нему постепенно приливать разбавленную соляную кислоту; образующийся газ отводить через трубку в сосуд с дистиллированной водой.

Свежеполученный раствор H_2S осторожно прикапывается к приготовленным растворам $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в ПВС. Об образовании наночастиц PbS свидетельствует коричневая окраска раствора, при возникновении даже слабой окраски следует прекратить прикапывание раствора H_2S .

1.2.3. Методика синтеза нанокристаллического PbS с использованием триоктилфосфиноксида (triocetylphosphine oxide, TOPO)

Синтез наночастиц PbS основан на реакции термического разложения мономолекулярного прекурсора - диэтилдитиокарбамата свинца ($\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$) - в присутствии триоктилфосфиноксида (TOPO). Методика синтеза сводится к следующему [27]:

1. Получение диэтилдитиокарбамата свинца ($\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$)

Синтез ($\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$) проводят из стехиометрической смеси $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0.1 М раствор, 20 мл) и $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNEt}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.2 М раствор, 20 мл). При образовании даже малого количества осадка при растворении в воде $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNEt}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ необходимо произвести перекристаллизацию кристаллогидрата из спирта. Растворы слить при перемешивании, образовавшийся бледно-желтый осадок перекристаллизовать из спирта, многократно промыть дистиллированной водой и высушить при комнатной температуре на воздухе.

2. Получение нанокристаллического PbS

2.1. Трехгорлую колбу поместить в масляную баню, установленную на электроплитке. В боковые отверстия колбы вставить термометр и трубку для пропускания аргона (трубка должна опускаться на дно колбы, для того чтобы ток Ar перемешивал реакционную смесь). Засыпать в колбу 10 г TOPO, после чего закрыть центральное отверстие колбы хлоркальциевой трубкой или пробкой (использовать корковую пробку для обеспечения выхода газа из колбы). Заполнить колбу аргоном. Нагреть до температуры 150 °С.

2.2. Приготовить 4 мл 0.01М раствора $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ в толуоле. Полученный раствор впрыскивается шприцем в колбу. Смесь выдерживается при температуре 150 °С до появления красноватой окраски (1 - 1.5 часа).

2.3. После появления окраски смесь охладить до 80-90 °С, влить избыток спирта (метанол или этанол). Не охлаждать смесь ниже 70 °С во избежание затвердевания ТОРО. Выпавший осадок дважды подвергнуть вращению на центрифуге, промывая осадки спиртом и взбалтывая между этапами центрифугирования.

2.4. Сформировавшийся осадок залить толуолом, взболтать до получения красной суспензии [27].

1.2.4. Прочие методы осаждения из растворов

Иным методом стабилизации нанокристаллического сульфида свинца является получение органо- либо гидрозолей (к примеру, $\text{PbS}[\text{DBS}]$ либо $\text{PbS}[\text{ПВС}]$) [28]. Они образуются при осаждении PbS из растворов нитрата свинца в DBS (додецилсульфонатбензол) либо ПВС (поливиниловый спирт). Осаждение можно проводить как сероводородом, так и сульфидом натрия, в зависимости от природы используемого прекурсора и полимерной матрицы. В литературе описаны и остальные способы получения нанокристаллических частиц PbS методом их осаждения из растворов:

- осаждение сероводородом из метанольного раствора $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в присутствии ПВС либо из этанольного раствора в присутствии гидроксипропилцеллюлозы.

Для получения нанокристаллических частиц PbS в растворе поливинилового спирта в работе [29] на первом шаге были проведены исследования по выбору подходящей концентрации спирта. Были приготовлены четыре раствора спирта с концентрациями 1%, 10-1%, 10-2%, 10-3% и с концентрацией $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-2}M в каждом. При обработке данных спектрометра оказалось, что наиболее подходящим из представленных растворов является 1% раствор ПВС. На последующем шаге работы было решено провести исследование влияния концентрации свинца на величину получаемых нанокристаллических частиц и соответственно энергий запрещенных зон. Было приготовлено четыре раствора нитрата свинца: 0,1M,

0,01M, 0,001M и 0,0001 в 1% растворе спирта. Далее, к полученным растворам добавляли свежеполученную серную воду [29].

- обработка раствора $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в глицерине небольшим количеством сероуглерода CS_2 [30].

- осаждение сульфидом натрия из метанольного раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, в присутствии тетраметоксисилана $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (золь-гель способ) [31].

- синтез с внедрением пленок Ленгмюра-Блоджетт (образованных свинцовой солью арахидиновой кислоты) в атмосфере сероводорода [32].

1.2.5. Осаждение PbSe из цитратно-аммиачного раствора

Система «ацетат свинца — селеномочевина — цитрат натрия — аммиак — сульфит натрия». Кинетические исследования образования PbSe и CdSe проводили методом избыточных концентраций [33]. Для определения концентраций свинца, кадмия в реакционных смесях применяется обратное трилонометрическое титрование с использованием в качестве индикатора эриохрома черного и буферного раствора [34]. В работе [33] осаждение пленок селенидов металлов проводили на предварительно обезжиренные подложки из ситалла марки СТ-150-1 из реакционной смеси, содержащей ацетат свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, цитрат натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, гидроксид аммония NH_4OH , селеномочевину CSeN_2H_4 . Водные растворы CSeN_2H_4 неустойчивы в присутствии кислорода. Поэтому для исключения образования золя аморфного селена в реакторе создавалась восстановительная среда за счет введения антиоксиданта селеномочевины — сульфита натрия Na_2SO_3 . Синтез пленок осуществлялся в интервале температур 130—180 °C в стеклянных герметичных реакторах, в которые помещали подложки, закрепленные в специально изготовленные фторопластовые приспособления. Реакторы помещались в термостат U-10 (Ut-4) с точностью поддержания температуры $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Время осаждения пленок варьировалось от 60 до 120 мин.

1.3. Практическое применение и устройства на основе халькогенидов свинца

Халькогениды свинца в течение многих десятилетий используются в качестве детекторов и излучателей инфракрасного (ИК) диапазона. Авторами работ [35-46] была проведена большая серия работ по созданию поликристаллических излучателей и фотоприемников на основе селенида свинца, в том числе с использованием наработок по взаимодействию йода с полупроводниками A^4B^6 . При этом были получены приборы ИК техники, работающие при комнатной температуре и использованные в разработках ОАО НИИ «Гириконд» и ОАО РНИИ «Электронстандарт» для сенсоров на основе оптопары.

Для появления фоточувствительных и фотолюминесцентных свойств в поликристаллических слоях халькогенидов свинца их подвергают обработке в кислородосодержащей среде. По литературным данным, слои сульфида свинца подвергают термообработке при температурах 80-120 °С, а слои селенида свинца - при порядка 400 °С [47]. Существуют и многоступенчатые методики отжига [48-53]. Особенности процессов окисления рассмотрены в [54-62].

Также интересны реализации ИК-приборов на основе халькогенидов, полученные методами растворной химии. При получении и росте наночастиц методами коллоидной химии стабилизация их или управляемое окисление близки по логике методам получения коллоидных квантовых точек.

Направление, связанное с получением квантовых точек (КТ) на основе халькогенидов свинца, представляется важным вследствие того, что с уменьшением размеров энергетический зазор возрастает, и КТ на основе узкозонных полупроводников позволяют плавно изменять энергетические характеристики путем изменения размеров.

Из наиболее важных практических применений нужно отметить использование системы КТ в элементах солнечной энергетики, в том числе полимерной солнечной энергетики. Введение КТ обеспечивает эффективное

управление спектральными характеристиками. Известно, что для эффективного преобразования солнечной энергии нужны полупроводниковые материалы с узкой шириной запрещенной зоны, так как для эффективной работы органического фотоэлемента требуется два материала — донорный и акцепторный, то расширить область спектральной чувствительности полимерных СФЭ можно с помощью акцепторного компонента с сильным поглощением в области оптической щели сопряженного полимера. Таким компонентом могут выступать неорганические наночастицы, например, квантовые точки на основе халькогенидов металлов, стабилизированные подходящими лигандами [63]. Изменяя размер квантовых точек, можно подобрать их спектр и энергии граничных орбиталей для обеспечения эффективного поглощения в области запрещенной зоны полимера и разделения зарядов, соответственно. Более широкие возможности управления свойствами дают структуры квантовых точек типа ядро-оболочка.

Узкозонные наночастицы на основе сульфида и селенида свинца (PbSe и PbS) позволили расширить область фоточувствительности полимерной матрицы из МЕН-PPV в ближний ИК диапазон, что можно использовать для разработки tandemных СФЭ [64].

Неорганические наночастицы перспективны для солнечных фотоэлементов, т.к. они, в принципе, позволяют преодолеть предел кпд Шокли—Куиссе, составляющий ~30% для однокаскадных фотоэлементов. В ряде работ было обнаружено, что в наночастицах можно получать более одной электрон-дырочной пары на падающий фотон (эффект размножения экситонов) например, в наночастицах PbSe можно получить до 7 электрон-дырочных пар от поглощенного фотона [65].

Другой особенностью является то, что у сульфида свинца с уменьшением размеров квантовых точек до 3-4 нм длина волны излучения уменьшается до 980 нм. Таким образом, на основе КТ сульфида свинца могут быть созданы эффективные маркеры для медицинских целей, так как в этой

области длин волн находится полоса пропускания биотканей [66]. Технологической сложностью получения КТ является управление однородным ростом в коллоидном растворе с этапом стабилизации органическими лигандами в нужный момент времени. Так как стабилизация проводится поверхностно-активными веществами, оболочка КТ гидрофобна, и для последующих применений в биологических средах необходимо сменить характер оболочки на гидрофильный, что удастся за счет замены органических веществ исходных растворов на смесь тиолов [67].

1.4 Выводы по главе 1

Полупроводниковые вещества класса A^4B^6 либо уже нашли применение, либо являются перспективными материалами в различных областях электроники – в качестве детекторов и источников ИК-излучения, термоэлектрических элементов, в солнечных батареях, элементах памяти и т.д. В настоящее время в методах получения структур на основе халькогенидов свинца наметилось два основных направления – это метод вакуумного термического напыления и химическое осаждение из растворов. Среди изученных способов получения метод химического осаждения из водных растворов отличается наибольшей простотой реализации и способностью к проведению целенаправленного синтеза в лабораторных условиях при низких температурах и нормальном давлении без применения сложной дорогой аппаратуры.

Анализ литературных данных показал, что для получения слоев на основе халькогенидов свинца методом химического осаждения из растворов в качестве прекурсоров в основном используются: свинцово содержащие соли (нитрат, ацетат свинца), селено- и тиомочевина, растворы щелочей (NaOH, KOH), различные растворители (вода, поливиниловый спирт, уксусная кислота, метанол). Важным является направление, связанное с получением квантовых точек (КТ) на основе халькогенидов свинца. Это связано с тем, что с уменьшением размеров энергетический зазор возрастает,

и КТ на основе узкозонных полупроводников позволяют плавно изменять энергетические характеристики путем изменения размеров.

Технические параметры устройств, формируемых на основе халькогенидов свинца, например, излучателей, зависят от таких факторов, как размеры зерен, концентрация носителей заряда в них, форма зерен и геометрия контактов между ними, наличие или отсутствие смены типа проводимости внутри зерна и др. Несмотря на многочисленные работы, остаются недостаточно изученными закономерности процессов, протекающих на интерфейсах между зернами при окислительном наноструктурировании.

Актуальной научной и практической задачей является развитие модельных представлений о физико-химических процессах, протекающих на интерфейсе зерен халькогенидов свинца при наноструктурном окислении в газовой среде с различным составом, и об особенностях образования коллоидных квантовых точек халькогенидов свинца в водных растворах.

ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ

Pb-S-O

Важнейшей технологической операцией для производства фотоприемников и излучателей на основе халькогенидов свинца является окисление, приводящее к сенсibilизации слоев [68, 69]. Несмотря на большое количество исследований, посвященных этой тематике, ряд вопросов остается остро дискуссионным. Физико-химические особенности процессов окисления рассматривались в [61, 62]. Известны также попытки исследовать фазовые равновесия и составы микровключений с помощью современных физических методов анализа [8, 70].

В работе [71] основные выводы базируются на результатах возникновения между зернами оксидного слоя с составом PbO_x . Необходимо отметить, что в системе «свинец – кислород - халькоген» существует семейство различных оксидных фаз: например, для $PbSe$ - оксиды свинца PbO_x , селенит свинца $PbSeO_3$, селенат свинца $PbSO_4$ и оксиселениты свинца [5], для PbS – оксиды свинца PbO_x , а также сульфаты и окисульфаты свинца [72]. Большинство исследователей, начиная с классической работы В. П. Зломанова, склоняются к мнению, что оптические свойства в структурах на основе селенида свинца проявляются при образовании селенитных фаз [73]. Получение той или иной оксидной фазы зависит от термодинамических и кинетических условий окисления, а также от отклонения от стехиометрии исходного материала. В работе [62] показано, что оксидная фаза с составом, близким к PbO , должна получаться для фаз халькогенидов свинца с избытком металла, а $PbSeO_3$ – для фаз с составом, близким к стехиометрии по соотношению «металл – неметалл». При более высоких температурах отжига возникают оксиселениты. Проведение окислительных процессов в присутствии паров йода вызывает возникновение внешней оболочки оксида лишь на заключительных этапах, при этом внутри оксидных оболочек происходит самоорганизация на субзеренном уровне.

В работе [8] было экспериментально показано, что при окислении сульфида свинца возникают микровключения металлического свинца. Сам факт образования металлической фазы при окислении выглядит необычным.

В настоящей главе представлены результаты проведения комплексного термодинамического анализа фазовых равновесий в системе Pb-S-O методами диаграмм парциальных давлений (ДПД) и триангуляции [74-76].

2.1. Метод диаграмм парциальных давлений и его возможности

Построение диаграмм парциальных давлений базируется на рассмотрении условия равновесия гетерогенной химической или квазихимической реакции с участием газообразных веществ [75]. Геометрический строй диаграмм парциальных давлений позволяет рассматривать системы различной компонентности в одной и той же системе координат парциальных давлений и выявляет область устойчивости той или иной конденсированной фазы в зависимости от состава газовой фазы. С помощью диаграмм парциальных давлений непосредственно устанавливают состав газовой (паровой) фазы. Состав же конденсированных фаз переменного состава находят косвенным путем с привлечением стехиометрических соотношений химических реакций типа (2.1).

Согласно [75], наибольшее распространение получили изотермические диаграммы парциальных давлений трехкомпонентных систем с газовой фазой, состоящей из смеси двух газов. Конденсированные фазы такой системы находятся в твердом состоянии и не образуют твердых растворов.

Согласно правилу фаз в инвариантной точке в тройной системе одновременно находятся в равновесии пять фаз: четыре конденсированные и одна газовая. В моновариантном равновесии сосуществуют четыре фазы — три конденсированные и одна газовая, в дивариантном — три фазы: две конденсированные и одна газовая. Наконец, условию существования одной конденсированной и одной газовой фазы в трехкомпонентной системе отвечает тривариантное равновесие. В изотермических сечениях вариантность системы снижается на единицу.

Для построения диаграмм парциальных давлений систем указанного типа обычно рассматриваются равновесия двух видов с участием конденсированных и газообразных фаз:

$$S_1 + aG_1 = S_2 + bG_1; S_2 = S_3 + cG_2 \quad (2.1)$$

где S_i - конденсированные фазы; G_i - газообразные вещества.

Тогда при условии постоянства температуры константы равновесия этих реакций могут быть представлены в следующем виде:

$$Kp_{(1)} = p_{G2}^b / p_{G1}^a; Kp_{(2)} = p_{G2}^c \quad (2.2)$$

$$\lg Kp_{(1)} = b \lg p_{G2} - a \lg p_{G1}; \lg Kp_{(2)} = c \lg p_{G2} \quad (2.3)$$

Уравнения (2.3) оказываются линейными, если за координаты выбрать логарифмы парциальных давлений газов G_1 и G_2 . Наклон соответствующих линий в координатах $\lg p_{G1}$ – $\lg p_{G2}$ определяется коэффициентами a, b уравнений (2.3). Если реакция протекает с участием только одного газообразного продукта, то соответствующая линия равновесия будет параллельна одной из осей выбранных координат. Очевидно, что линии, построенные в такой системе координат, делят плоскость на три участка (рис. 2.1), каждый из которых характеризует область устойчивости твердых фаз S_1, S_2 и S_3 в зависимости от изменения парциальных давлений газов G_1 и G_2 .

Внутри соответствующих плоских областей осуществляются дивариантные равновесия любой из твердых фаз с газовой фазой. При пересечении линии равновесия, т.е. при таком изменении парциальных давлений, когда состав газовой фазы будет соответствовать области существования устойчивости другой фазы, равновесия реакций (1) смещаются так, что исходные твердые фазы полностью превращаются в твердые фазы — продукты реакций.

Вдоль линий - границ фазовых полей при $T = \text{const}$ осуществляются моновариантные равновесия двух твердых фаз с газовой фазой.

Линии моновариантных равновесий плоской диаграммы могут пересекаться, образуя точки инвариантного равновесия, где сосуществуют три

твердые фазы и газовая фаза. Такие точки могут реализовываться при любой температуре. Точки инвариантного равновесия образуются пересечением трех линий моновариантного равновесия (рис. 2.2). В одной точке могут пересекаться и четыре линии моновариантного равновесия, образуя точку инвариантного равновесия четырех твердых фаз и газовой фазы. Такое пересечение возможно лишь при фиксированных температуре и давлении.

Последнее условие требует рассмотрения равновесия четырех твердых фаз с газовой фазой не на плоской диаграмме при $T = \text{const}$, а на полной объемной диаграмме с переменными p_1 , p_2 и T (в нашем случае $\lg p_1, \lg p_2, 1/T$).

Диаграммы парциальных давлений строятся не только в плоском изотермическом варианте. Если газовая фаза состоит из трех газообразных компонентов, то изотермическая диаграмма парциальных давлений будет представлена объемной фигурой в координатах $\lg p_1 - \lg p_2 - \lg p_3$. Увеличение числа газообразных компонентов приводит к заметным трудностям для рассматриваемого метода, так как его возможности изображения диаграмм ограничены трехмерным пространством.

Чаще в трехкомпонентных системах третьей координатой является температура. Такую объемную диаграмму изображают, представляя температурную зависимость a в виде обратной абсолютной температуры. Тогда, пользуясь линейной зависимостью $\lg p - 1/T$, что справедливо в широком интервале температур, можно построить несложную диаграмму в координатах $\lg p_1 - \lg p_2 - 1/T$ по двум изотермическим сечениям. В случае, если в рассматриваемом интервале температур число фаз и характер их взаимодействия меняется, число изотермических сечений для построения объемной диаграммы должно быть больше.

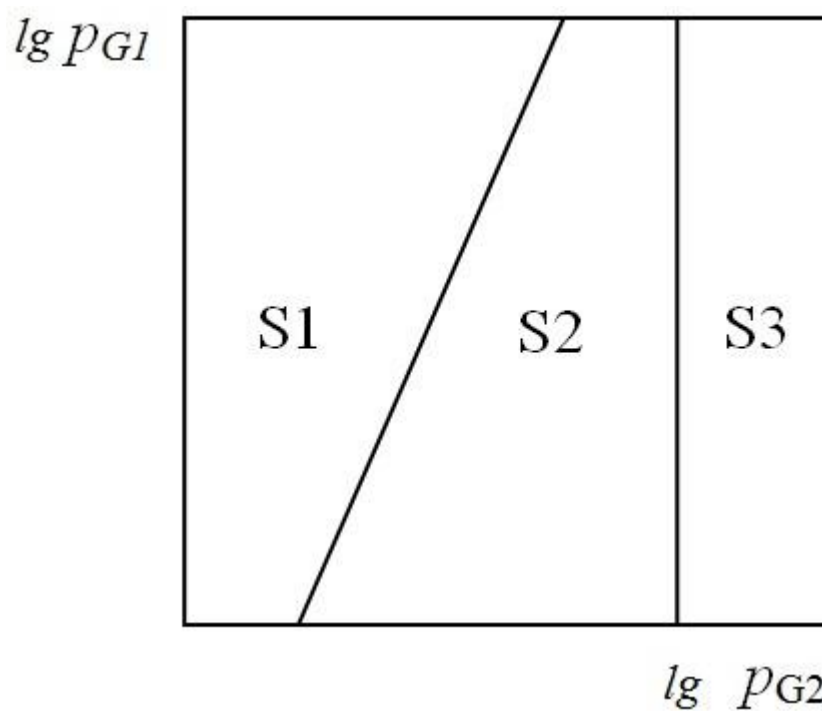


Рис. 2. 1 Схема диаграмм парциальных давлений. S1, S2, S3 – области существования конденсированных фаз [75]

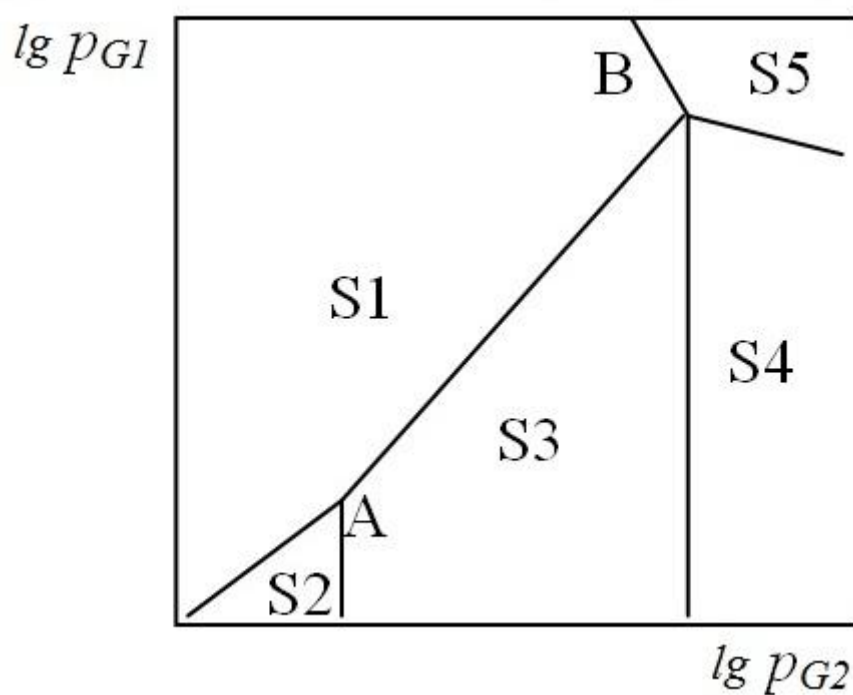


Рис. 2. 2 Схема диаграмм парциальных давлений. А – точка трехфазного равновесия, В – точка четырехфазного равновесия [75]

Диаграмма парциальных давлений может быть построена как по экспериментальным данным, так и расчетным путем с использованием термодинамических характеристик фаз, участвующих в равновесии.

Для экспериментального исследования гетерогенных равновесий, комплекс которых образует ту или иную диаграмму парциальных давлений, используются обычные методы исследования гетерогенных равновесий. Предпочтения заслуживают тензиметрические методы исследования равновесия и в первую очередь методы исследования давления диссоциации и сублимации, дающие информацию о температурной зависимости давления того или иного газа (пара) или газов в изученном равновесии. Реже используются методы измерения электродвижущих сил. Следует иметь в виду большую трудоемкость этих методов, а также и то обстоятельство, что в области очень низких давлений получение равновесных данных крайне затруднительно.

Для построения изотермической диаграммы трехкомпонентных систем в координатах $\lg p_1 - \lg p_2$ необходимо из экспериментальных или расчетных данных построить все линии моновариантных равновесий, которые составляют основу изотермических диаграмм парциальных давлений. Пересекаясь, эти линии дадут точки инвариантных равновесий. Очевидно, что таким образом будут найдены границы и конфигурации полей равновесия индивидуальных фаз в зависимости от состава газовой фазы.

На практике ситуация несколько усложняется. Во-первых, не все равновесия могут быть исследованы экспериментально, поэтому, как правило, построение проводится сочетанием экспериментальных и расчетных данных. Во-вторых, необходимо знать число и состав всех существующих при данной температуре фаз системы и экспериментальные данные по равновесиям или соответствующие термодинамические характеристики фаз системы, которые должны быть определены с приемлемой точностью. В случае сложных систем с большим числом промежуточных фаз необходимыми становятся сведения о триангуляции системы.

Расчет равновесий проводят обычно с применением второго закона термодинамики по формуле

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \left(\Delta S^0_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \right) \quad (2.4)$$

Величина ΔC_p реакций моновариантных равновесий невелика, поэтому часто расчеты проводят в приближении Улиха, т.е. при $\Delta C = \text{const}$

По найденным величинам ΔG^0_T реакций моновариантного равновесия рассчитывают значения констант равновесия при заданной температуре:

$$\lg K_p = -\Delta G^0_T / 2.303RT \quad (2.5)$$

Если значение ΔG^0_T выражено в Дж/моль, то формула (2.5) может быть записана в виде

$$\lg K_p = -\Delta G^0_T / 19.146T \quad (2.6)$$

2.2. Термодинамический анализ процессов окисления слоёв на основе сульфида свинца

В настоящей работе для проведения термодинамического анализа была составлена и обработана система уравнений (химических реакций), которая характеризует все возможные фазовые равновесия для системы Pb–S–O. В таблице 2.1 приведен список реакций, используемых для построения диаграмм парциальных давлений в системе Pb-S-O. В таблице 2.2 приведены основные физико-химические величины, используемые для расчета.

На рис. 2.3 – 2.5 приведены диаграммы парциальных, построенные в координатах $\lg P_{\text{SO}_2}$ от $\lg P_{\text{O}_2}$ при различных температурах, давлений и соответствующие диаграммы сосуществующих фаз. Триангуляция системы соответствует составу в области избытка свинца.

На диаграммах видны точки невариантного трехфазного равновесия, которые реализуются при определенных давлениях газообразных

компонентов. Из рисунков видно, что при изменении температуры точки трехфазного равновесия смещаются. При температуре около 200 °С будет наблюдаться точка, где в равновесии находятся сразу 4 твердые фазы. Такая ситуация возможна только при одной-единственной температуре.

Можно проследить, что при повышении температуры точка трехфазного равновесия $\text{PbS} - \text{Pb} - \text{PbO}$ превращается в точку трехфазного равновесия $\text{PbS} - \text{Pb} - \text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$. Изменения, происходящие в системе, можно проиллюстрировать независимым методом с помощью треугольника Гиббса и метода триангуляции.

Согласно термодинамическим расчетам, при комнатной температуре, а также при относительно низких температурах термические отжижки слоев с небольшим отклонением от стехиометрии приводят к образованию сульфата свинца $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ и оксида свинца PbO . В случае значительного отклонения от стехиометрии в сторону избытка свинца возможно также выделение отдельной фазы свинца Pb наряду с образованием оксида свинца PbO .

При температуре выше 200 °С исчезает квазибинарный разрез $\text{PbS} - \text{PbO}$ и становится возможным разрез $\text{Pb} - \text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, то есть определенное повышение температуры отжига слоев даже с незначительным отклонением от стехиометрии приведет наряду с образованием $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ к выделению свободного свинца Pb на интерфейсе оксидной фазы и зерна PbS .

Результаты термодинамического анализа объясняют экспериментальные данные работы [8], в которой авторы методом фотоэлектронной спектроскопии обнаружили небольшое количество свободного свинца при высоких температурах отжига поликристаллических слоев сульфида свинца наряду с другими предсказываемыми фазами.

Таблица 2.1

Список реакций, используемых для построения диаграмм парциальных давлений в системе Pb-S-O

Уравнения реакций	Выражение для константы равновесия реакции	Уравнение линии моновариантного равновесия
$\text{Pb}_{\text{TB}} + 0.5 \text{O}_{2\text{Г}} \rightarrow \text{PbO}_{\text{TB}}$	$K_p = 1 / P_{\text{O}_2}^{0.5}$	$\lg P \text{O}_2 = -2 \lg K_p$
$\text{PbS}_{\text{TB}} + 1.5 \text{O}_{2\text{Г}} \rightarrow \text{PbO}_{\text{TB}} + \text{SO}_{2\text{Г}}$	$K_p = P_{\text{SO}_2} / P_{\text{O}_2}^{1.5}$	$\lg P \text{SO}_2 = \lg K_p + 1.5 \lg P \text{O}_2$
$\text{PbS}_{\text{TB}} + \text{O}_{2\text{Г}} \rightarrow \text{Pb}_{\text{TB}} + \text{SO}_{2\text{Г}}$	$K_p = P_{\text{SO}_2} / P_{\text{O}_2}$	$\lg P \text{SO}_2 = \lg K_p + \lg P \text{O}_2$
$\text{PbO}_{\text{TB}} + \text{SO}_{2\text{Г}} + 0.5 \text{O}_{2\text{Г}} \rightarrow \text{PbSO}_{4\text{TB}}$	$K_p = 1 / P_{\text{O}_2}^{0.5} P_{\text{SO}_2}$	$\lg P \text{SO}_2 = -\lg K_p - 1.5 \lg P \text{O}_2$
$\text{PbO}_{\text{TB}} + (1/6) \text{O}_{2\text{Г}} \rightarrow (1/3) \text{Pb}_3\text{O}_{4\text{TB}}$	$K_p = 1 / P_{\text{O}_2}^{1/6}$	$\lg P \text{O}_2 = -6 \lg K_p$
$(1/3) \text{Pb}_3\text{O}_{4\text{TB}} + \text{SO}_{2\text{Г}} + (1/3) \text{O}_{2\text{Г}} \rightarrow \text{PbSO}_{4\text{TB}}$	$K_p = 1 / P_{\text{O}_2}^{1/3} P_{\text{SO}_2}$	$\lg P \text{SO}_2 = -\lg K_p - 1/3 \lg P \text{O}_2$
$(1/3) \text{Pb}_3\text{O}_{4\text{TB}} + (1/3) \text{O}_{2\text{Г}} \rightarrow \text{PbO}_{2\text{TB}}$	$K_p = 1 / P_{\text{O}_2}^{1/3}$	$\lg P \text{SO}_2 = -3 \lg K_p$
$\text{PbO}_{2\text{TB}} + \text{SO}_{2\text{Г}} \rightarrow \text{PbSO}_{4\text{TB}}$	$K_p = 1 / P_{\text{SO}_2}$	$\lg P \text{SO}_2 = -\lg K_p$
$\text{PbS}_{\text{TB}} + 2 \text{O}_{2\text{Г}} \rightarrow \text{PbSO}_{4\text{TB}}$	$K_p = 1 / P_{\text{O}_2}^2$	$\lg P \text{O}_2 = -0.5 \lg K_p$
$\text{S}_{\text{TB}} + \text{O}_{2\text{Г}} \rightarrow \text{SO}_{2\text{Г}}$	$K_p = P_{\text{SO}_2} / P_{\text{O}_2}$	$\lg P \text{SO}_2 = \lg K_p + \lg P \text{O}_2$
$\text{S}_{\text{TB}} + \text{O}_{2\text{Г}} \rightarrow \text{SO}_{2\text{TB}}$	$K_p = 1 / P_{\text{O}_2}$	$\lg P \text{O}_2 = -\lg K_p$
$\text{SO}_{2\text{Г}} \rightarrow \text{SO}_{2\text{TB}}$	$K_p = 1 / P_{\text{SO}_2}$	$\lg P \text{SO}_2 = -\lg K_p$
$\text{SO}_{2\text{TB}} + 0.5 \text{O}_{2\text{Г}} \rightarrow \text{SO}_{3\text{TB}}$	$K_p = 1 / P_{\text{O}_2}^{0.5}$	$\lg P \text{O}_2 = -2 \lg K_p$
$\text{SO}_{3\text{TB}} \rightarrow \text{SO}_{2\text{Г}} + 0.5 \text{O}_{2\text{Г}}$	$K_p = P_{\text{O}_2}^{0.5} P_{\text{SO}_2}$	$\lg P \text{SO}_2 = \lg K_p - 0.5 \lg P \text{O}_2$

Таблица 2.2

Основные физико-химические величины, используемые для анализа фазовых
равновесий в системе Pb-S-O

Вещество	Агрегатное состояние	ΔH_{f298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	C_{op} , 298	Источники данных
Pb	ТВ.	0	64,8	26,65	[77, 78]
PbO	ТВ.	-216,614	67,84	46,41	[77, 78]
PbO ₂	ТВ.	-276,56	71,92	61	[77, 78]
Pb ₂ O ₃	ТВ.	-491,7	151,9	107,7	[77]
Pb ₃ O ₄	ТВ.	-723,41	211,3	146,7	[77, 78]
PbS	ТВ.	-99,614	91,2	49,5	[77, 78]
PbSO ₄	ТВ.	-920,48	148,57	103,22	[78]
O ₂	Г.	0	205,04	29,37	[77, 78]
S	ТВ.	0	32,054	22,686	[77]
S ₂	Г.	128,37	228,03	32,51	[78]
SO	Г.	4,613	221,83	30,176	[77],
SO ₂	Г.	-296,9	248,07	39,87	[77, 78]
SO ₃	Г.	-395,85	256,69	50,09	[77, 78]

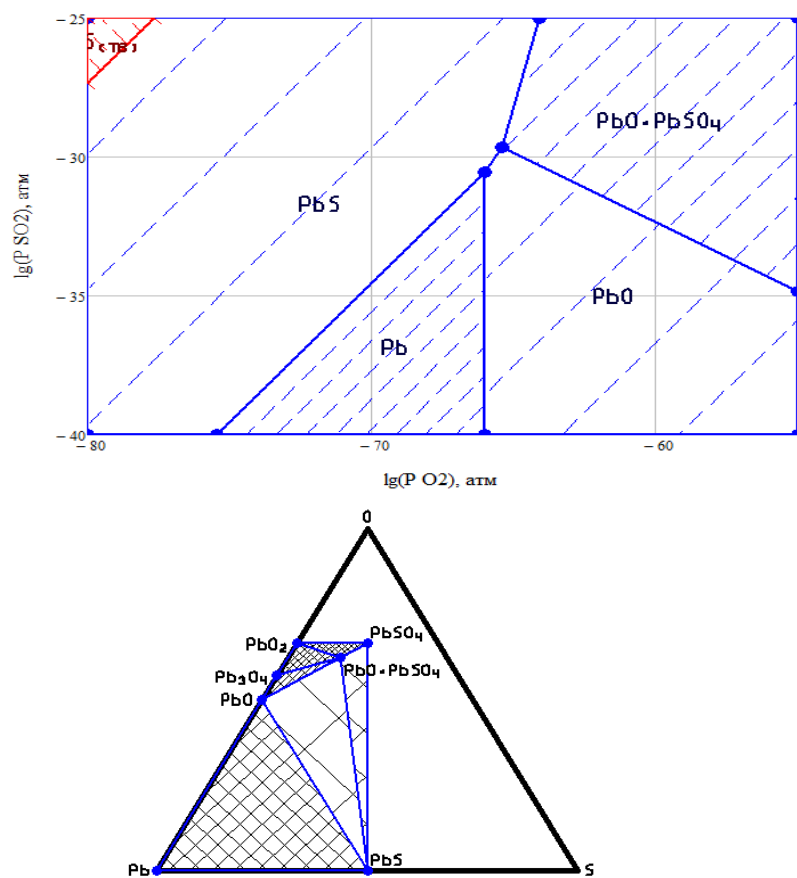


Рис. 2.3а,б. Диаграмма парциальных давлений и диаграмма сосуществующих фаз в системе Pb-S-O при температуре 25 °С

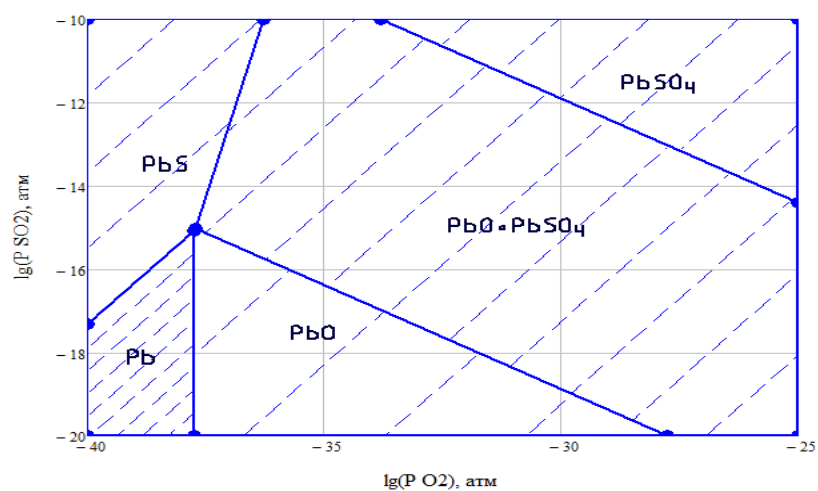


Рис. 2.4 Диаграмма парциальных давлений при температуре 200 °С

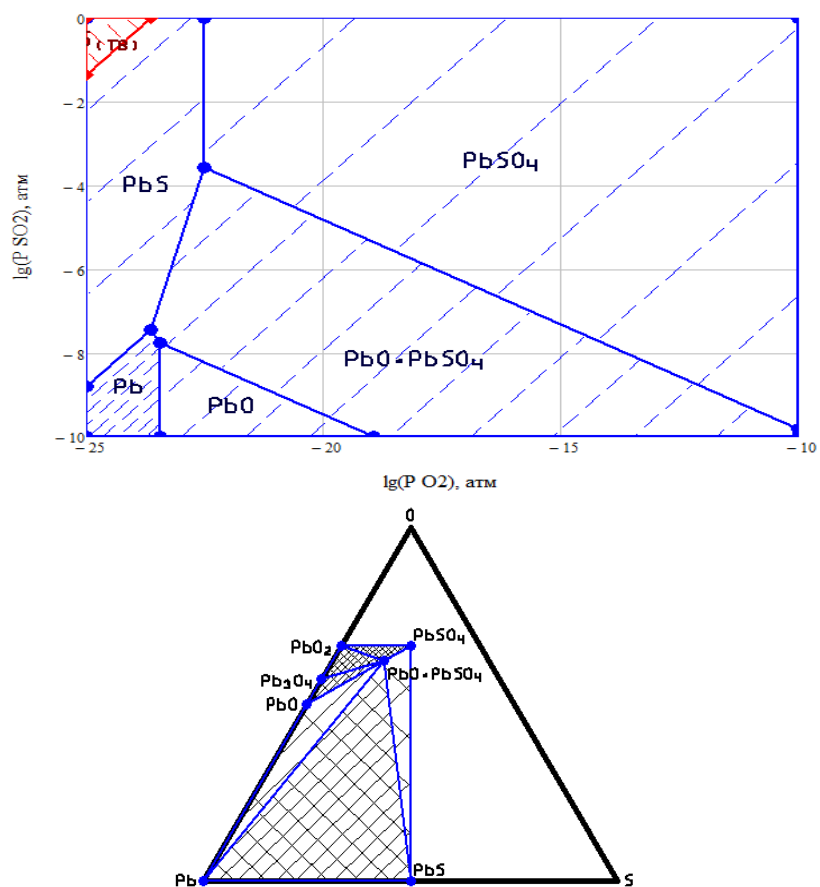


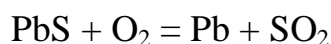
Рис. 2.5 а,б. Диаграмма парциальных давлений и диаграмма сосуществующих фаз в системе Pb-S-O при температуре 400 °C

Как видно из рис. 2.3а и 2.3б, при низких температурах сульфид свинца находится в сильно неравновесных условиях по отношению к парциальному давлению кислорода (0,21 атм.). Состав оксидного слоя на поверхности сульфида свинца существенно зависит от отклонения от стехиометрии. При значительных концентрациях носителей заряда n-типа (избыток свинца) оксидный слой соответствует фазе PbO. При уменьшении отклонения от стехиометрии состав оксида становится равным PbO·PbSO₄ и PbSO₄. Рис. 2.4 отвечает температуре четырехфазного равновесия. При дальнейшем повышении температуры (рис. 2.3а, 2.3б) на поверхности PbS n-типа формируется оксид PbO·PbS. При этом, учитывая кинетику образования оксидного слоя при более низких температурах, на границе интерфейса PbS – PbO протекает реакция:

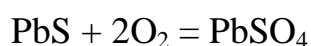


Необходимо отметить, что при увеличении толщины оксида, созданного на первоначальном этапе, кинетика окисления выделений свинца на интерфейсе будет замедлена. Это объясняет парадоксальный факт обнаружения фазы чистого свинца методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии при окислении сульфида свинца в работе [8] при высоких температурах отжига.

Появление свободного свинца авторы [8] связывают с протеканием реакции:



Указанный процесс вступает в конкуренцию с термодинамически выгодным процессом образования сульфата свинца:



Ход процесса и результирующие продукты реакции предопределяются температурой отжига и давлением паров газообразных компонентов.

2.3. Выводы по главе 2.

Методом диаграмм парциальных давлений и методом триангуляции проанализированы возможные фазовые равновесия в системе Pb-S-O .

Проведенный термодинамический анализ показал, что избыток свинца в сульфиде свинца приводит при комнатной температуре к формированию фаз PbO и $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ (при небольшом отклонении от стехиометрии), высокое отклонение от стехиометрии стимулирует образование фаз PbO и Pb . Термообработка в окислительной среде образцов с избытком серы приводит к отсутствию разделения между высоким и низким отклонением от стехиометрии и образованию фаз PbSO_4 и S . В образцах сульфида свинца стехиометрического состава с точки зрения термодинамики в качестве оксидных фаз возможно формирование только PbSO_4 .

Повышение температуры термообработки в кислородосодержащей слое даже с небольшим отклонением от стехиометрии в сторону свинца изменяет характер окислительных процессов, протекающих в системе, и изменяет состав оксидных фаз. Набор сосуществующих фаз PbS , PbO и $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ сменяется набором PbS , Pb и $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$.

Таким образом, совокупность методов равновесной геометрической термодинамики (построение диаграмм парциальных давлений и треугольника Гиббса) позволяет прогнозировать состав формирующихся при термообработке оксидных фаз, который зависит от отклонения от стехиометрии исходного материала и температуры отжига.

ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ И ОТЖИГ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СЕЛЕНИДА СВИНЦА – СЕЛЕНИДА КАДМИЯ

Традиционно одним из наиболее ярких примеров использования поликристаллических слоев на основе халькогенидов свинца является изготовление фотоизлучающих и фоточувствительных структур, которые находят применение в сенсорике газовых сред. Для газового анализа наиболее интересны фотоприемники и излучатели, работающие в средней инфракрасной области спектра. Так, например, для детектирования оксида углерода и углеводородов требуются приемники и источники излучения, работающие в области 3,3 – 3,8 мкм. Такие структуры можно получить, используя твердые растворы замещения на основе селенида свинца – селенида кадмия.

Как указывалось в главе 1, для появления фотолюминесценции слои на основе селенида свинца отжигают в кислородосодержащей атмосфере. Известны также технологические приемы усиления фотолюминесценции – такие, как добавление йода в исходную шихту и в атмосферу отжига. Из работы [9] известно также, что необходимым условием возникновения высокой люминесценции является эффективное проникновение кислорода вглубь зерна.

Настоящая глава посвящена рассмотрению особенностей свойств фотолюминесцентных слоев на основе твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ ($x = 0\text{--}0.20$). Изложены основные закономерности изменения микроструктуры и фазового состава слоев в зависимости от условий их активации (температуры отжига, состава исходных слоев, состава газовой среды). Приведены результаты анализа структурных и фазовых характеристик, а также термодинамического анализа процесса взаимодействия твердых растворов с активными компонентами газовой среды (кислородом и йодом).

3.1 Получение исходных излучающих слоев и проведение термических отжигов в кислородсодержащей атмосфере с добавлением йода

Все слои, рассматриваемые в этом разделе работы, были получены методом вакуумного термического напыления на стандартных вакуумных установках типа УВН-71. Основные технологические этапы получения поликристаллических слоев на основе селенида свинца – селенида кадмия подробно описаны в работах [18, 19]. В настоящей главе представлены результаты работы, полученные автором во время написания магистерской диссертации, часть из них вошла в работы [5, 18, 19]. В данной главе была поставлена цель обобщить накопленные результаты для дальнейшего развития модельных представлений. Результаты, обсуждаемые в данной главе, представлены в статьях автора [79-82].

Синтез материалов производился сплавлением компонентов в кварцевых ампулах. Ампула откачивалась до вакуума $1 \cdot 10^{-3}$ Па и помещалась вертикально в печь типа СУОЛ. Градиент температуры в месте установки не превышал 2 градусов на 1 сантиметр. Верх ампулы находился при более высокой температуре, чем низ, это сделано, чтобы не допустить конденсации материала на верхнем конце ампулы. Для предотвращения взрыва ампулы время увеличения температуры от 300-400 °С до 1100 °С составляло 5-6 часов. Температура синтеза превышала температуру плавления селенида свинца минимум на 20 градусов ($T_{пл} = 1080$ °С). При температуре синтеза ампула выдерживалась не менее 2 часов, для гомогенизации жидкой фазы. Затем осуществлялась закалка ампулы в холодной воде.

Ввиду того, что материал использовался для получения поликристаллических слоев путем испарения навески в вакууме, основной задачей было получение слитков достаточной однородности.

Для однородности по составу и свойствам шихты использовался последующий отжиг шихты при температуре 650-700 °С, которая соответствует температуре сублимации при напылении пленок.

После синтеза и отжига шихта проверялась на однородность по составу и свойствам, для этого использовались: локальный термозондовый метод и эффект Холла. Для последних измерений прямоугольные образцы размером 2х6х3 мм вырезали из плотного поликристаллического слитка.

Все исходные слои получали путем термического испарения методом горячей стенки. Толщина слоев – до $0,8 \div 1$ мкм. Все слои получены на стеклянной подложке (покровные стекла С-29 (ГОСТ 6672-53)) с матрицей дефектов, созданной с помощью химического травления. Известно [83], что твердые растворы с высокой степенью пересыщения более вероятно получить на аморфных (стеклянных) подложках.

Для получения фоточувствительности и люминесценции халькогенидов свинца необходима их термическая обработка в кислородосодержащей среде. В данной работе обработка проводилась в муфельной печи в квазизамкнутом объеме в атмосфере кислорода и в атмосфере, содержащей кислород и йод.

Для исследования были выбраны слои следующих составов:

- 1) Селенид свинца $PbSe$ – тип 1.1, селенид свинца, легированный йодом – тип 1.2.
- 2) Твердый раствор $Pb_{1-x}Cd_xSe$, $x=0,04$ - тип 2.1; твердый раствор $Pb_{1-x}Cd_xSe$, $x=0,04$, легированный йодом - тип 2.2.
- 3) Твердый раствор $Pb_{1-x}Cd_xSe$, $x=0,20$ - тип 3.1, $Pb_{1-x}Cd_xSe$, $x=0,20$, легированный йодом - тип 3.2.

В результате взаимодействия активных компонентов газовой фазы (кислорода и йода) с твердым раствором могут образоваться различные оксидные и иодидные соединения. Термодинамический анализ возможности их образования представлен в следующем разделе.

3.2 Термодинамический анализ физико-химических процессов взаимодействия твердых растворов с компонентами газовой среды (кислород, йод)

Термодинамические расчеты в настоящем разделе проводились для следующих реакций:

- 1) $\text{PbSe}_{\text{ТВ}} + 1.5 \text{ O}_{2\text{Г}} \rightarrow \text{PbO}_{\text{ТВ}} + \text{SeO}_{2\text{ТВ}}$
- 2) $\text{PbSe}_{\text{ТВ}} + 1.5 \text{ O}_{2\text{Г}} \rightarrow \text{PbSeO}_{3\text{ТВ}}$
- 3) $\text{PbSe}_{\text{ТВ}} + 2 \text{ O}_{2\text{Г}} \rightarrow \text{PbSeO}_{4\text{ТВ}}$
- 4) $\text{PbSeO}_{3\text{ТВ}} + 0.5 \text{ O}_{2\text{Г}} \rightarrow \text{PbSeO}_{4\text{ТВ}}$
- 5) $\text{CdSe}_{\text{ТВ}} + 1.5 \text{ O}_{2\text{Г}} \rightarrow \text{CdO}_{\text{ТВ}} + \text{SeO}_{2\text{ТВ}}$
- 6) $\text{CdSe}_{\text{ТВ}} + 1.5 \text{ O}_{2\text{Г}} \rightarrow \text{CdSeO}_{3\text{ТВ}}$
- 7) $\text{CdSe}_{\text{ТВ}} + 2 \text{ O}_{2\text{Г}} \rightarrow \text{CdSeO}_{4\text{ТВ}}$
- 8) $\text{CdSeO}_{3\text{ТВ}} + 0.5 \text{ O}_{2\text{Г}} \rightarrow \text{CdSeO}_{4\text{ТВ}}$
- 9) $\text{PbSe}_{\text{ТВ}} + \text{I}_{2\text{Г}} \rightarrow \text{PbI}_{2\text{ТВ}} + \text{Se}_{\text{ТВ}}$
- 10) $\text{PbSe}_{\text{ТВ}} + \text{I}_{2\text{Г}} + \text{O}_{2\text{Г}} \rightarrow \text{PbO}_{\text{ТВ}} + \text{PbI}_{2\text{ТВ}} + \text{SeO}_{2\text{ТВ}}$
- 11) $\text{CdSe}_{\text{ТВ}} + \text{I}_{2\text{Г}} \rightarrow \text{CdI}_{2\text{ТВ}} + \text{Se}_{\text{ТВ}}$
- 12) $\text{CdSe}_{\text{ТВ}} + \text{I}_{2\text{Г}} + \text{O}_{2\text{Г}} \rightarrow \text{CdO}_{\text{ТВ}} + \text{CdI}_{2\text{ТВ}} + \text{SeO}_{2\text{ТВ}}$
- 13) $\text{PbO}_{\text{ТВ}} + \text{I}_{2\text{Г}} \rightarrow \text{PbI}_{2\text{ТВ}} + 0.5 \text{ O}_{2\text{Г}}$
- 14) $\text{CdO}_{\text{ТВ}} + \text{I}_{2\text{Г}} \rightarrow \text{CdI}_{2\text{ТВ}} + 0.5 \text{ O}_{2\text{Г}}$
- 15) $\text{PbSeO}_{3\text{ТВ}} + \text{I}_{2\text{Г}} \rightarrow \text{PbI}_{2\text{ТВ}} + \text{SeO}_{2\text{ТВ}} + 0.5 \text{ O}_{2\text{Г}}$
- 16) $\text{CdSeO}_{3\text{ТВ}} + \text{I}_{2\text{Г}} \rightarrow \text{CdI}_{2\text{ТВ}} + \text{SeO}_{2\text{ТВ}} + 0.5 \text{ O}_{2\text{Г}}$

Кроме того, важно было рассчитать процессы сублимации компонентов, происходящие по следующим реакциям:

- 17) $\text{SeO}_{2\text{ТВ}} \rightarrow \text{SeO}_{2\text{Г}}$
- 18) $\text{I}_{\text{ТВ}} \rightarrow \text{I}_{2\text{Г}}$
- 19) $\text{PbI}_{2\text{ТВ}} \rightarrow \text{PbI}_{2\text{Г}}$
- 20) $\text{CdI}_{2\text{ТВ}} \rightarrow \text{CdI}_{2\text{Г}}$
- 21) $\text{PbO}_{\text{ТВ}} \rightarrow \text{PbO}_{\text{Г}}$

Методика расчета аналогична методике определения значения свободной энергии Гиббса, описанной в главе 2. Рассмотрим ее подробнее на примере реакций 1 – 4.

1) Энтальпию реакции $\Delta H^0_{\text{formation } 298}$ находят из уравнения Гесса:

$$\Delta H^0_{298 \text{ (реакции)}} = \sum \nu_i \cdot \Delta H^0_{\text{formation } 298 i} \quad (3.1)$$

где $\Delta H^0_{\text{formation } 298 i}$ – стандартные энтальпии образования конечных и исходных веществ из простых веществ; $\sum \nu_i$ – сумма алгебраических стехиометрических коэффициентов реакции. При этом $\nu_i > 0$ – для конечных веществ; $\nu_i < 0$ – для исходных веществ.

2) Стандартная энтропия реакции ΔS^0_{298} находится как:

$$\Delta S^0_{298 \text{ (реакции)}} = \sum \nu_i \cdot S^0_{298 i} \quad (3.2)$$

где $S^0_{298 i}$ – стандартные энтропии конечных и исходных веществ; $\sum \nu_i$ – сумма алгебраических стехиометрических коэффициентов реакции.

3) Изменение свободной энергии Гиббса:

$$\begin{aligned} \Delta G^0_{T \text{ (реакции)}} &= \Delta H^0_{T \text{ (реакции)}} - T \cdot \Delta S^0_{T \text{ (реакции)}} = \\ &= \Delta H^0_{298 \text{ (реакции)}} + \int \Delta \Sigma C^0_p dT - T \cdot (\Delta S^0_{298 \text{ (реакции)}} + \int (\Delta \Sigma C^0_p / T) dT). \end{aligned} \quad (3.3)$$

Можно использовать первое приближение Улиха:

$$\Delta \Sigma C^0_p = 0.$$

В этом случае: $\Delta G^0_{T \text{ (реакции)}} = \Delta G^0_{298 \text{ (реакции)}}$ и рассчитывается из уравнения:

$$\Delta G^0_{298 \text{ (реакции)}} = \Delta H^0_{298 \text{ (реакции)}} - T \cdot \Delta S^0_{298 \text{ (реакции)}}. \quad (3.4)$$

4) Константу равновесия при заданной температуре рассчитывают как:

$$\lg K_p = -\Delta G^0_T / (R \cdot T). \quad (3.5)$$

В то же время, константу равновесия для каждой реакции можно представить следующим образом:

$$K_p = \prod_i P_i^{\nu_i}, \quad (3.6)$$

где P_i – давление пара i –го компонента над равновесным, ν_i – соответствующий алгебраический стехиометрический коэффициент.

Сопоставляя (3.5) и (3.6), получаем зависимость $\lg (P_{\text{равновесн}}) = f(T)$. Данную зависимость можно построить в координатах $(\lg (P_{\text{равновесн}})) - (1/T)$.

Значения стандартной энтальпии (теплоты образования), энтропии S каждого конечных и исходных веществ известны из литературных данных [77, 78].

Получившаяся диаграмма равновесных давлений пара кислорода для реакций(1)-(5) представлена на рис. 3.1.

Для каждой из исследуемых реакций можно составить уравнение изотермы. В общем случае уравнение изотермы:

$$\Delta G_T = -R \cdot T \cdot \ln K_p + R \cdot T \cdot (\ln(\prod_i P_i^{v_i}) - \ln(P_{\text{РЕАЛЬН}})) \quad (3.7)$$

Для данных реакций:

$$\begin{aligned} \Delta G_T &= -R \cdot T \cdot \ln(P(\text{O}_2_{\text{РАВНОВЕШ}})^{-v}) + R \cdot T \cdot \ln(P(\text{O}_2_{\text{РЕАЛЬН}})^{-v}) = \\ &= R \cdot T \cdot v \cdot [\ln(P(\text{O}_2_{\text{РАВНОВЕШ}})) - \ln(P(\text{O}_2_{\text{РЕАЛЬН}}))] \end{aligned} \quad (3.8)$$

$$\Delta G_T(T, P(\text{O}_2)) < 0, \text{ если } |\ln(P(\text{O}_2_{\text{РЕАЛЬН}}))| > |\ln(P(\text{O}_2_{\text{РАВНОВЕШ}}))|;$$

$$\Delta G_T(T, P(\text{O}_2)) > 0, \text{ если } |\ln(P(\text{O}_2_{\text{РАВНОВЕШ}}))| > |\ln(P(\text{O}_2_{\text{РЕАЛЬН}}))|;$$

$$\Delta G_T(T, P(\text{O}_2)) = 0, \text{ если } |\ln(P(\text{O}_2_{\text{РЕАЛЬН}}))| = |\ln(P(\text{O}_2_{\text{РАВНОВЕШ}}))|.$$

При $\Delta G_T(T, P(\text{O}_2)) < 0$ прямой самопроизвольный процесс возможен. При равенстве $\Delta G_T(T, P(\text{O}_2)) = 0$ наступает термодинамическое равновесие, при $\Delta G_T(T, P(\text{O}_2)) > 0$ процесс невозможен.

Поскольку отжижки проводились на воздухе, за реальное давление пара принимаем давление $P = 0,21$ атм. (на рисунке линия данного давления обозначена пунктиром). Анализируя построенные зависимости в интервале температур $300 \div 600$ °С, т.е. $600 \div 900$ К, замечаем следующее: наиболее вероятно протекание реакции (3), т.к. для нее наблюдается наибольшее отклонение реального давления от равновесного (величина ΔG_T минимальна). Таким образом, термодинамически наиболее выгодно образование фазы PbSeO_3 . Это подтверждается экспериментально методом рентгеновского фазового анализа.

Диаграмма равновесных давлений пара кислорода для реакций в системе Cd-Se-O, рассчитанная аналогично, приведена на рис. 3.2.

На рис. 3.3, 3.4 приведены зависимости равновесных давлений пара кислорода от обратной температуры соответственно для реакций (1), (5) и (2), (6). Сравнивая построенные зависимости, делаем вывод, что компоненты твердого раствора $Pb_{1-x}Cd_xSe$, $PbSe$ и $CdSe$ имеют близкую реакционную способность (химическую активность) при взаимодействии с кислородом. Можно сказать, что с точки зрения термодинамики вероятности образования оксидов свинца и кадмия (по реакциям (1), (5)) и их селенидов (по реакциям (2), (6)) близки.

На рис. 3.5 приведены зависимости равновесных давлений пара йода от обратной температуры для реакций (9), (11). При проведении процессов активации слоев давление паров йода поддерживалось постоянным и задавалось температурой источника с кристаллическим йодом или оксидом йода (I_2O_5). Из диаграммы, рассчитанной по реакции (18) (рис. 3.6), видно, что значение $\lg P(I_2)$ при температуре источника с кристаллическим йодом 300 К составляет $-3,36$. Отклонение равновесного давления пара йода по реакциям (9), (11) от реального показывает, что термодинамически вероятно и образование иодида свинца по реакции (9), и образование иодида кадмия по реакции (11).

Также следует оценить, насколько вероятен переход образующихся оксидных фаз в иодидные соединения (реакции (13), (14)). На рис. 3.7 приведены зависимости равновесного давления пара йода от давления пара кислорода, рассчитанные по реакциям (13), (14) при постоянной температуре $T = 700K$. Координаты точки, соответствующей реальным давлениям паров йода и кислорода: $\lg p(I_2) = -3.36$, $\lg p(O_2) = 0.21$. При повышении давления пара йода равновесие реакций смещается в сторону образования иодидов. Таким образом, область над прямой, соответствующей каждой реакции, относится к условиям образования иодида, область под прямой – к условиям образования оксида. Видно, что точка с указанными координатами (0,21; -3,36) лежит в области, соответствующей оксидным фазам. Анализ зависимостей, построенных для реакций (15), (16) (рис. 3.8), дает тот же

результат. Тогда можно сделать вывод, что образующиеся оксидные фазы PbO , CdO , PbSeO_3 , CdSeO_3 не будут переходить в иодидные соединения PbI_2 , CdI_2 .

Можно показать, что соединение $\text{SeO}_{2\text{ТВ}}$, образующееся в результате реакций (1), (5), (10), (12), (15), (16), легко переходит в газовую фазу по реакции (17). Для этого была построена зависимость от обратной температуры равновесного давления пара SeO_2 (рис. 3.9). Анализ зависимостей равновесного давления паров PbI_2 , CdI_2 и PbO , рассчитанных по реакциям (19)-(21) (рис. 3.10), показывает, что линии равновесного давления для иодида свинца и иодида кадмия лежат выше линии равновесного давления оксида свинца PbO . Таким образом, можно сделать вывод, что при повышении температуры T соединения PbI_2 и CdI_2 будут легко переходить в газовую фазу.

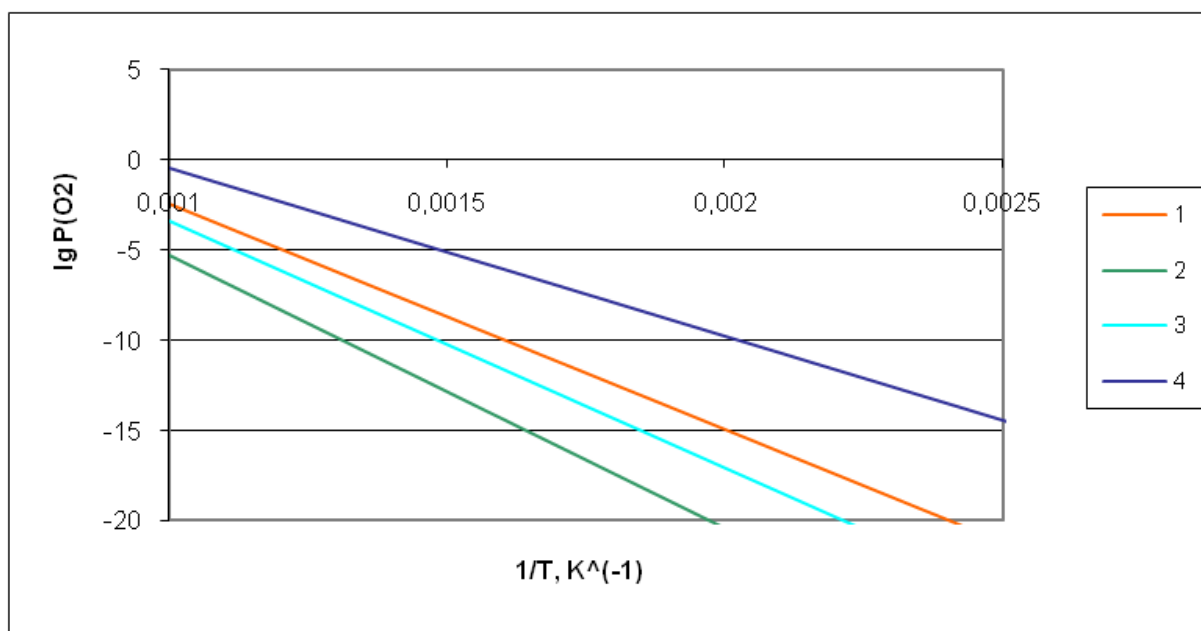


Рис. 3.1 Диаграмма равновесных давлений пара кислорода для реакций (1) – (4)

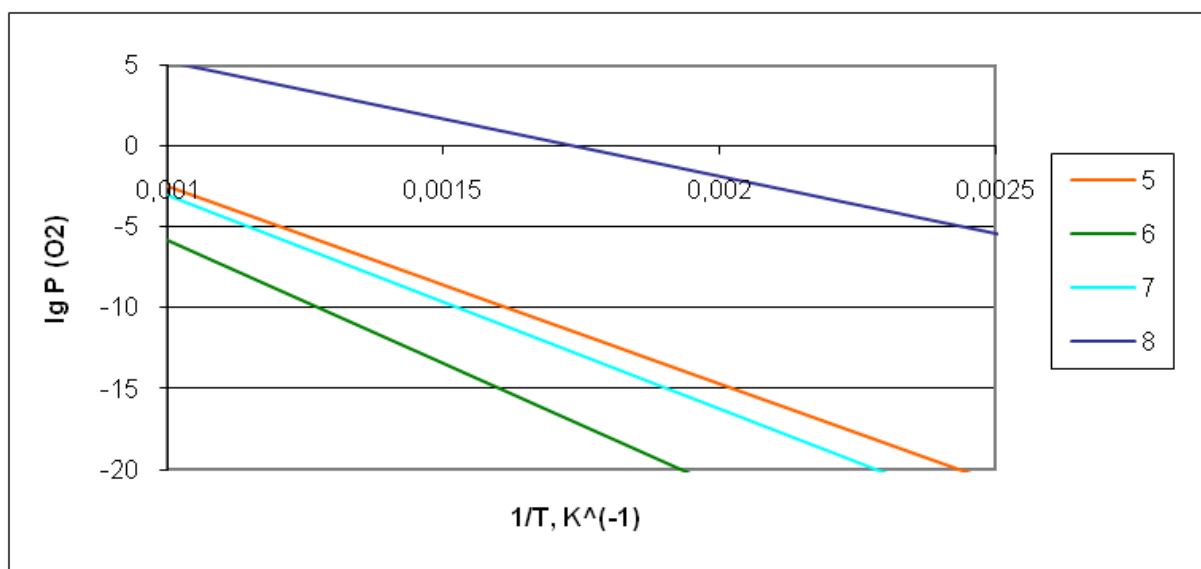


Рис 3.2. Диаграмма равновесных давлений пара кислорода для реакций (5)-(8)

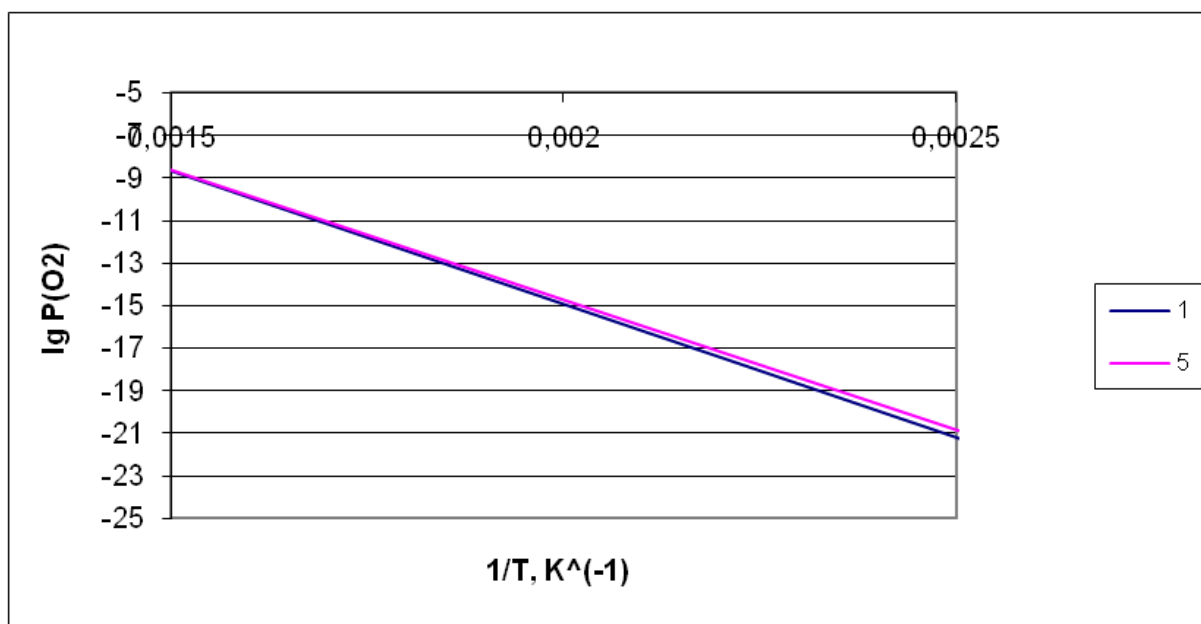


Рис. 3.3 Сопоставление реакционной способности компонентов твердого раствора по реакциям (1), (5)

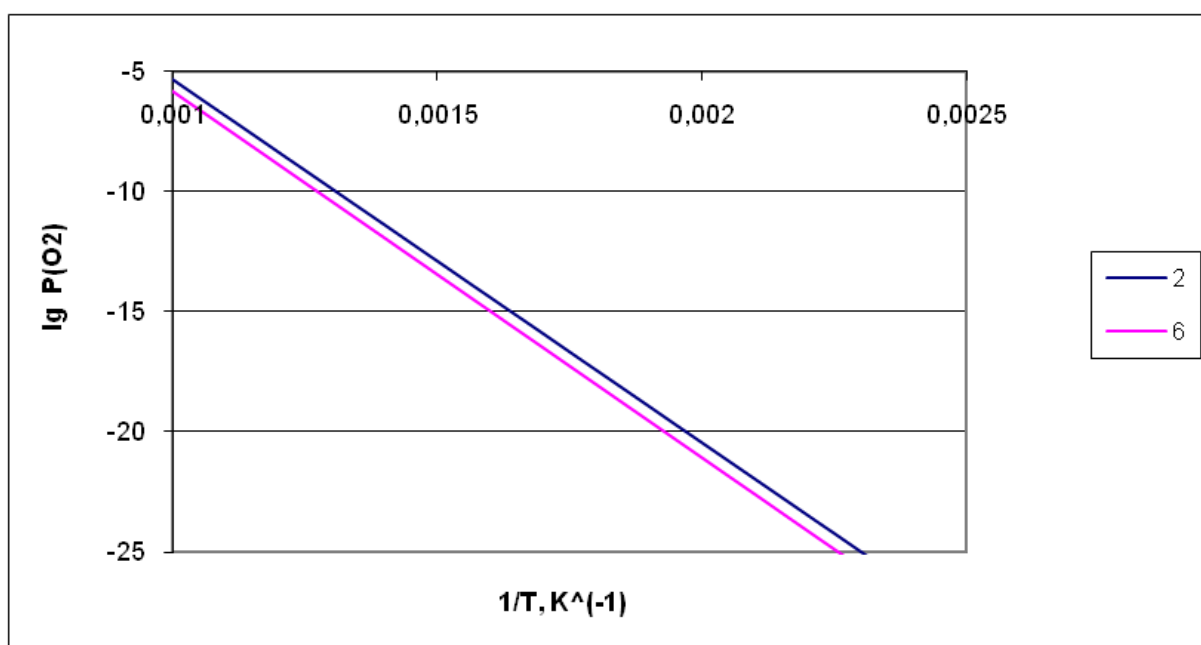


Рис. 3.4 Сопоставление реакционной способности компонентов твердого раствора по реакциям (2), (6)

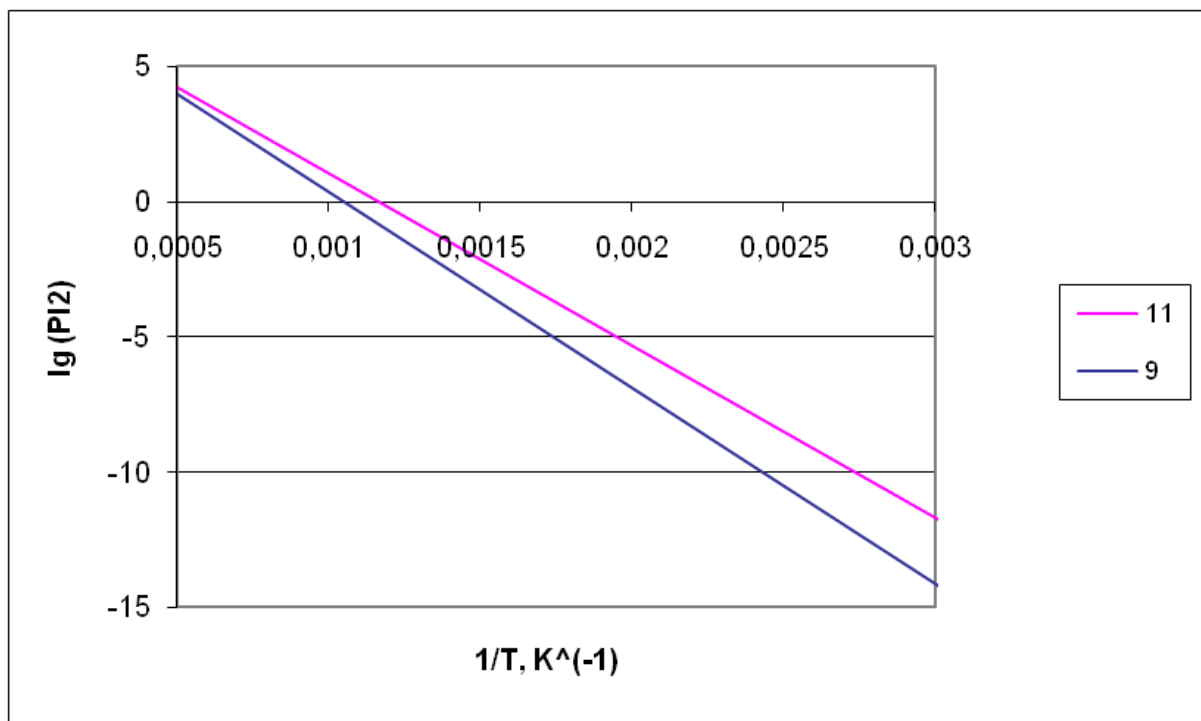


Рис 3.5. Сопоставление реакционной способности компонентов твердого раствора при взаимодействии с йодом

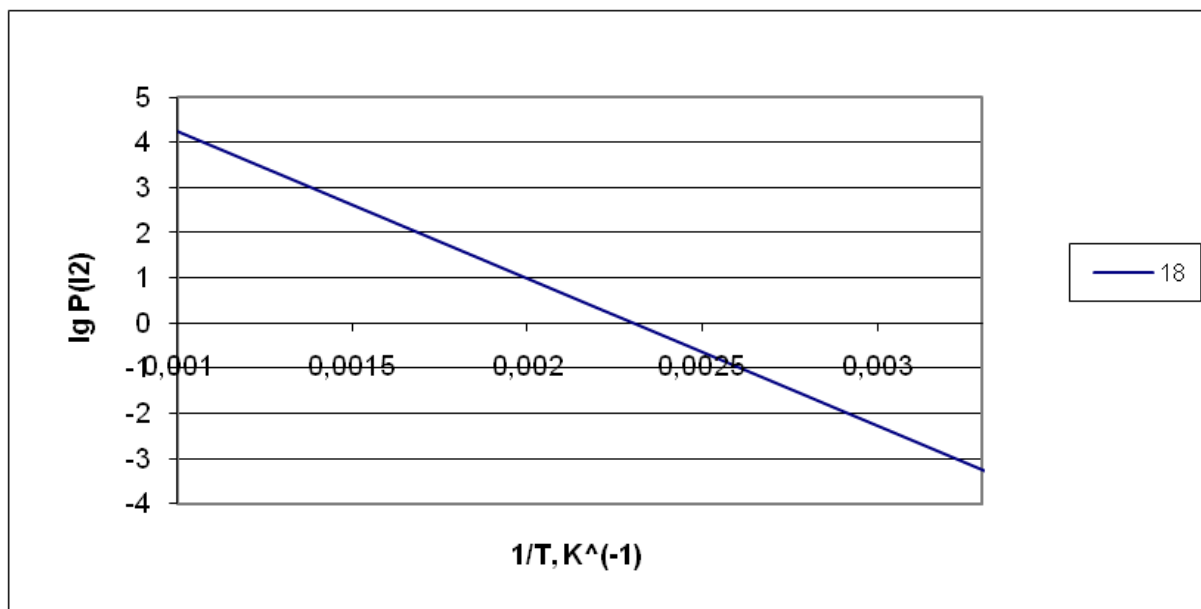


Рис. 3.6 Зависимость равновесного давления пара йода от обратной температуры, рассчитанная по реакции сублимации йода (18)

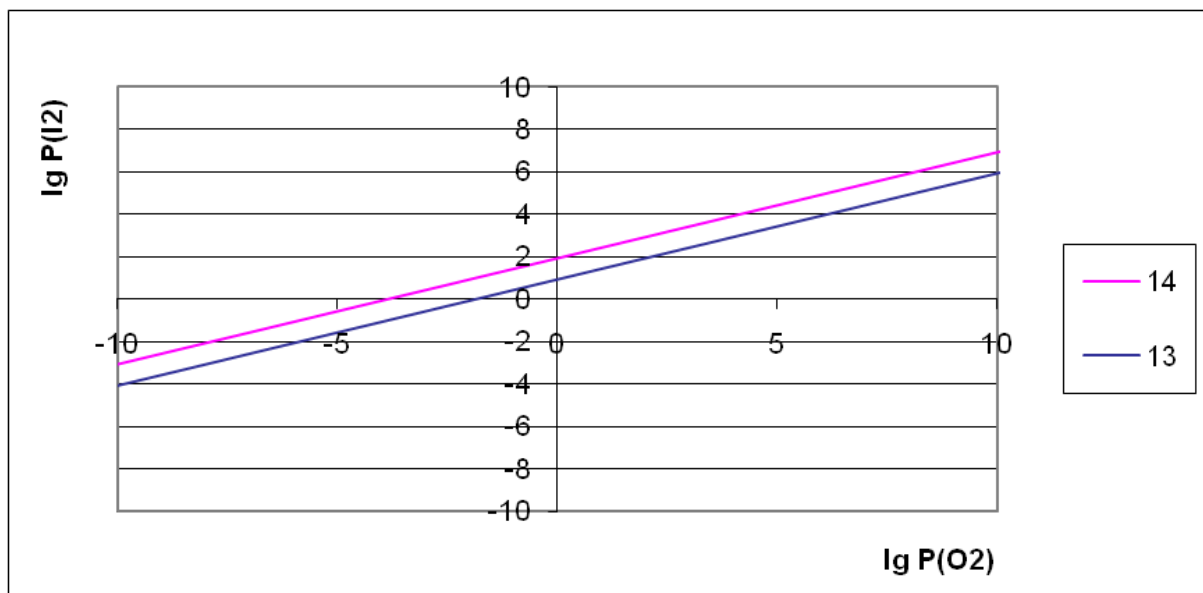


Рис. 3.7 Зависимости равновесного давления пара йода от давления пара кислорода при постоянной температуре $T = 700K$, рассчитанные для реакций (13), (14)

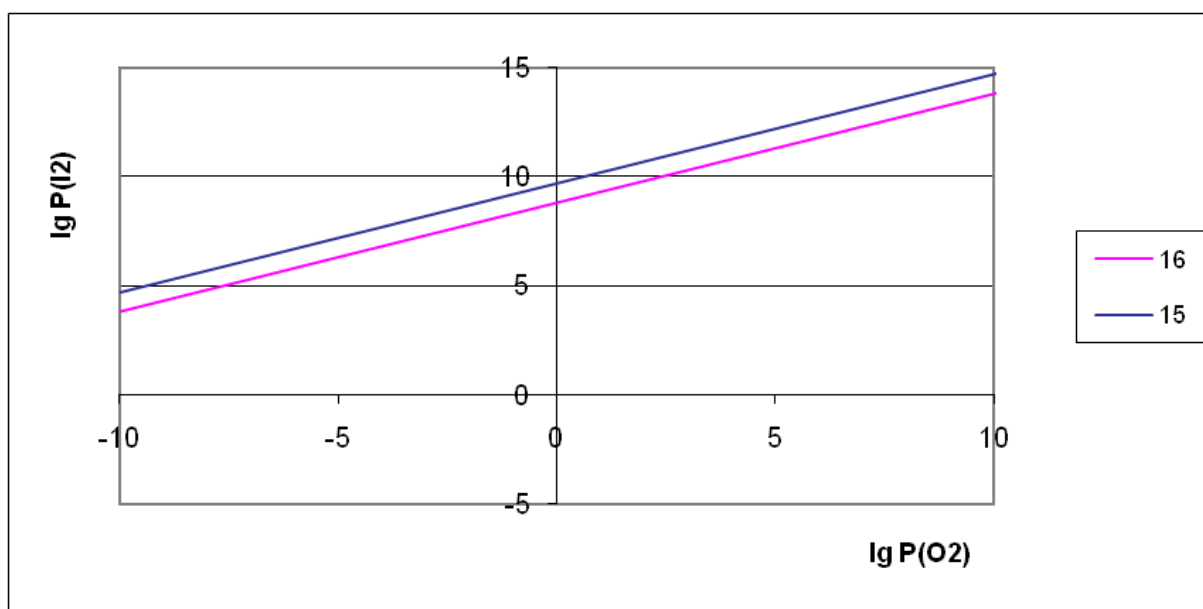


Рис. 3.8 Зависимости равновесного давления пара йода от давления пара кислорода при постоянной температуре $T = 700K$, рассчитанные для реакций (15), (16)

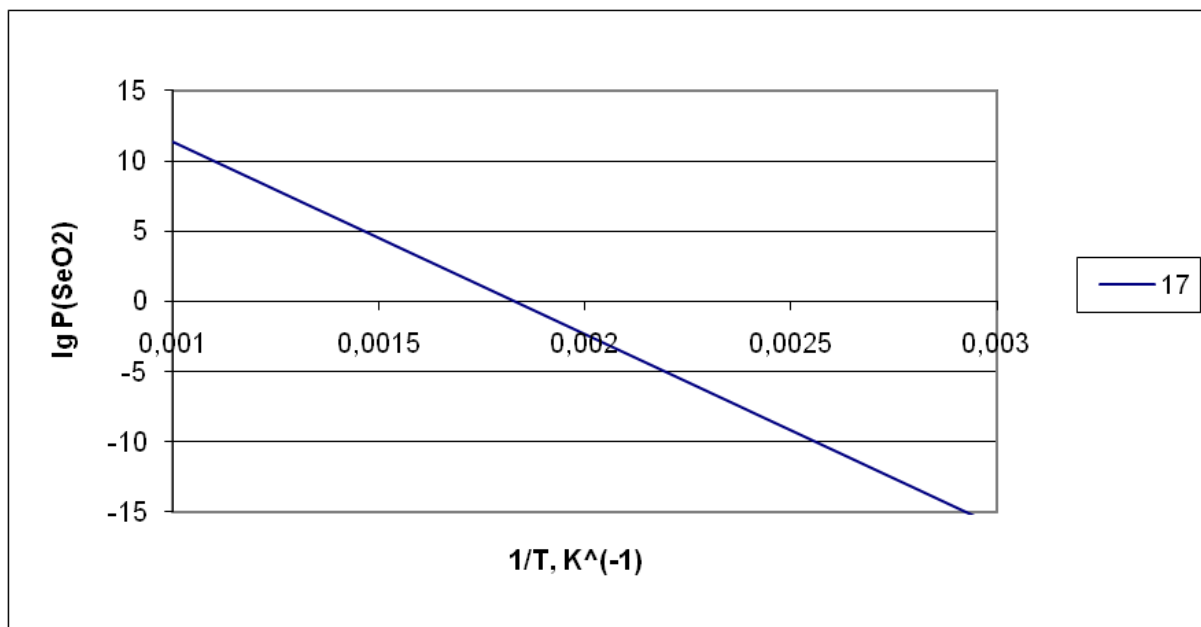


Рис. 3.9 Зависимость равновесного давления пара SeO_2 от обратной температуры, рассчитанная по реакции (17)

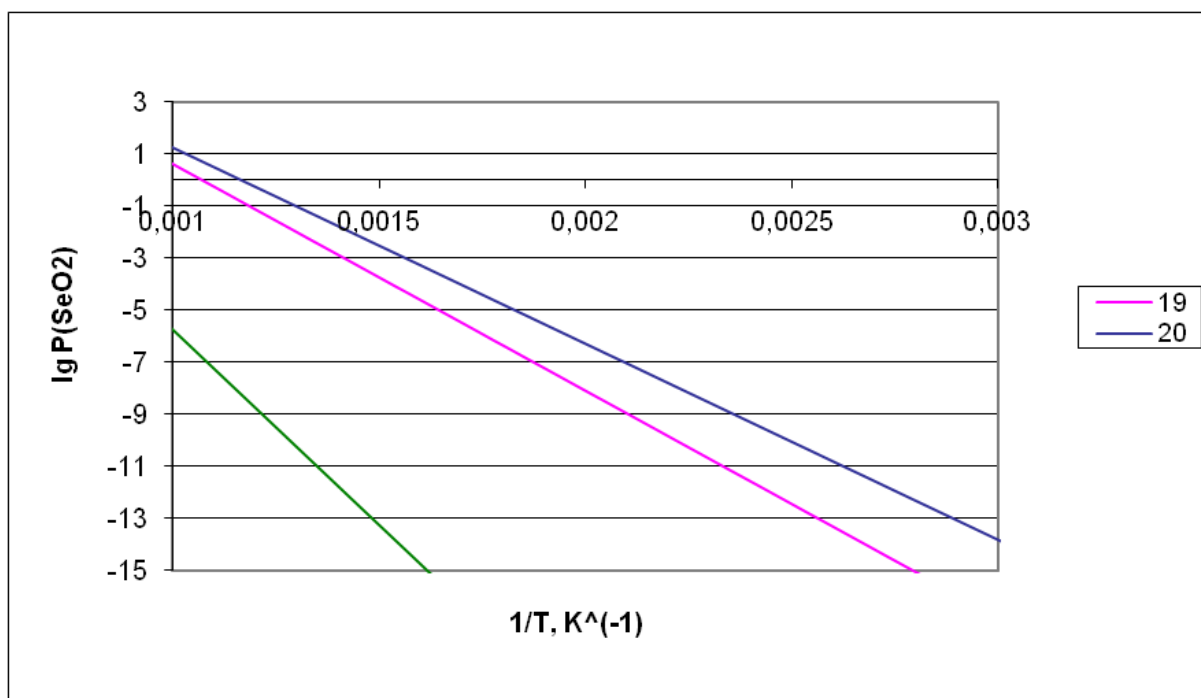


Рис. 3.10 Зависимости равновесных давлений паров PbI_2 , CdI_2 , PbO от обратной температуры, рассчитанные по реакциям сублимации компонентов (19)-(21)

3.3 Исследование микроструктуры и фазового состава исходных слоев и слоев, отожженных при различных условиях

Селенид свинца и селенид кадмия образуют твердые растворы в ограниченном диапазоне составов. На рис. 3.11 представлена диаграмма состояния системы PbSe – CdSe [84].

Из диаграммы состояния системы PbSe – CdSe (рис.3.11) видно, что твердые растворы с содержанием кадмия от 4 до 20 % являются метастабильными. При изменении температуры может происходить изменение внутреннего состава зерен.

Кроме того, в присутствии кислорода и йода могут протекать химические реакции на поверхности зерен и образоваться оксиды различного состава.

В связи с этим для анализа изменений, происходящих в системе, были выбраны методы исследования, позволяющие, во-первых, получить пространственное изображение (растровая электронная микроскопия с высоким разрешением), и, во-вторых, метод, который является чувствительным к самой структуре (рентгеновский фазовый анализ). Помимо идентификации фаз, метод рентгеновского фазового анализа использовался для определения состава зерен (содержания x_{Cd} в твердом растворе $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$), что будет подробнее рассмотрено в главе 4. Содержание йода оценивали косвенными методами (по исследованию фотоэлектрических, электрофизических свойств).

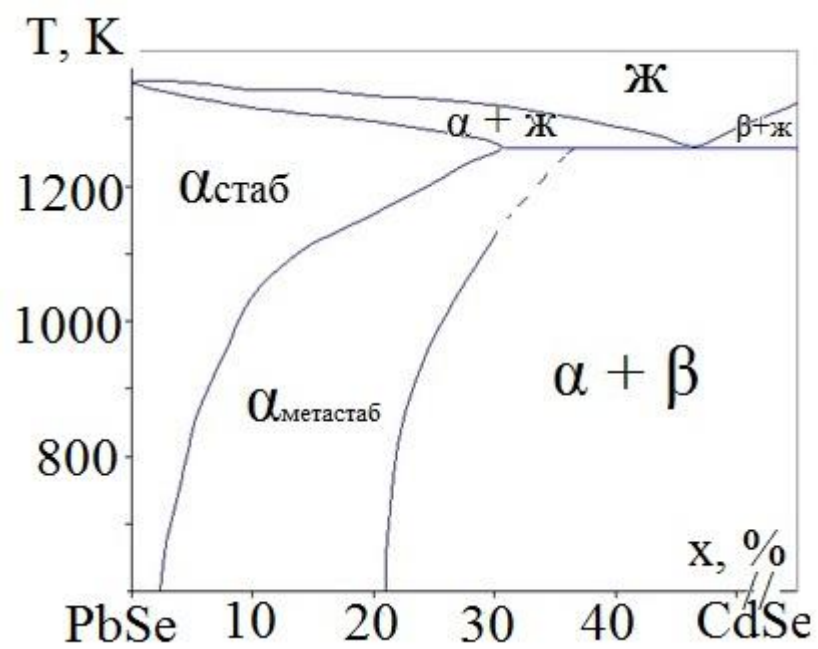


Рис. 3.11 Фазовая диаграмма системы PbSe-CdSe [84]

3.3.1 Анализ фазового состава исходных слоев

Рентгеновский фазовый анализ проводился для слоев твердых растворов различного состава. Для сравнения были выбраны нелегированные и легированные йодом слои чистого селенида свинца и слои твердого раствора с различным содержанием кадмия.

Помимо линий, соответствующих твердому раствору, рентгенограмма исходного слоя проверялась на наличие следующих фаз: чистый Cd, чистый Se, CdSe.

Рентгеновский фазовый анализ исходных слоев типа 1 и 2 показал их однофазность. На всех рентгенограммах этих слоев зафиксирована только одна фаза – селенид свинца, никаких других фаз не наблюдается (для примера приведена штрих – диаграмма на рис. 3.12). Таким образом, введение малого количества кадмия ($x_{Cd}=0.04$) и легирование йодом не влияет на фазовый состав исходных слоев.

Анализ рентгенограмм исходных слоев и порошка, полученных из шихты с содержанием кадмия 20%, показал, что они являются двухфазными. Помимо дифракционных линий, относящихся к твердому раствору $Pb_{1-x}Cd_xSe$, была обнаружена 1 линия, соответствующая фазе гексагональный CdSe(100) (значение $2\theta=25.77^\circ$, соответствующее значение угла по картотеке ASTM $2\theta=25.925^\circ$) (рис. 3.13).

Присутствие в исходном слое соединения CdSe можно объяснить следующим образом: из диаграммы состояния системы PbSe – CdSe (рис. 3.11) видно, что 20% содержания CdSe в PbSe соответствует температура $\sim 1443K$. Диаграмма показывает, что при понижении температуры до температуры конденсации $T=573K$ растворимость CdSe в PbSe падает до 10% и меньше. Поэтому при данной температуре возможно соединение CdSe. В случае слоев типа 2.1 и 2.2 весь вводимый кадмий ($x_{Cd}=0.04$) может войти в твердый раствор, поэтому соединения CdSe не наблюдалось.

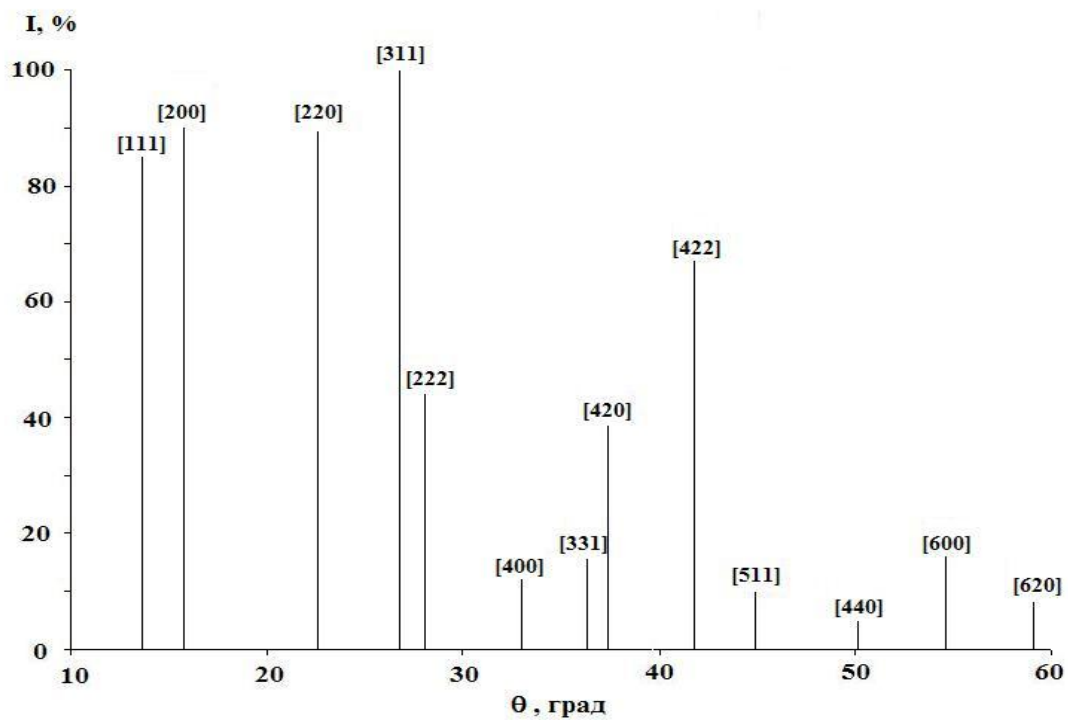


Рис. 3.12 Штрих-диаграмма исходного слоя типа 1.2, 2.2

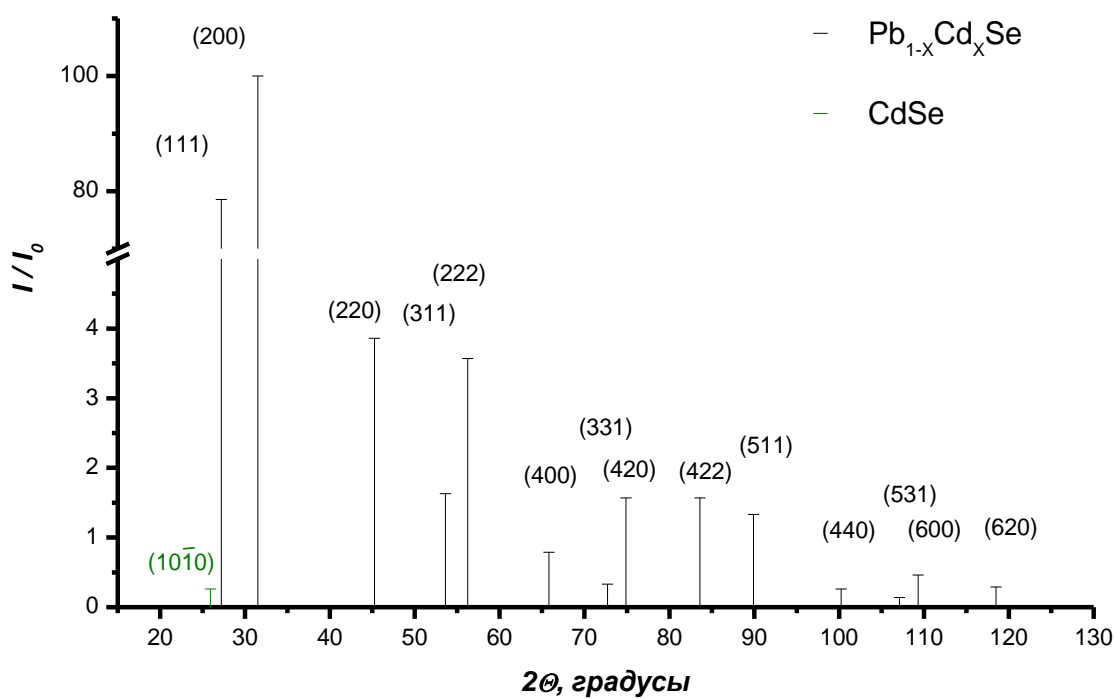


Рис. 3.13 Штрих-диаграмма исходного слоя типа 3.2

3.3.2 Анализ микроструктуры исходных слоев

Как видно из рисунков (рис. 3.14, рис. 3.15), все исследуемые слои являются поликристаллическими и имеют столбчатую структуру, столбики однородны по ширине, рельеф поверхности слоев повторяет рельеф подложки. Нелегированные слои имеют четко выраженную текстуру по плоскости (100) – на микрофотографии (рис. 3.16) видны отдельные кристаллиты ограниченной формы, угол между гранями составляет 90° . Как видно, микроструктура представляет собой плотноупакованную систему кристаллитов с четко ограниченными поверхностями. Средняя высота кристаллитов порядка 1 мкм, средняя толщина кристаллитов около 0,1 мкм. По-видимому, при формировании таких слоев реализуется механизм конденсации ПК (пар – кристалл).

Микроструктура исходных слоев селенида свинца, легированного йодом, отличается от микроструктуры нелегированных слоев. На рис. 3.17 в качестве примера показана поверхность исходного слоя $\text{Pb}_{0,96}\text{Cd}_{0,04}\text{Se}<\text{I}>$, видно, что она очень сильно отличается от поверхности слоя $\text{Pb}_{0,96}\text{Cd}_{0,04}\text{Se}$ (рис. 3.15) наличием кристаллитов, верхние грани роста которых непараллельны плоскости подложки. Такая форма кристаллитов типична для полупроводниковых структур, выращенных по иодидной технологии [85]. Слои имеют более «рыхлую» (дисперсную) структуру и не обладают выделенной текстурой: присутствуют кристаллиты, верхние грани роста которых ориентированы как по плоскостям (110), так и по плоскостям (100). На рентгенограммах интенсивности линий (220) и (200) близки (рис. 3.12). Из литературных данных [83] известно, что пленки, в отличие от массивных (объемных) образцов, более устойчивы по составу, свойства слоев стабильны. Высокая степень дисперсности слоев приводит к наибольшей устойчивости пересыщенных твердых растворов.

Слои легированные йодом, как и нелегированные слои, имеют столбчатую структуру, однако кристаллиты имеют менее четко ограниченные

поверхности. Высота отдельных кристаллитов $h \approx 1$ мкм, ширина менее 0,1 мкм. По всей видимости, при формировании слоев, легированных йодом, имеет место гетерогенная конденсация, протекающая как по механизму ПК, так и по механизму ПЖК (пар – жидкость – кристалл).

Характеристики легированных и нелегированных слоев типа 1 и 3 аналогичны соответственно характеристикам слоев типа 2.1 и 2.2.

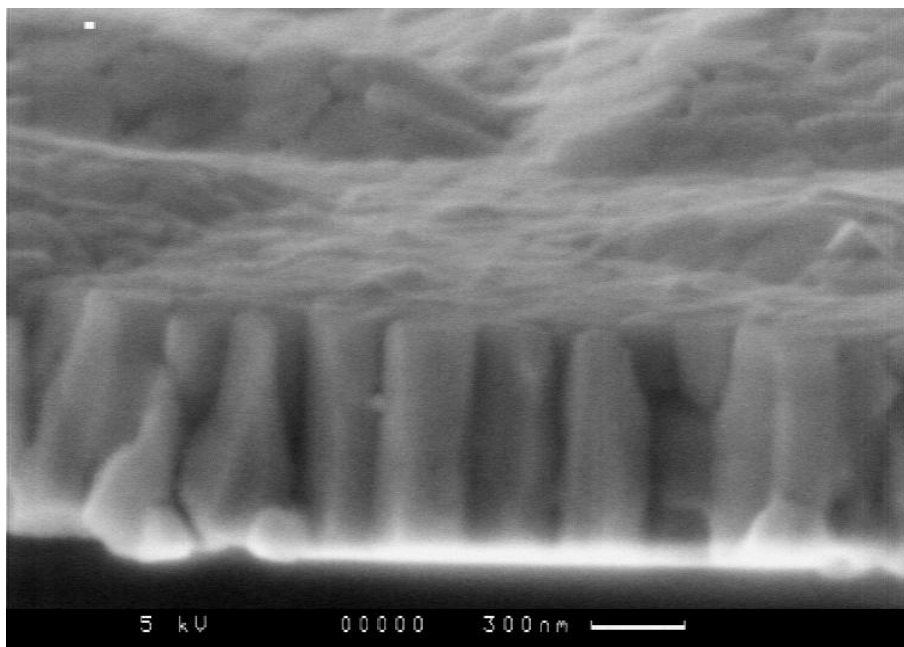


Рис. 3.14 РЭМ изображение скола и части поверхности исходной структуры слоя типа 2.1 [5]

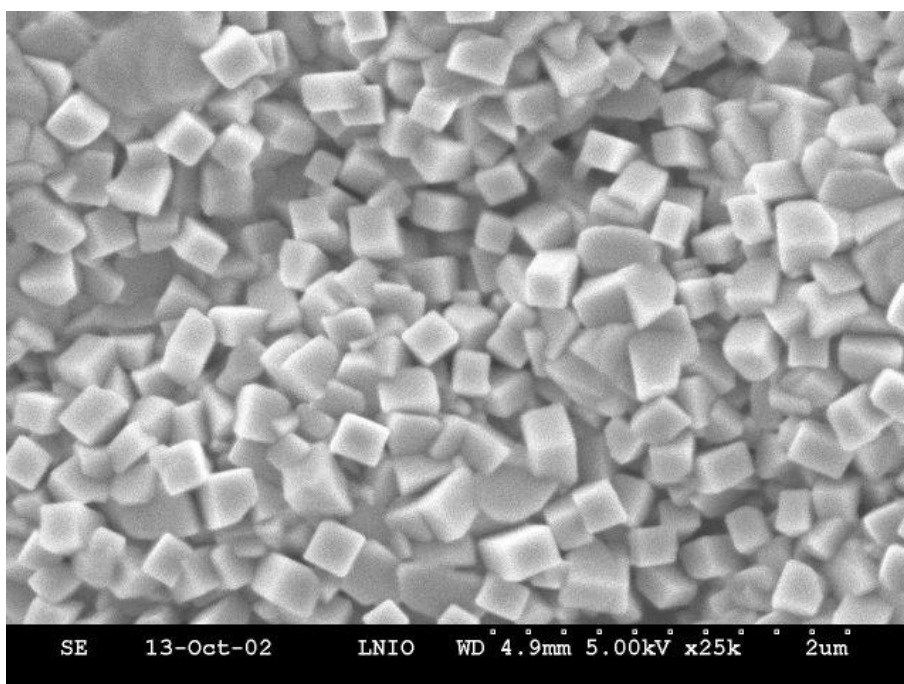


Рис. 3.15 РЭМ изображение поверхности слоя типа 2.1 [5]

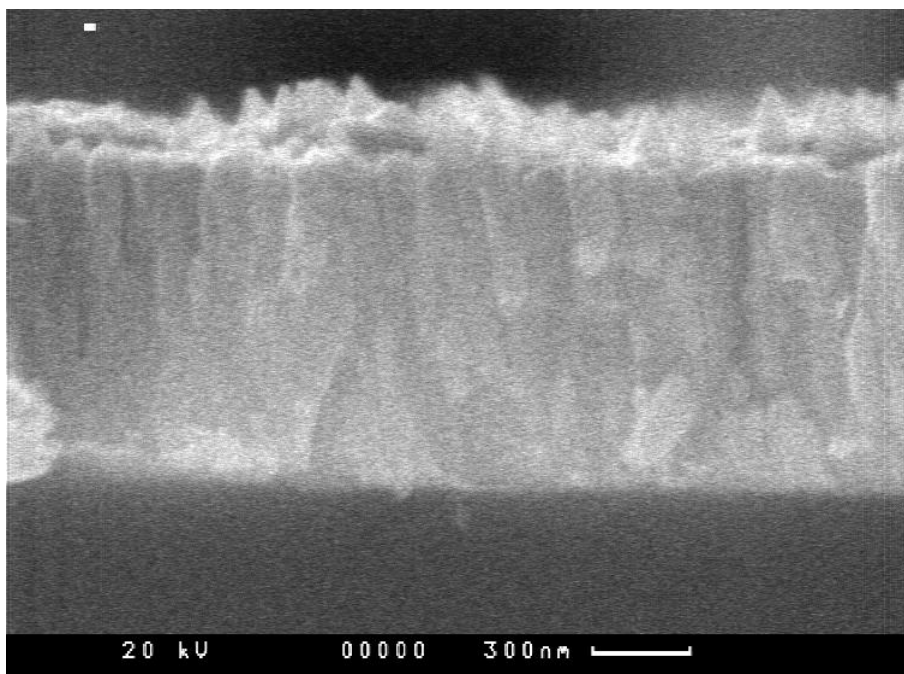


Рис. 3.16 РЭМ изображение скола исходной структуры слоя типа 2.2

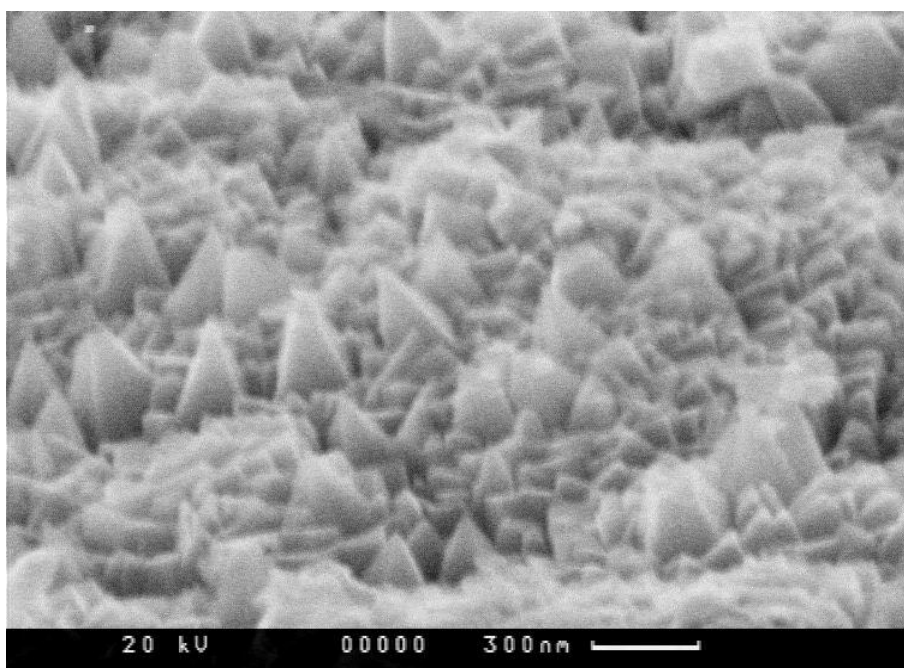


Рис. 3.17 РЭМ изображение поверхности исходной структуры слоя типа 2.2

3.3.3 Анализ фазового состава и микроструктуры отожженных слоев

Известно, что для получения фоточувствительности и фотолюминесценции необходимым условием является обработка слоев в кислородосодержащей атмосфере. В данной работе отжиги слоев приводились в атмосфере кислорода при различных температурах и длительностях отжига, а также в атмосфере, содержащей кислород и йод, с разными давлениями пара йода.

В процессе термической обработки исходных слоев возможно образование различных оксидных и иодидных фаз. Фазовый состав и микроструктура слоя зависят от условий активации (температуры, продолжительности отжига и состава газовой фазы), а также от исходного состава слоя.

Также исследовались слои, прошедшие после отжига обработку избирательным травителем трилоном-Б, в сопоставлении с соответствующими слоями до травления.

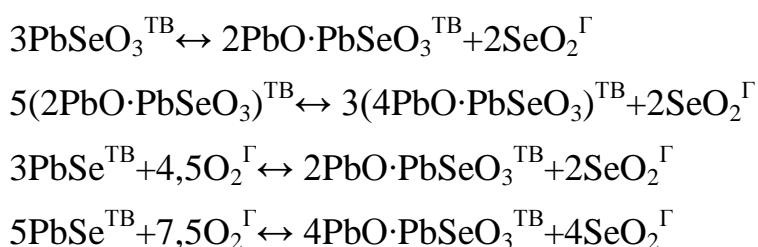
Анализ РФА спектров слоев состава 1, 2, обработанных на воздухе при низкой температуре ($T < 500$ °C) и малых длительностях отжига показывает, что помимо линий, относящихся к PbSe, появляются слабые линии, соответствующие селениту свинца PbSeO_3 . На рис. 3.18а представлены РЭМ изображения структуры слоев типа 2 после более продолжительного отжига ($T = 420$ °C, $t = 120$ мин). На поверхности виден сплошной слой новых фаз, образующихся в процессе окисления. По данным РФА, в случае слоев состава 1, 2 на данном этапе отжига появляются оксидные фазы PbO и PbSeO_3 . Слои состава 3, помимо названных фаз, содержат соединения кадмия: CdO, CdSeO_3 (для примера приведены штрих-диаграммы на рис. 3.19 а, б).

Термодинамический анализ подтверждает вероятность образования перечисленных оксидных фаз.

Из рис. 3.18б видно, что в процессе отжига происходит рекристаллизация структуры с укрупнением кристаллитов, однако слой в целом сохраняет столбчатую, плотноупакованную систему с прежней текстурой.

Таким образом, можно сказать, что на данном этапе отжига происходит первичная рекристаллизация, характеризующаяся ростом поперечного размера кристаллитов и уменьшением числа зерен, а также образованием сплошного оксидного слоя.

По данным РФА, при более высоких температурах отжига появляются новые фазы – диоксиселенит $2\text{PbO}\cdot\text{PbSeO}_3$ и тетраоксиселенит $4\text{PbO}\cdot\text{PbSeO}_3$. Ди- и тетраоксиселениты образуются вероятнее всего путем протекания реакций:



Во всех случаях в ходе этих реакций образуется газообразный диоксид селена. Выделением газообразного SeO_2 можно объяснить появление многочисленных однородно распределенных пор на поверхности слоев в процессе образования оксиселенитных фаз (рис. 3.20).

РЭМ изображения показывают, что после высокотемпературного отжига слоев зерна под оксидом связаны в цепочки и образуют сетку (рис. 3.21). Таким образом, высокотемпературный отжиг характеризуется процессами вторичной рекристаллизации, в результате которой образуется сетка из зерен, углы между зернами составляют приблизительно 120° . Такая микроструктура характерна для слоев с высокой фотопроводимостью, люминесценцией же такие слои не обладают.

Принципиально по-другому протекает процесс образования оксидных фаз и перестройка микроструктуры в слоях в присутствии йода.

РФА отоженных слоев показал, что все слои являются многофазными. Во всех отоженных слоях второй фазой в количественном отношении является селенит свинца PbSeO_3 . Кроме того, в процессе отжига происходит химическое взаимодействие твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ с активными компонентами газовой фазы (O_2 и I_2). Термодинамические расчеты, приведенные в разделе (3.2), показывают возможность образования в условиях отжига селенитов, оксидов и иодидов свинца и кадмия. Некоторые из этих фаз были обнаружены в отоженных слоях (рис. 3.19б), этот факт подтверждает термодинамические расчеты.

В присутствии йода уже при малой температуре отжига наблюдается интенсивное образование оксидных фаз – селенита и оксиселенита. Это связано с тем, что йод играет роль катализатора, ускоряя образование $2\text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_3$ и $4\text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_3$. Температура образования этих фаз в присутствии йода снижается (более чем на 100°C) по сравнению с пленками, не содержащими йод. Это обусловлено тем, что в условиях атмосферного давления кислорода термодинамически разрешен процесс образования оксидов свинца, например, по реакции: $\text{PbI}_{2+x}/2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{PbO}_x + \text{I}_2^{\text{газ}}$ [49]. Оксиды свинца, как отмечалось выше, являются промежуточными фазами, на базе которых происходит образование селенита и оксиселенитов свинца.

В отоженных слоях типа 3, помимо перечисленных фаз, характерных для отоженных слоев типа 2, были обнаружены некоторые соединения, приведенные в таблицах 3.1, 3.2.

Анализ РЭМ изображений показал, что в процессе отжига слоев твердых растворов, легированных йодом, происходит резкая перестройка структуры, в результате которой образуется мелкодисперсная система зерен округлой формы (рис. 3.22). Это свидетельствует об участии жидкой фазы (иодидов свинца и кадмия) в процессе перекристаллизации. При увеличении продолжительности отжига на поверхности зерен появляются наносфералиты (рис. 3.23). Образование наносфералитов, по-видимому, связано с частичным распадом пересыщенных твердых растворов.

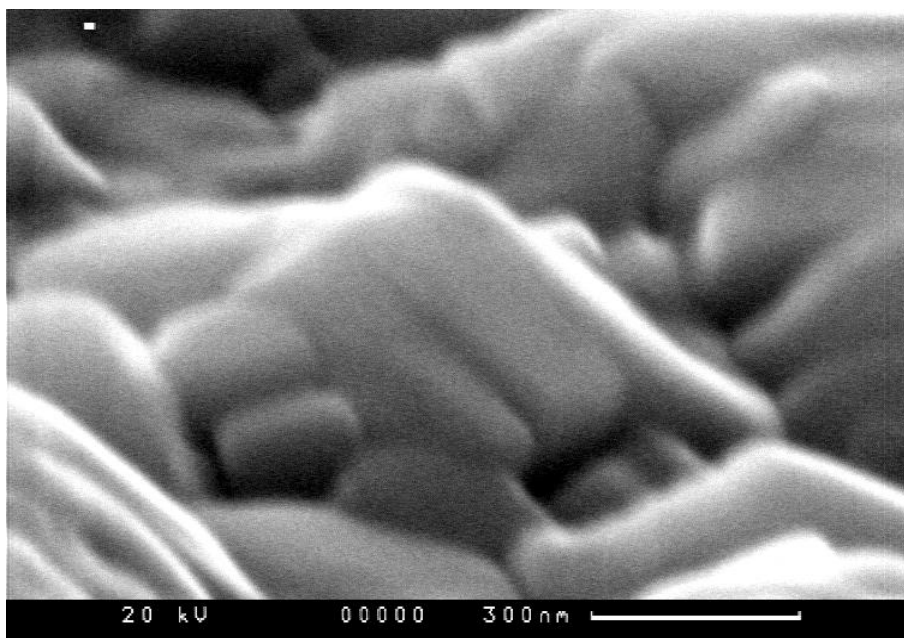


Рис 3.18а РЭМ изображение поверхности отожженной структуры слоя типа 2.1 ($T=420^{\circ}\text{C}$, $t=120$ мин)

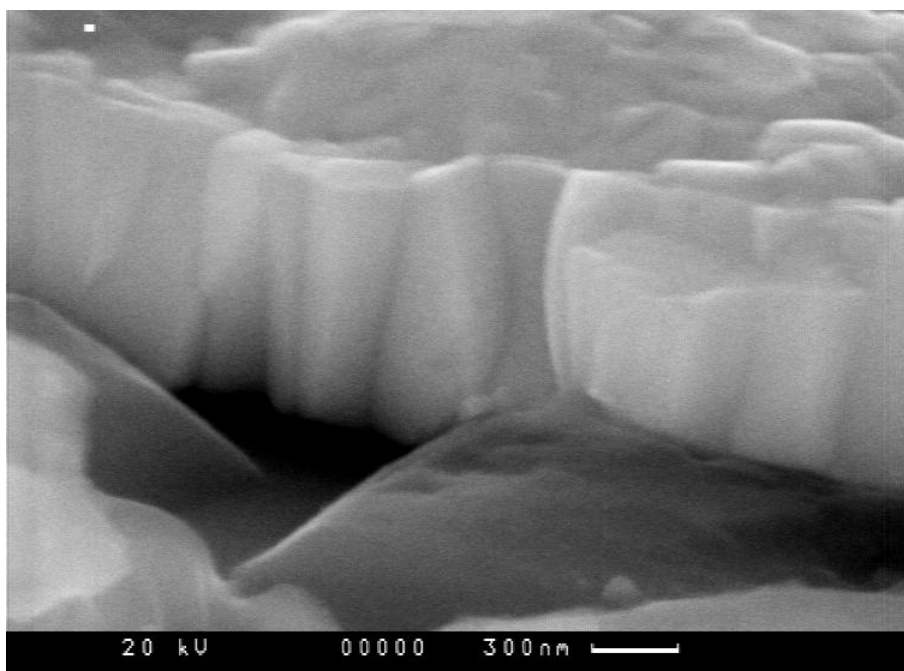


Рис 3.18б РЭМ изображение скола отожженной структуры слоя типа 2.1 ($T=420^{\circ}\text{C}$, $t=120$ мин)

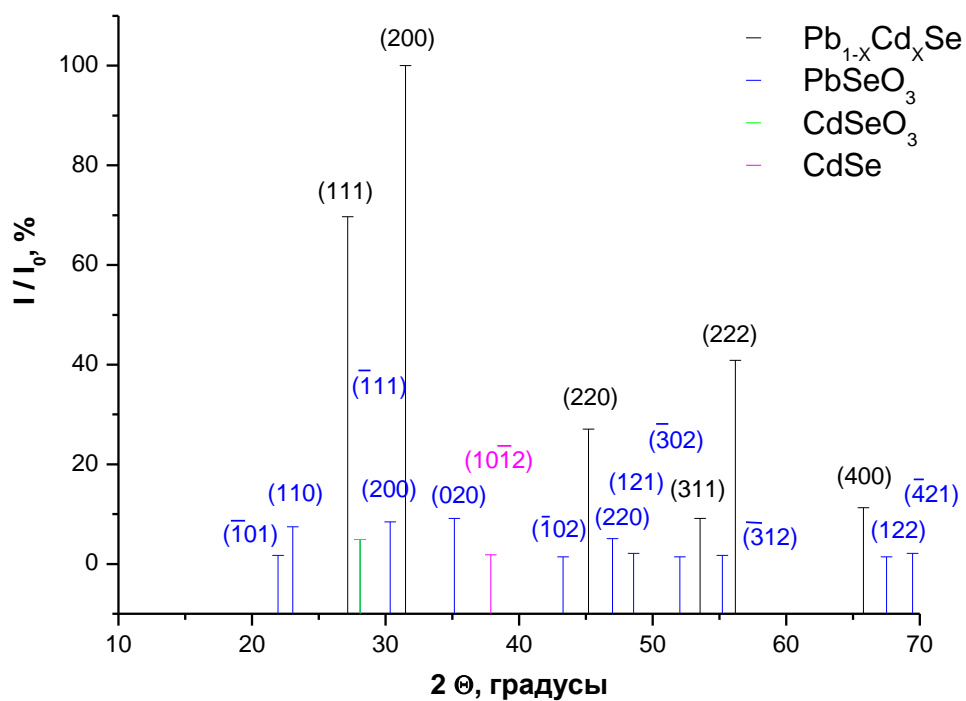


Рис. 3.19а Штрих-диаграмма слоя типа 3, отожженного в атмосфере кислорода при $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$

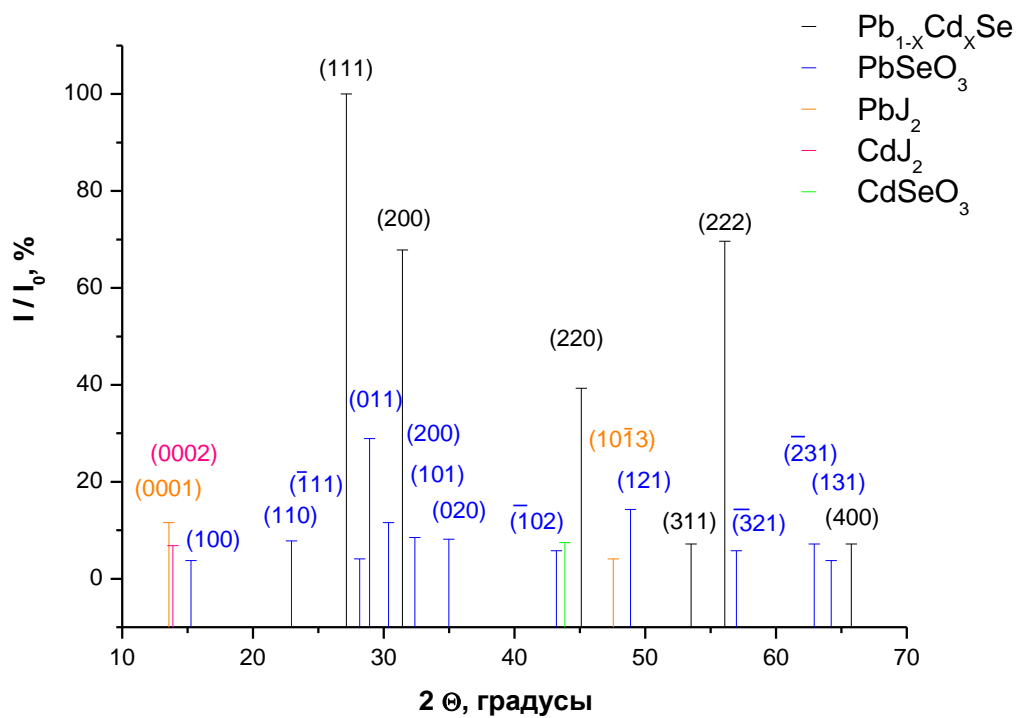


Рис. 3.19.6 Штрих-диаграмма слоя типа 3, отожженного в атмосфере, содержащей кислород и йод, при $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$

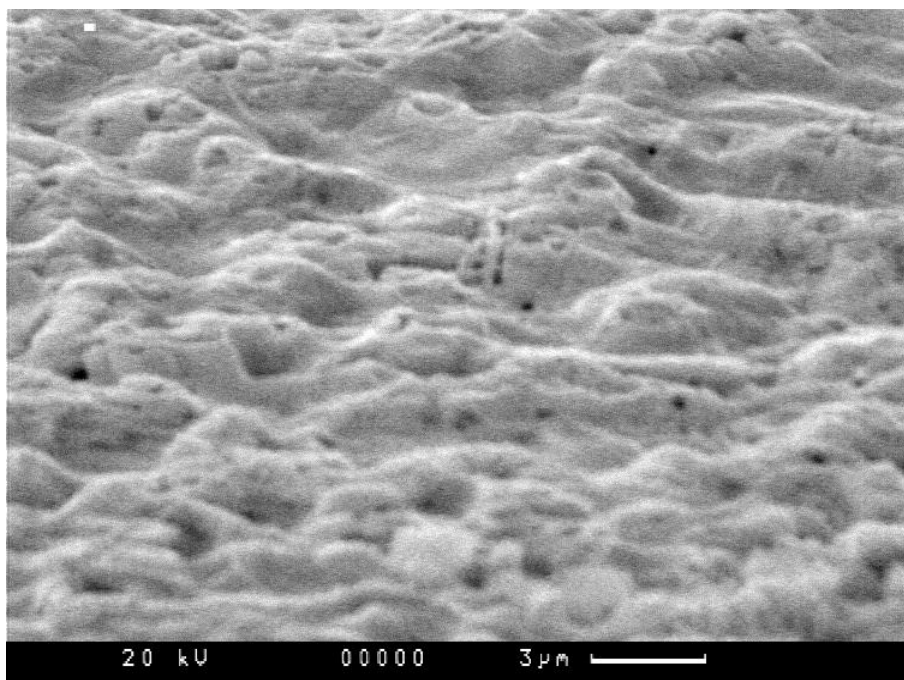


Рис. 3.20 РЭМ изображение поверхности отожженной структуры слоя типа 2.1 после двухэтапного отжига (первый этап: $T=420\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=30$ мин, второй этап: $T=410\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=7$ мин)

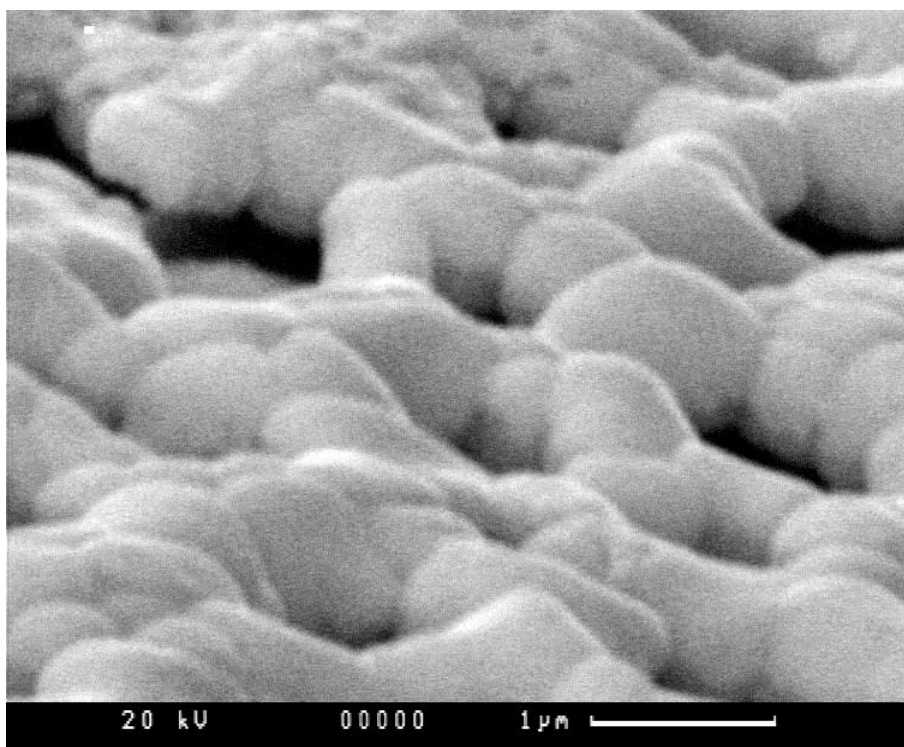


Рис 3.21 РЭМ изображение поверхности отожженной структуры слоя типа 2.1 (первый этап: $T=420\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=30$ мин, второй этап: $T=510\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=7$ мин), после травли оксидного слоя [5]

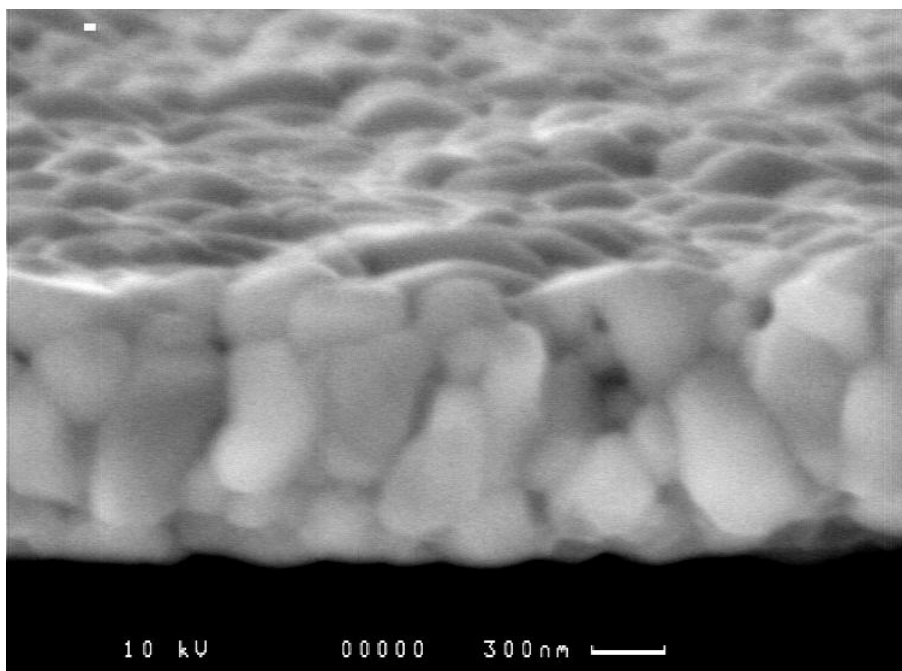


Рис 3.22 РЭМ изображение скола отожженной структуры слоя типа 3.2 ($T=420^{\circ}\text{C}$, $t=30\text{мин}$)

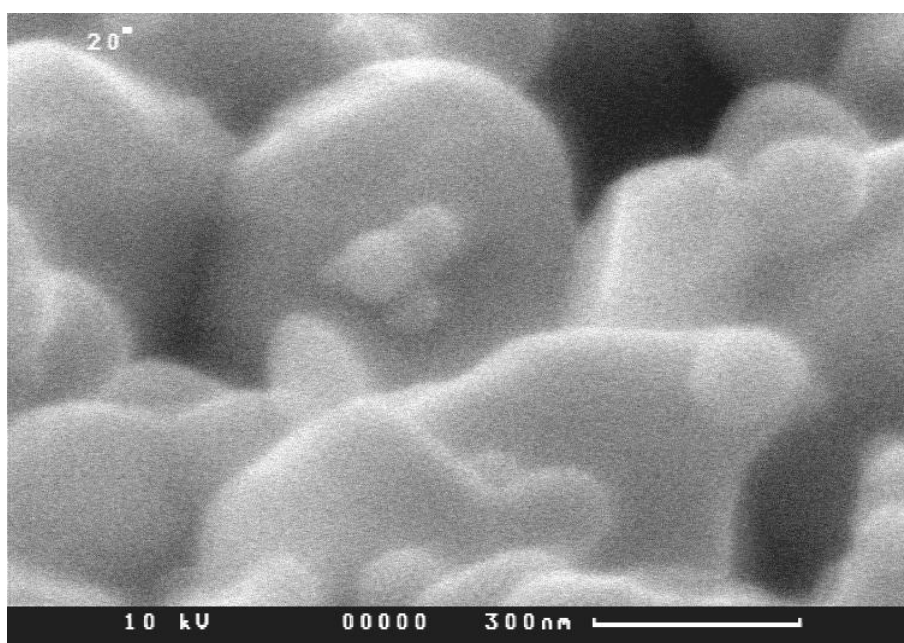


Рис 3.23 Образование наносферолитов на поверхности зерен при активации слоев типа 3.2

Таблица 3.1

Значения углов 2θ для слоев типа 3.2, обработанных при $T=420\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере, содержащей кислород и йод, и соответствующие им фазы

2θ , градусы	Фаза
10,55	$\text{Pb}_3\text{O}_2\text{I}_2$
13,575	PbI_2
13,875	CdI_2
18,875	PbO_x
33,05	$4\text{PbO}\cdot\text{PbSeO}_3$
39,4	$4\text{PbO}\cdot\text{PbSeO}_3$
40,3	$\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$
43,85	CdSeO_3
47,55	PbO_x
48,875	PbI_2
50,325	PbO_x
54,1	$\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$
62	$4\text{PbO}\cdot\text{PbSeO}_3$
64,75	$4\text{PbO}\cdot\text{PbSeO}_3$

Таблица 3.2.

Значения углов 2θ для слоев типа 3.1, обработанных при $T=420\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере, содержащей кислород и йод, и соответствующие им фазы

2θ , градусы	Фаза
28,1	CdSeO_3
37,875	CdSe гексагональный
37,875	$\text{PbO}_{1.37}$
33,55	$\text{PbO}_{1.57}$
37,875	$4\text{PbO}\cdot\text{PbSeO}_3$
25,45	$\text{Pb}_2\text{OPbSeO}_3$
28,1	Pb_2SeO_5
37,05 – 37,35	PbSeO_4

Перестройка структуры, судя по всему, вызвана следующими быстропротекающими процессами. Йод, диффундируя из объема кристаллитов к поверхности слоя, образует на поверхности слоя и на МЗГ соединение PbI_2 с достаточно низкой температурой плавления ($T_{пл}=685\pm 1$ К). В свою очередь PbI_2 образует с $PbSe$ эвтектическую диаграмму состояния, температура эвтектики соответствует 670 К, а точка эвтектики находится вблизи PbI_2 ($N(PbSe)=12$ ат. %) [84]. Для четырехкомпонентной системы $Pb-Se-Cd-I$ точка эвтектики будет ниже по температуре, чем точки эвтектики частных систем (PbI_2-CdI_2 , CdI_2-CdSe , $CdSe-PbSe$, $PbSe-PbI_2$).

Таким образом, при температурах термического окисления ($T_{пл} \geq 420$ °С) на поверхности слоя и на МЗГ образуется тонкий слой жидкой фазы, наличие которой было зафиксировано на некоторых РЭМ-изображениях поверхностей слоев после нескольких минут отжига. Процессы рекристаллизации зерен селенида свинца происходят, по-видимому, по механизму жидкость-кристалл с очень большой скоростью и обеспечивают высокую степень очистки, характерную для материалов, полученных по иодидной технологии [85].

3.4 Выводы по главе 3

Установлены основные закономерности изменения микроструктуры и фазового состава слоев $Pb_{1-x}Cd_xSe$, в зависимости от условий их активации (температуры отжига, состава исходных слоев, состава газовой среды). Проведен анализ структурных и фазовых характеристик.

К основным результатам по исследованию исходных слоев можно отнести следующие:

- при введении йода в качестве легирующей примеси в шихте изменяется механизм конденсации и роста слоев. Без использования йода конденсация реализуется по механизму ПК, с участием йода – по механизму ПЖК. Механизм ПЖК связан с образованием островков жидких фаз PbI_2 и CdI_2 .

- методом РФА показано, что при содержании $CdSe$ в твердом растворе до $x=0.04$, слои являются однофазными, однородными по составу и состав их

соответствует составу шихты. При $x_{Cd}=0.2$ появляется вторая фаза – гексагональный селенид кадмия.

Основные результаты, полученные при исследовании активированных структур:

- для нелегированных слоев твердых растворов, отожженных в кислородосодержащей среде, установлен эволюционный характер изменения микроструктуры: при относительно низких температурах происходят процессы первичной рекристаллизации. При повышении температуры имеет место вторичная рекристаллизация. Такие структуры обладают фотопроводимостью, характеризуются низкими сопротивлениями (100-300 кОм) и низкой фотолюминесценцией.

Рентгеновский фазовый анализ слоев, отожженных в кислородосодержащей среде, показал образование оксида, селенита и оксиселенитов свинца, а также оксида и селенита кадмия для слоев с высоким исходным содержанием кадмия. При повышении температуры отжига оксидные фазы не только покрывают поверхность достаточно толстым слоем, но и проникают в объем самой пленки через окисление твердого раствора вдоль межзеренных границ (МЗГ);

- установлено, что добавление йода в качестве легирующей примеси приводит к уменьшению температуры разложения селенита свинца и образования сетчатой структуры.

Для процессов активации слоев в атмосфере, содержащей кислород и йод, выявлены следующие закономерности:

- Характер изменения микроструктуры отличается от нелегированных слоев, отожженных на воздухе. Происходит резкая перестройка структуры с участием жидких фаз на основе эвтектических смесей йодидов свинца и кадмия. Средние размеры кристаллитов падают до 100-200 нм, кристаллиты имеют округлую форму. При этом, чем больше содержание кадмия в исходных слоях, тем более дисперсионной и высокоомной становится структура. Результаты анализа фазового состава показали наличие большого

числа оксидных и иодидных фаз, которые расположены как на поверхности слоя, так и между зернами, о чем свидетельствуют высокие значения сопротивления (до нескольких МОм). Такие слои обладают высокой интенсивностью фотолюминесценции;

Таким образом, присутствие йода в газовой среде при проведении термической активации приводит к перестройке структуры слоев на основе селенида свинца, принципиально отличающейся от процессов, происходящих при отжиге в отсутствии йода.

Обнаруженные экспериментальные факты по влиянию йода на процессы перекристаллизации, изменение фазового состава и люминесценцию требуют объяснения и развития модельных представлений об изменении механизмов физико- химических процессов, протекающих при отжиге в присутствии и отсутствии йода. Они будут изложены в следующей главе.

ГЛАВА 4. РАЗВИТИЕ МОДЕЛЬНЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА ПРИ ОТЖИГЕ В КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩЕЙ АТМОСФЕРЕ С ДОБАВЛЕНИЕМ ЙОДА

В настоящей главе изложены основные модельные представления, объясняющие изменения механизмов физико-химических процессов, протекающих при отжиге слое на основе халькогенидов свинца в присутствии и отсутствии йода. Представлены результаты исследования слоев методом атомно-силовой микроскопии, подтверждающие образование системы пор внутри зерна PbSe под оксидной оболочкой. Представлены результаты исследования распределения элементов по глубине слоя, полученные методом Оже-спектроскопии, а также результаты исследования изменения содержания кадмия в слоях на основе твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xSe$. Результаты, обсуждаемые в данной главе, представлены в статье автора [62].

4.1. Модель формирования оксидных слоев в наноструктурированных материалах на основе халькогенидов свинца при обработке в атмосфере кислорода и йода

При окислении зерен халькогенидов свинца в кислородосодержащей атмосфере должна образовываться внешняя оболочка из оксидных фаз. При этом из упрощенной модели триангуляции (рис. 4.1) видно, что для зерна халькогенида свинца на примере PbSe n-типа электропроводности характерно образование PbO за счет избыточного свинца. Если коэффициент диффузии свинца выше коэффициента диффузии кислорода через оксидную оболочку, рост оксидных фаз происходит на внешней стороне окисленного зерна (рис. 4.2).

При этом под оболочкой оксида из-за ухода избыточной фазы должен образовываться некий объем пустот. При достижении стехиометрического состава, согласно данной модели, состав оксида должен становиться ближе к $PbSeO_3$ (рис 4.3) или оксиселенитам $4PbO \cdot PbSeO_3$, $2PbO \cdot PbSeO_3$.

В модели окисления образующиеся оксидные слои, увеличиваясь в толщине, затрудняют прохождение кислорода. Для изменения ситуации мы использовали йод.

При добавлении йода в исходную шихту внутри зерна будет возникать самоорганизованная пористая структура, которая обеспечит более интенсивное проникновение кислорода, чем в случае сплошного зерна. Кроме того, в этом случае перекристаллизация будет происходить с участием жидкой фазы, что обеспечивает высокую степень очистки материала от центров безизлучательной рекомбинации (рис 4.4).

При проведении отжига в иодосодержащей атмосфере йод, взаимодействуя со свинцом, образует иодид свинца PbI_2 , легко переходящий в газовую фазу. Рост оксидной прослойки на поверхности зерна будет замедляться. В результате проникновение кислорода осуществляется на всю глубину зерна. При этом избыток свинца уходит, состав зерна приближается к стехиометрическому $PbSe$, для которого соответствующей оксидной фазой будет $PbSeO_3$.

Предложенная модель хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными при исследовании наноструктурированных халькогенидов свинца методами сканирующей зондовой микроскопии [86, 87]. На рис. 4.7 (а,б) представлено изображение разрезанного зондом зерна фоточувствительного слоя на основе твердого раствора селенида свинца-селенида кадмия, легированного йодом, подтверждающее образование системы пор под оксидной оболочкой.

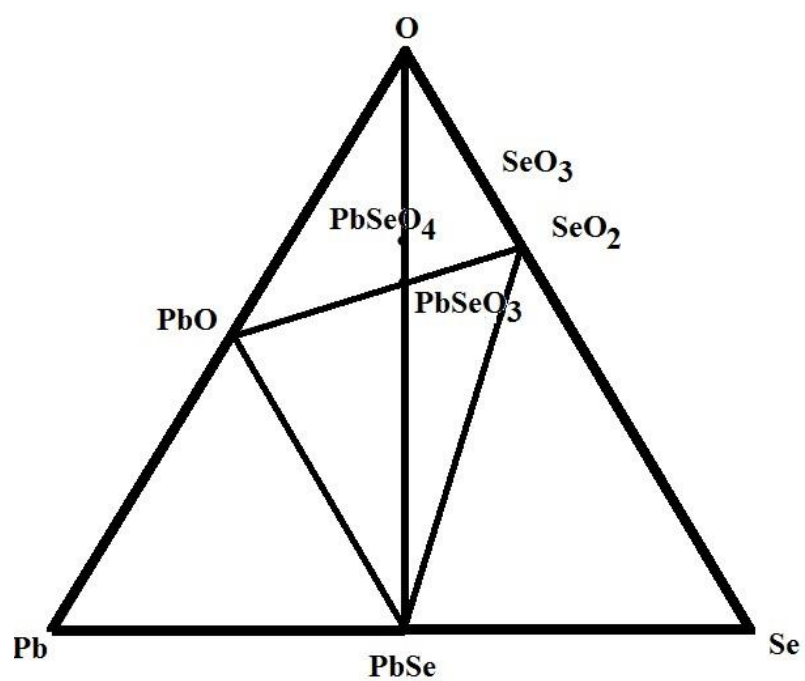


Рис. 4.1. Диаграмма сосуществующих фаз системы Pb-Se-O

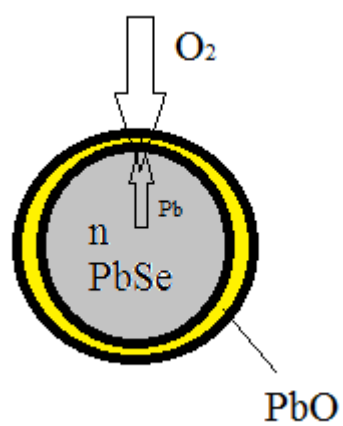


Рис. 4.2 Схематическое изображение окисляемого зерна PbSe

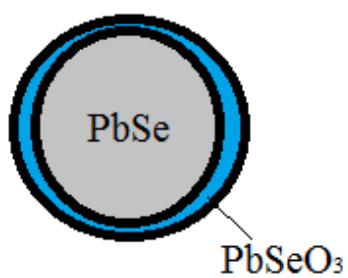


Рис. 4.3 Схематическое изображение зерна PbSe с поверхностным слоем PbSeO₃

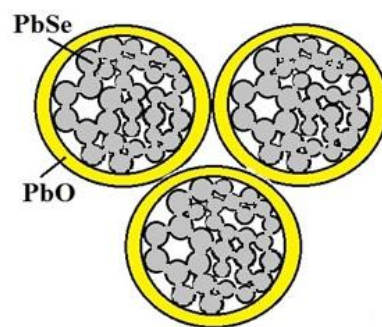


Рис 4.4 Самоорганизованная пористая структура, возникающая при добавлении йода в исходную шихту

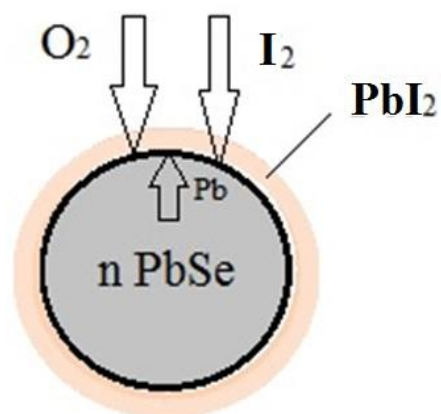


Рис. 4.5 Схематическое изображение зерна PbSe, окисляемого в присутствии кислорода и йода

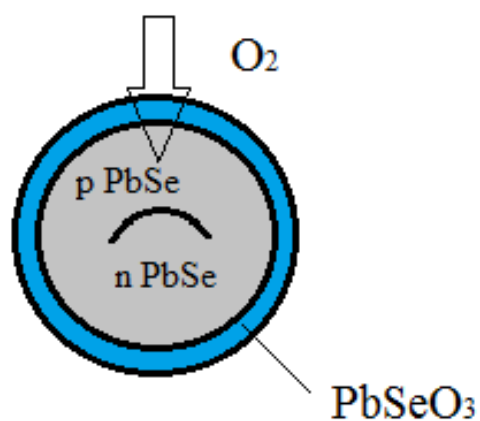


Рис. 4.6 Схематическое изображение зерна PbSe с поверхностным слоем PbSeO₃



Рис. 4.7.а Латерально-силовая микроскопия разрезанного зондом зерна фоточувствительного слоя на основе $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}<\text{I}>$, размер сканируемой области 2 мкм *2 мкм



Рис. 4.7.б Латерально-силовая микроскопия разрезанного зондом зерна фоточувствительного слоя на основе $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}<\text{I}>$, 2 – размер сканируемой области 2,5 мкм *1,5 мкм

4.2 Исследование слоев методом Оже-спектроскопии

Исходя из предложенной модели, можно предположить, что при проведении отжига в атмосфере кислорода с внешней стороны зерна должна образоваться оксидная фаза. Проверку этого предположения можно провести методом Оже – спектроскопии.

Результаты исследований методом Оже - спектроскопии приведены на рис. 4.8 – 4.11. Оже-спектры были получены профессором А.А. Петровым на кафедре микро- и нанoeлектроники СПбГЭТУ.

На рис. 4.8 представлены профили распределения элементов по зерну для исходного (не подвергшемуся окислению) образца. Из рис. 4.8 видно, что слой является достаточно однородным по содержанию свинца, кадмия и селена.

Второй образец, подвергавшейся измерениям Оже-спектров (рис.4.9), был активирован по традиционной методике без участия йода при температуре 420 °С. Согласно интерпретации треугольника Гиббса, зерно, которое имеет n-тип, должно покрываться слоем PbO. Видно, что на поверхности содержится свинец и кислород, то есть образуется оксид свинца PbO. Кадмий, обладая небольшим коэффициентом диффузии, уходит из образца, либо сразу разлагается в паровой фазе. Данные, представленные на рис. 4.9, свидетельствуют о достаточно однородном распределении Pb, Cd, Se по зернам. Видно, что на границе «подложка – слой» присутствует кислород.

Линия распределения кислорода по глубине слоя может быть связана не с проникновением кислорода внутрь зерна, а с проникновением его вдоль стенок зерен. Чтобы разделить вклад в общую концентрацию кислорода различных механизмов проникновения кислорода вглубь слоя, мы произвели обработку образца в растворе трилона-Б. Трилон–Б селективно травит оксид, и поэтому будет вытравливать кислород не только с поверхности, но и между зернами.

На рис. 4.10 представлены профили распределения элементов по зерну для образца, активированного по традиционной методике без участия йода при температуре 420 °С и подвергнутого избирательному травлению в растворе трилона-Б. Как видно, после снятия оксида пленка остается однородной по всей глубине до границы «подложка – слой».

На рис 4.11. представлены профили распределения элементов по зерну для образца, активированного в присутствии паров кислорода и йода при температуре 420 °С. Как видно из рисунка, отжиг в присутствии паров йода приводит к уменьшению содержания кадмия (это может быть связано с образованием CdI_2 , который уходит в газовую фазу).

Исследованию изменения содержания кадмия в твердом растворе был посвящен следующий раздел диссертационной работы.

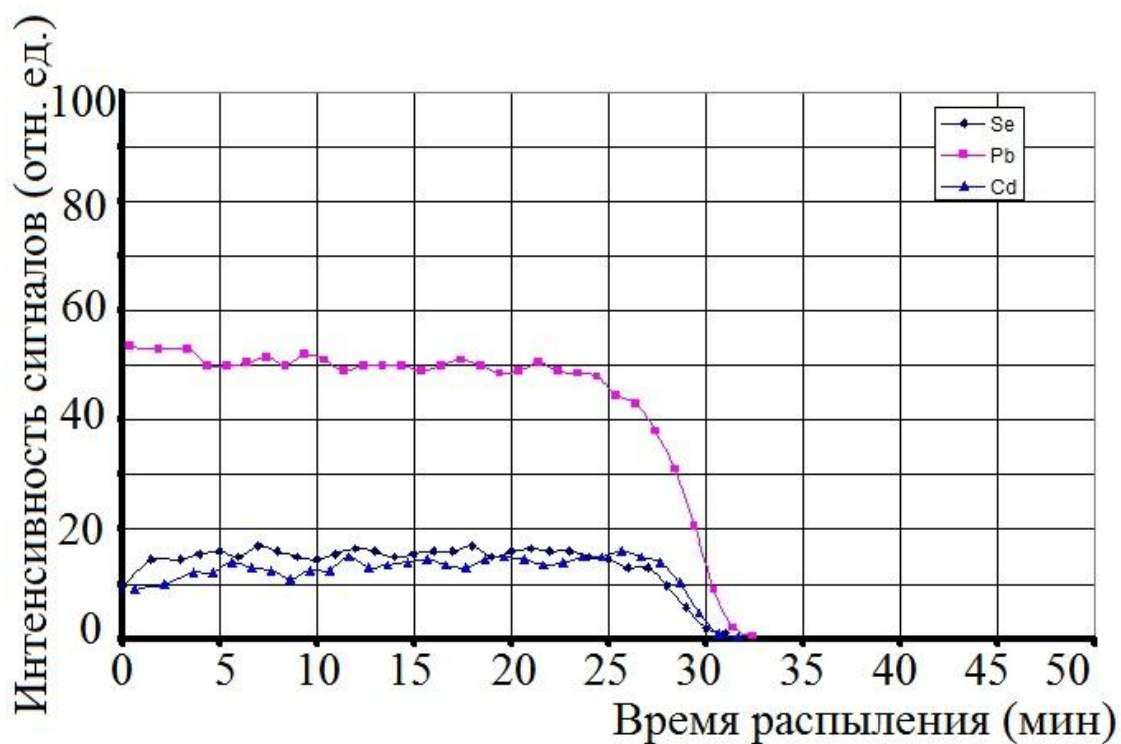


Рис. 4.8. Распределение элементов по глубине исходного (не подвергнутому окислению) слоя $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$

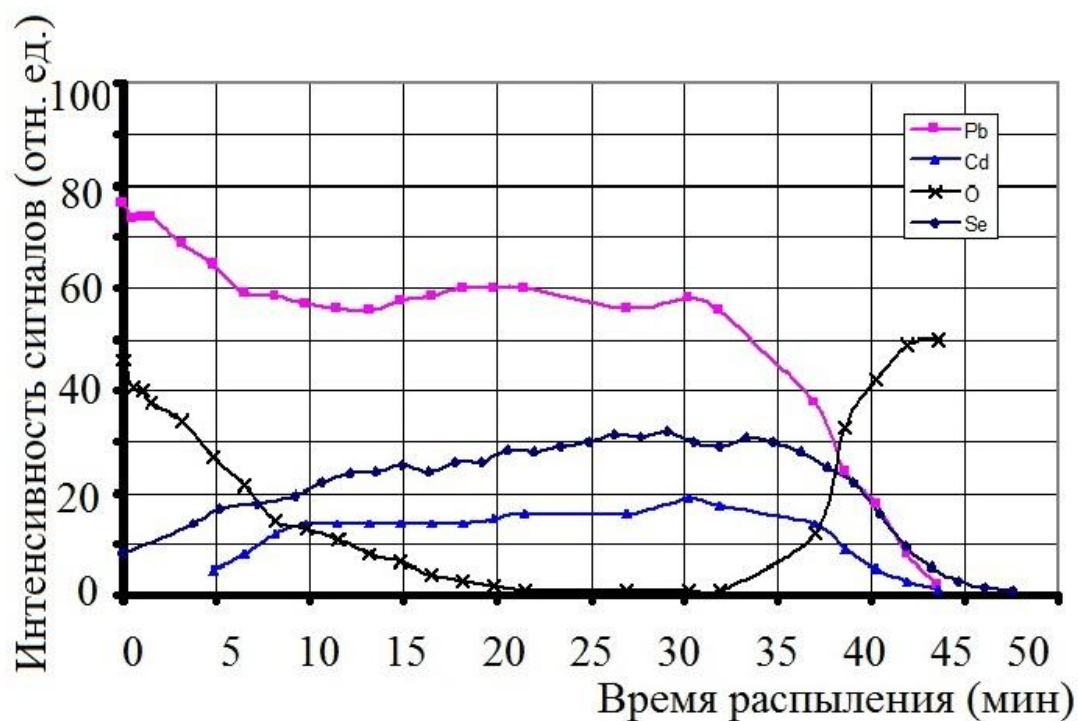


Рис. 4.9. Распределение элементов по глубине слоя $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$, отожженного без участия йода при температуре 420 °С

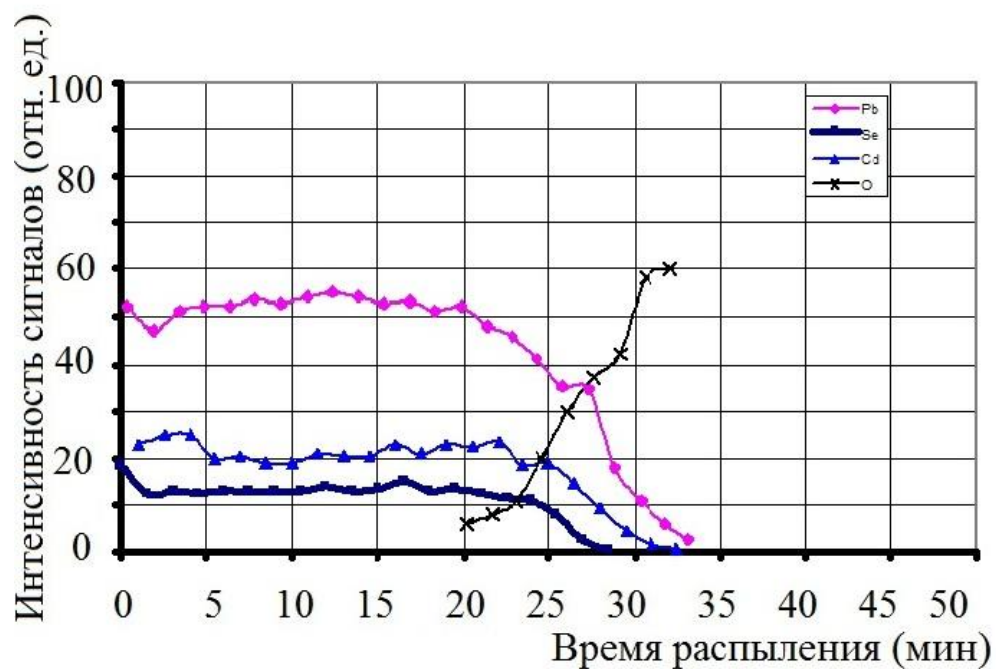


Рис. 4.10 Распределение элементов по глубине слоя $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$, отожженного без участия йода при температуре 420 °С, после снятия оксидных фаз

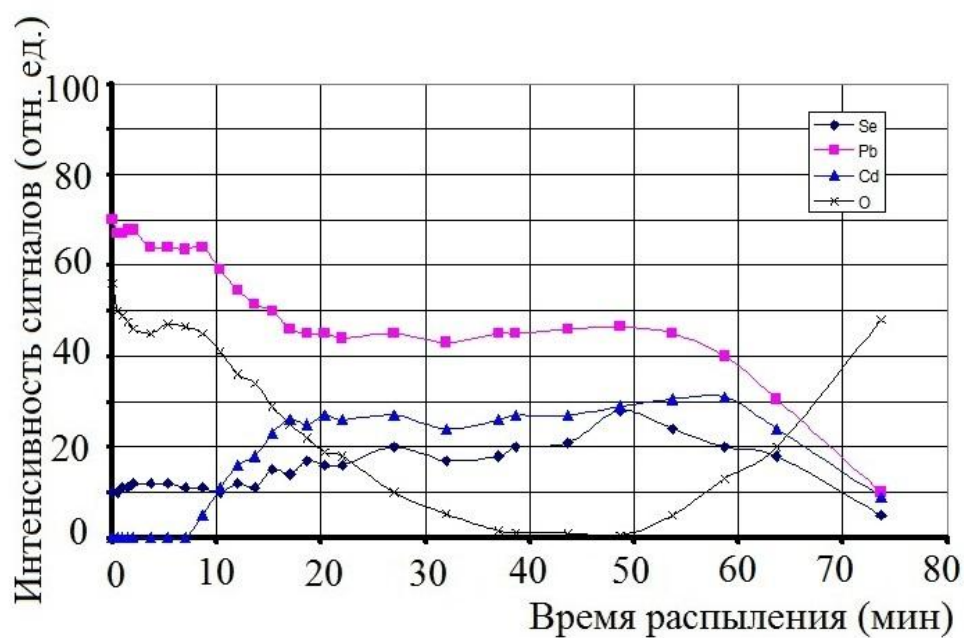


Рис. 4.11. Распределение элементов по глубине слоя $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$, отожженного в присутствии паров кислорода и йода при температуре 420 °С

4.3 Исследование изменения внутризеренного состава наноструктурированных материалов в зависимости от температурно-временных режимов отжига и состава окисляющей среды

Из приведенных в предыдущем разделе Оже-спектров видно, что после проведения отжига распределение элементов по глубине слоя изменилось. После проведения отжига наблюдается повышенное содержание свинца в приповерхностной области. Содержание кадмия вблизи поверхности, наоборот, уменьшается.

Селенид свинца и селенид кадмия образуют твердые растворы в ограниченном диапазоне составов. Из диаграммы состояния системы PbSe – CdSe (рис. 3.11) видно, что твердые растворы с содержанием кадмия от 4 до 20% являются метастабильными. При изменении температуры может происходить изменение внутреннего состава зерен.

Определение состава отожженных слоев твердых растворов проводили с помощью специально написанной программы методом моделирования рентгеновских дифракционных линий. Программа имеет официальное свидетельство о регистрации, принцип её работы подробно описан в статье автора [81].

Одной из задач рентгеновского фазового анализа было проследить, как меняется состав твердого раствора в зависимости от условий активационных отжига (температуры и состава газовой среды), а также от исходного состава слоев.

Для точного определения состава лучше всего использовать последние линии на рентгенограмме, т.к. для них будет минимальной погрешность определения межплоскостных расстояний d_{HKL} , а соответственно и периода a . Для слоев состава типа 1.1 и 1.2 (описание типов образцов представлено в главе 3) расчет периода дал значение, близкое к справочному. Для слоев типа 2.1 и 2.2 оценка состава дала следующие результаты: полученное значение содержания кадмия в исходном порошке и слое x (Cd) = $0,04 \pm 0,005$. Это

значение близко к содержанию кадмия, вводимого в шихту. То есть можно говорить о том, что нам удалось получить слои нужного состава.

Последние линии на рентгенограммах слоев типа 3 являются слабыми и широкими, имеют низкую интенсивность, дублеты на последних линиях не разрешены, поэтому состав твердого раствора оценивали по линиям в области $2\theta=40^\circ-110^\circ$. Точность определения состава x не превышала 0,01. Для слоев типа 3 на малых углах форма линии не соответствовала типичному распределению Лоренца. Моделирование формы рентгеновских линий показало, что исходный слой содержит непрерывный ряд твердых растворов в диапазоне значений $x=0,0 - 0,16$. Видимо, составы распределяются по толщине слоя (однородность распределения по площади проверялась методом РФА). Таким образом, удалось получить твердый раствор $Pb_{1-x}Cd_xSe$ с высоким содержанием кадмия. Как известно [83], неравновесные условия позволяют получить пересыщенные твердые растворы, т. е. при неравновесных условиях велика вероятность получить метастабильные фазы (твердый раствор $Pb_{1-x}Cd_xSe$ с высоким содержанием кадмия). Кроме того, твердые растворы с высокой степенью пересыщения более вероятно получить на аморфных (стеклянных) подложках.

Установлено, что для твердых растворов типа 2, как легированных, так и нелегированных, состав твердого раствора сохраняется. Это объясняется тем, что мольная доля $CdSe$ (4%) для данного типа растворов отвечает области растворимости, и такие твердые растворы являются устойчивыми. Для чистого селенида свинца и твердых растворов всех типов была замечена одна общая закономерность: после стравливания поверхностных фаз положение линий твердого раствора смещается (рис. 4.12). Смещение дифракционных линий после стравливания наблюдается во всех исследуемых слоях, что может быть обусловлено тем, что при стравливании кристаллических поверхностных фаз, имеющих структурный тип, отличающийся от селенида свинца, снимаются механические (упругие) напряжения, вызывающие деформацию кристаллической решетки твердого раствора. Во всех случаях

такое смещение после стравливания происходило в сторону меньшего значения углов 2θ , что соответствует большему периоду решетки. Такое смещение по углам в пересчете на изменение состава соответствует 1%, что соизмеримо с погрешностью определения состава.

Для слоев типа 3 было зафиксировано изменение состава твердых растворов в зависимости от условий отжига. Оценка состава раствора методом моделирования рентгеновских дифракционных линий для слоев типа 3, активированных при температуре 420 °С, приведена в таблице 4.1.

На рис. 4.13 и 4.14 для примера приведены линии, соответствующие рефлексам (311) и (600) для слоев, обработанных при температуре $T = 420$ °С в атмосфере кислорода и в атмосфере, содержащей кислород и йод.

После обработки в атмосфере кислорода «уходит» правая часть линии, относящаяся к высокому содержанию кадмия. В случае обработке в атмосфере, содержащей йод, произошло сужение и смещение рентгеновских линий в сторону меньших значений углов, что соответствует еще более низкому содержанию кадмия. Оценка состава по форме и ширине линии (таблица) дает значение $X_{Cd} = 3-5\%$. Таким образом, химическая активность йода способствует выводу кадмия из метастабильного твердого раствора.

При увеличении температуры отжига до 490 °С получаем сходную картину смещения рентгеновских линий. Таким образом, при повышении температуры роль йода в изменении состава твердого раствора четко повторяется. Однако с увеличением температуры отжига в составе твердых раствора наблюдали большее содержание кадмия. Это соответствует положению линии сольвуса на Т-Х-проекции диаграммы состояния системы PbSe - CdSe.

Приведенные закономерности хорошо согласуются со спектрами фотолюминесценции, рассматриваемыми в следующем разделе.

Таблица 4.1.

Изменение состава для слоев типа 3 в зависимости от условий отжига

Условия обработки слоя (температура и состав среды)	Содержание кадмия в растворе, %
исходный слой	3.0...16.0
420 °С, кислород	3.0...10.0
420 °С, йод и кислород	4.0

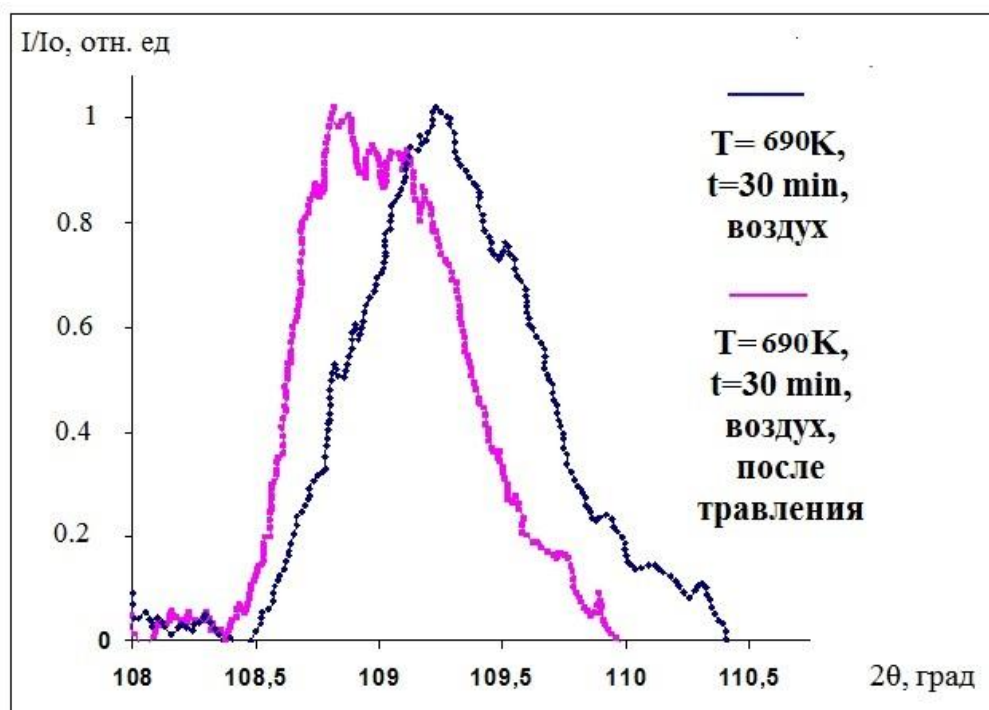


Рис. 4.12 Сопоставление рефлексов (600) из рентгенограмм исходного слоя, обработанного при $T=420\text{ °C}$ на воздухе, до и после стравливания оксидных фаз

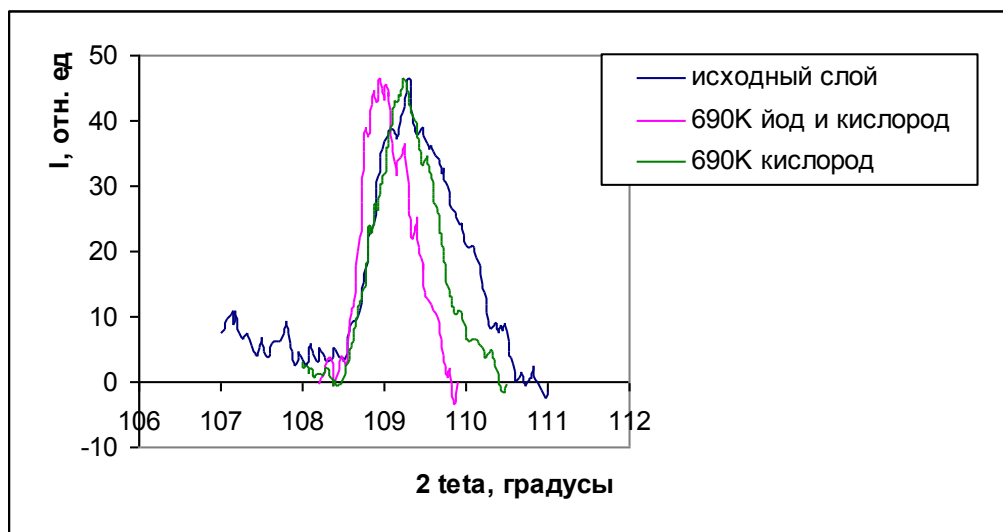


Рис. 4.13 Сопоставление рефлексов (600) из рентгенограмм исходного слоя типа 3 и слоев, обработанных при $T=420\text{ }^{\circ}\text{C}$ в различной газовой среде

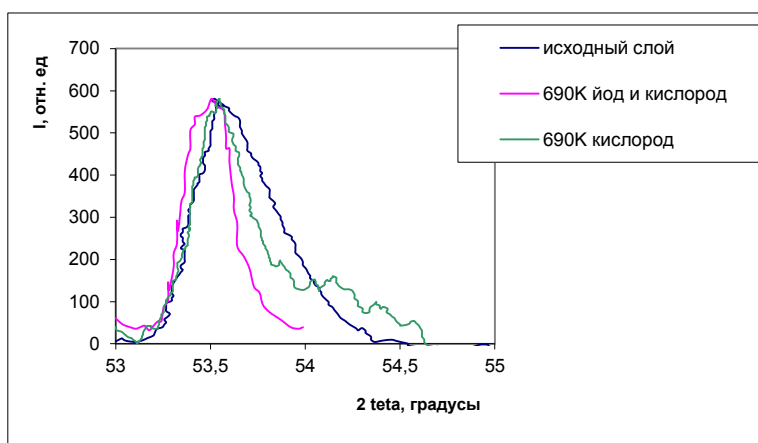


Рис. 4.14 Сопоставление рефлексов (311) из рентгенограмм исходного слоя типа 3 и слоев, обработанных при $T=420\text{ }^{\circ}\text{C}$ в различной газовой среде

4.4 Исследование спектральных особенностей люминесценции постотжиговых слоев на основе твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$

В ходе работы были сняты и исследованы спектры фотолюминесценции для активированных слоев различных составов.

Сопоставление спектров фотолюминесценции слоев, отождествленных при одинаковой температуре, но имеющих разные исходные составы (рис. 4.15), показывает, что их максимумы имеют практически одно и то же значение (по оси λ). Это говорит о том, что твердые растворы с разным исходным содержанием кадмия в процессе отжига стремятся к одному и тому же равновесному составу.

Сопоставление спектров фотолюминесценции для структур типа 3, активированных при одной и той же температуре в условиях с различным составом газовой среды (рис. 4.16), показывает, что в присутствии йода спектр смещается в сторону больших значений λ . Это коррелирует с оценкой состава методом РФА и объясняется тем, что химическая активность йода способствует выводу кадмия из пересыщенного твердого раствора.

На рис. 4.17 сопоставлены спектры фотолюминесценции слоев типа 3, отождествленных в атмосфере йода при разных температурах. Видно, что при повышении температуры отжига максимум спектров люминесценции смещается в сторону меньших значений длин волн, что соответствует более высокому содержанию кадмия.

Методом РФА было показано, что активированный слой представляет собой сложную многофазную гетерогенную структуру (число новых фаз, наблюдаемых после отжига, составляло более 10). В связи с этим возникает вопрос, не появляется ли фотолюминесценция в гетеропереходе на границе широкозонная – узкозонная фаза. Известно, что иодиды обладают большой шириной запрещенной зоны ($\approx 3\text{эВ}$), оксиды свинца PbO_x - $\approx 2\text{эВ}$. Ширина запрещенной зоны селенитов и оксиселенитов точно не известна, но они обладают большей шириной запрещенной зоны, чем исходный селенид

свинца и твердые растворы. Остальные новые фазы также являются широкозонными.

Чтобы проверить возможность фотолюминесценции в гетеропереходе, использовали избирательное химическое травление. После травливания трилоном-Б оксидных и иодидных фаз структура включает в себя только твердые растворы. Спектр фотолюминесценции таких структур характеризуется тем же положением максимума (по оси λ) и интенсивностью люминесценции, меньшей, чем структуры до травления, не более чем в 2 раза. Форма спектра при этом сохраняется. Из этого можно сделать вывод, что фотолюминесценция обусловлена излучательными переходами в объеме зерна.

Исследования механизмов фотолюминесценции проводились в работе [18]. Было показано, что в структурах, обработанных в атмосфере кислорода, фотолюминесценция обусловлена переходами по механизму «зона - зона», в то время как структуры, активированные в присутствии паров йода, люминесцируют за счет переходов «зона-примесь», где примесью является кислород. Обогащение кислородом происходит, по-видимому, в процессе перекристаллизации структуры в парах йода и кислорода.

Также была проведена серия двухэтапных отжигов: на первом этапе отжиг проводился только в атмосфере кислорода, затем в газовую среду добавляли пары йода. В этом случае активированные структуры обладали незначительной люминесценцией: введение йода не приводит к увеличению интенсивности фотолюминесценции, т.к. уже образовавшиеся оксидные фазы не могут перейти в иодидные, что подтверждалось и термодинамическими расчетами.

На основании проведенных исследований были выбраны оптимальные условия отжига для получения излучателей, работающих на длинах волн 3,3, 3,8 мкм.

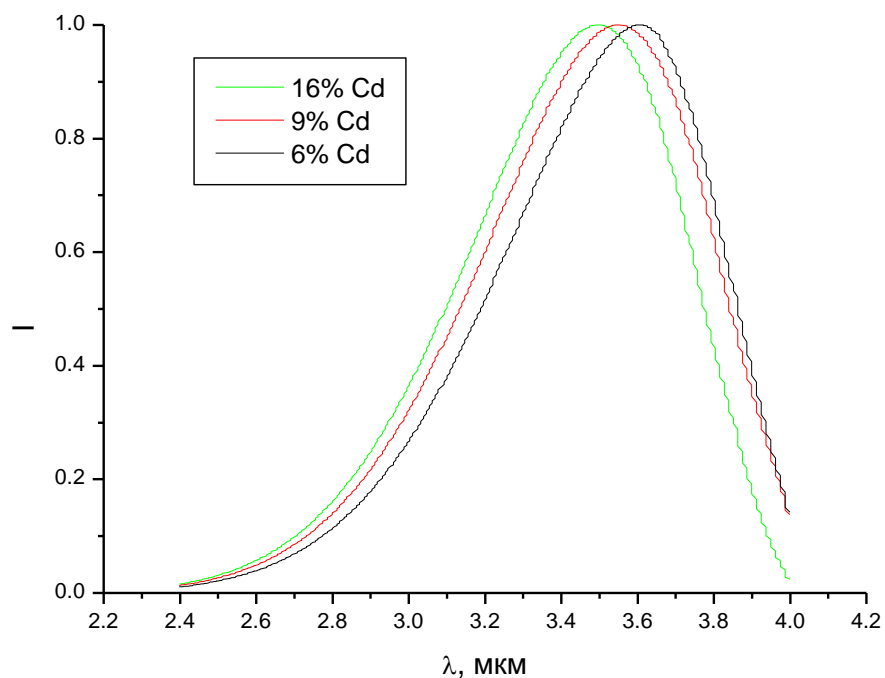


Рис. 4.15 Зависимость положения максимума спектральной характеристики фотолюминесценции структуры, отожженной в присутствии йода, от содержания Cd в исходном слое

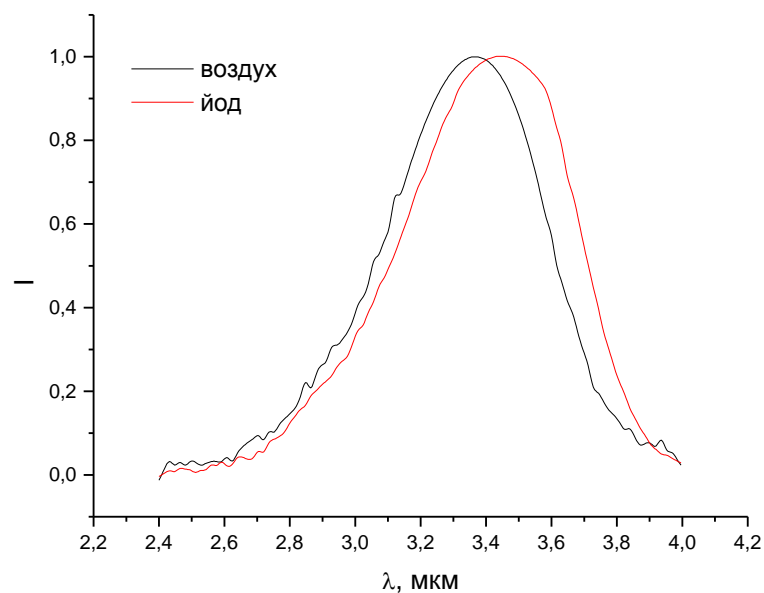


Рис. 4.16 Зависимость положения максимума фотолюминесценции для слоев типа 3, отожженных при температуре $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в условиях с разным составом газовой среды

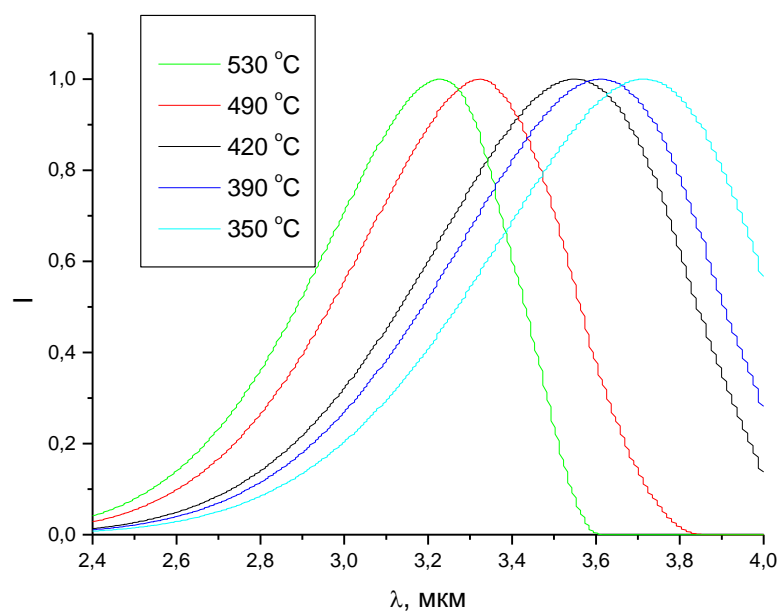


Рис 4.17 Зависимость положения спектральной характеристики фотолюминесценции структуры типа 3, отожженной в присутствии йода, от температуры отжига

4.5 Выводы по главе 4

Предложена модель, позволяющая объяснить изменения механизмов физико-химических процессов, протекающих при отжиге слоев на основе халькогенидов свинца в присутствии и отсутствии йода.

Согласно модели, при отжиге поликристаллических слоев на основе халькогенидов свинца в йодосодержащей окислительной атмосфере происходит наноструктурирование межзеренного интерфейса, замедляется рост оксидной оболочки. При добавлении иодидов свинца в исходную шихту возникает самоорганизованная нанопористая структура, обладающая более высокими люминесцентными свойствами.

Исследовано распределение элементов по глубине для слоев твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$, обработанных при различных условиях, а также изменение состава твердых растворов в зависимости от условий термообработки. В ходе исследования было обнаружено, что при проведении термических отжигов кадмий, более активно взаимодействуя с компонентами газовой среды, выходит из твердого раствора, и состав раствора стремится к равновесному. Это видно как по смещению рентгеновских спектров, обусловленному изменением периода решетки твердого раствора, так и по смещению положения спектра люминесценции.

Экспериментальные данные по измерению Оже-спектров, изменению положения максимума люминесценции при вариации условий отжига находятся в рамках предлагаемой модели образования оксидных фаз при отжиге слоев в присутствии и отсутствии йода.

ГЛАВА 5. РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СЛОЕВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА НА ОСНОВЕ КОЛЛОИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ

В последнее время в методах получения наноструктурированных халькогенидов свинца наметилось еще одно направление – это химическое осаждение из растворов. Такой способ синтеза является более простым в технологическом отношении методом и не требует привлечения дорогостоящей аппаратуры.

Достоинством этого технологического направления является более гибкое управление свойствами, возможность изменения спектрального диапазона без образования твердых растворов за счет уменьшения размеров кристаллических наночастиц.

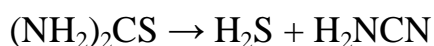
В настоящей главе представлены результаты экспериментов по получению и исследованию слоев на основе сульфида свинца методом осаждения из водных растворов. Отдельный раздел посвящен изучению гибридных структур «коллоидные квантовые точки сульфида свинца – пористые матрицы».

5.1. Получение слоев на основе сульфида свинца методом химического осаждения из водных растворов

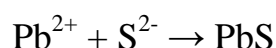
5.1.1. Выбор прекурсоров и методика получения

В настоящей работе слои на основе сульфида свинца были получены методом осаждения из водных растворов с использованием в качестве прекурсоров ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$ и диамида тиугольной кислоты (тиомочевины) $(NH_2)_2CS$. На первом этапе синтеза получали водные растворы исходных реагентов определенной концентрации (таблица 4.1). Далее полученные растворы смешивали в соотношении 1:1 в реакционной ванне и проводили осаждение на подложки из кварцевого стекла и ситалла в течение 24 часов. Уровень кислотности среды регулировали добавлением гидроксида аммония NH_4OH .

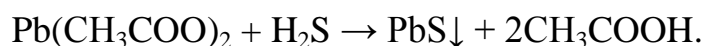
Механизм реакции взаимодействия тиомочевины с солями металлов до сих пор остается не до конца ясным [20]. В большинстве работ Г.А. Китаева и его учеников в качестве первой стадии синтеза сульфидов металла рассматривается гидролитическое разложение тиомочевины в щелочной среде. Согласно [21], гидролитическое разложение диамида тиугольной кислоты приводит к образованию сероводородной кислоты и цианамида:



Сероводородная кислота в водных растворах распадается с образованием сульфид-ионов, которые взаимодействуют со свободными ионами свинца, образуя сульфид:



Таким образом, реакция образования сульфида свинца из $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ протекает по схеме:



В таблице 5.1 приведены условия получения слоев на основе PbS, pH среды на первой стадии синтеза устанавливали на уровне 10 добавлением водного раствора аммиака. Кроме того, при аналогичных условиях синтеза методом испарения раствора были получены порошки на основе сульфида свинца.

Таблица 5.1

Условия получения структур PbS

Реагент	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$		$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	
Концентрация (моль·л ⁻¹)	I	II	I	II
	0,05	0,25	0,05	0,25
I-получение пленочных структур, II- получение порошков				

Известно, что для получения фоточувствительности и фотолюминесценции структур на основе халькогенидов свинца необходима их термическая активация, производимая в газовой среде [88, 89]. Все

полученные образцы (слои на подложках и порошки) отжигали в течение 20 минут при температурах $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Далее порошки исследовали методом рентгеновского фазового анализа, слои на кварцевом стекле - методами атомно-силовой и оптической микроскопии. Результаты исследований приведены в следующих разделах.

5.1.2. Исследование фазового состава синтезированных материалов на основе PbS методом рентгеновского фазового анализа

В качестве аналитического оборудования для исследования фазового состава полученных структур применялся дифрактометр рентгеновский настольный «ДРН Фарад». Справочные значения интенсивностей и положения рефлексов взяты из электронной библиотеки "Cristallographica Search-Match". Результаты некоторых исследований приведены ниже в виде рентгенограмм (рис. 5.1, 5.2).

На рис. 5.1 видно наличие пиков, соответствующих фазе PbS, что говорит о том, что методом гидрохимического осаждения нами был получен порошок PbS, обладающий кристаллической структурой. Кроме того, зафиксировано наличие сложной оксидной фазы $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$. Рефлексы, полученные от PbS на приведенных рентгенограммах, соответствуют плоскостям (111), (200), (220), (311), слева направо соответственно.

На рис. 5.2 приведена рентгенограмма, полученная при исследовании порошка PbS, отожженного при температуре $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Можно сделать вывод, что при сильном температурном воздействии преобладает образование кристаллической фазы PbS над $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$, то есть концентрация полупроводниковой части порошка увеличивается.

Температурное воздействие приводит к большей степени кристаллизации порошка, при более высокотемпературном отжиге происходит сужение пиков рефлексов, означающее увеличение размеров кристаллитов. Увеличение температуры приводит и к большему окислению порошка, интересно также, что образование оксидной фазы $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ наблюдается уже при комнатной температуре.

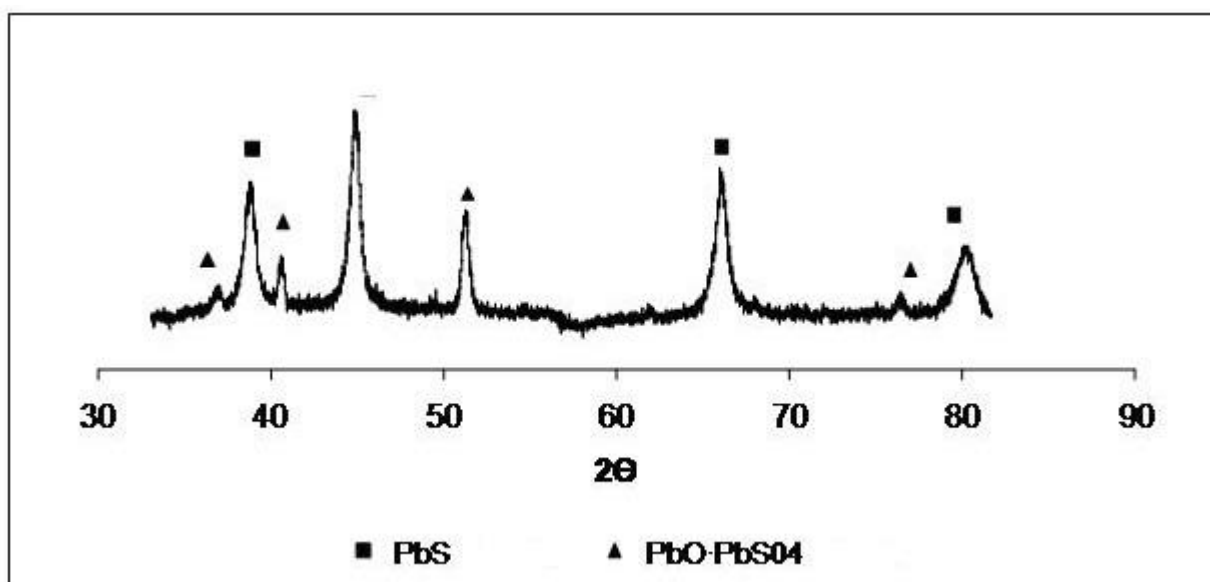


Рис. 5.1. Рентгенограмма порошка PbS, не подвергавшегося отжигу

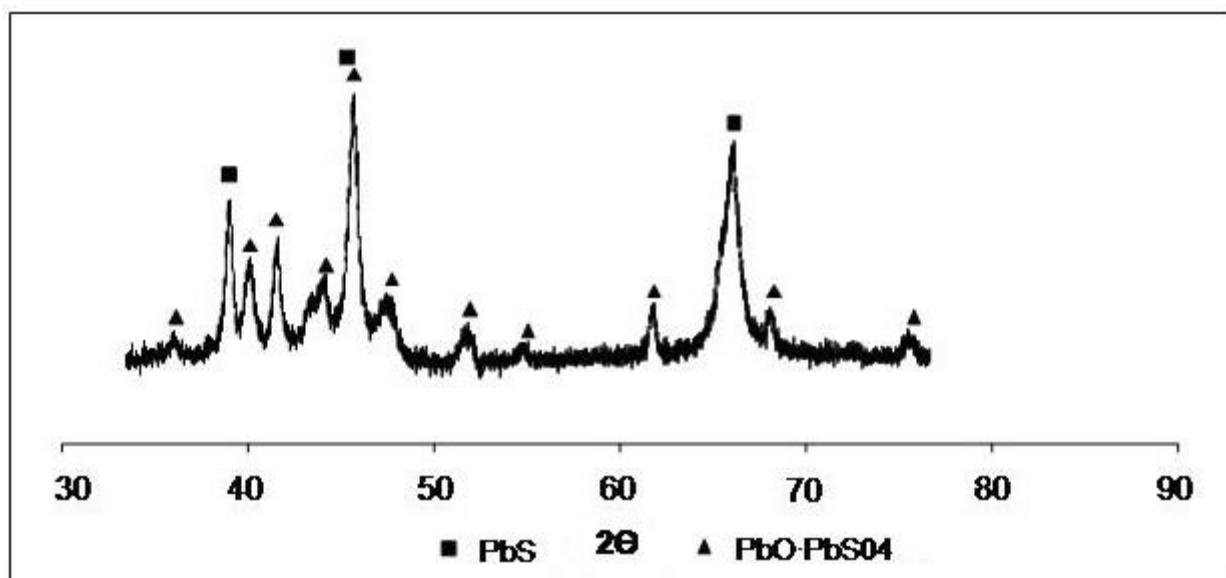


Рис. 5.2. Рентгенограмма порошка PbS, подвергавшегося отжигу при $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$

5.1.3. Анализ морфологии слоев на основе PbS методами атомно-силовой и оптической микроскопии

Для исследования поверхности полученных слоев на основе сульфида свинца, использовали оптический микроскоп серии «Полам», с системой «Видеотест» для вывода изображения на экран монитора.

На рис. 5.3 – 5.6 представлено изображение поверхности исходного (не отожженного) слоя и слоев, подвергнутых термической обработке при различных температурно-временных режимах.

Как видно из рис. 5.4, 5.5 при температуре отжига 400 °С на поверхности исходно однородного слоя сульфида свинца наблюдаются включения новой фазы, которые разрастаются в более крупные образования при повышении температуры и длительности отжига. В условиях отжига $T = 773\text{K}$, $t = 30$ мин исходный слой сульфида свинца полностью покрывается оксидным слоем бледно-желтого цвета (рис. 5.6). На поверхности виден сплошной слой новой фазы, образующейся в процессе окисления. Мы предполагаем, что данная оксидная фаза соответствует либо кристаллическому соединению $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, наблюдаемому на рентгенограммах (раздел 5.1.2), либо сульфату свинца PbSO_4 , находящемуся в аморфном состоянии.

Последнее предположение хорошо согласуется с результатами термодинамического анализа, приведенного в главе 2, а также с расчетами авторов [72], указывающими, что наиболее устойчивой фазой при окислении PbS является PbSO_4 . В диапазоне температур от 20 °С до 600 °С уже при малых давлениях кислорода возможно окисление сульфида свинца, при этом значение давления кислорода, достаточного для начала окисления, растёт для реакций образования PbSO_4 и различных оксидных фаз в ряду: $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbO} \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{PbO}_2$. Окисление сульфида свинца до сульфата свинца идёт в диапазоне температур 25 °С – 700 °С и возможно при любых значениях реально достижимых давлений кислорода.

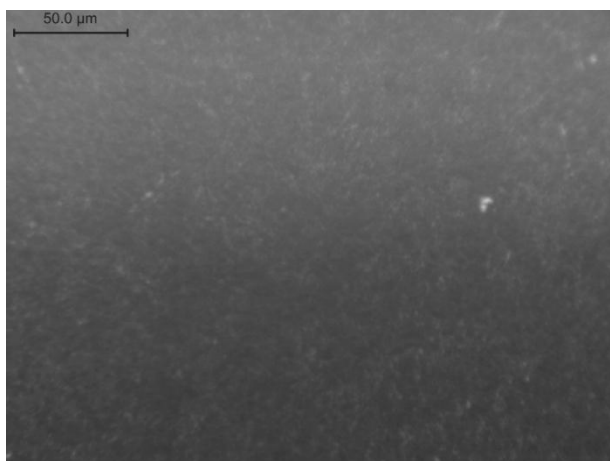


Рис. 5.3. Изображение поверхности
исходного (не отожженного) слоя PbS

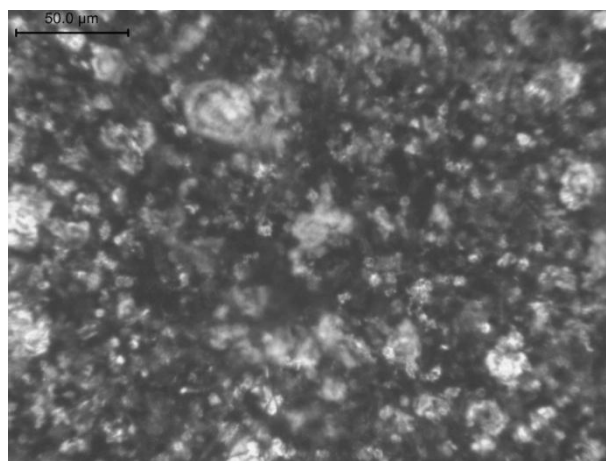


Рис. 5.4. Изображение поверхности слоя
PbS, отожженного при $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 20$
мин

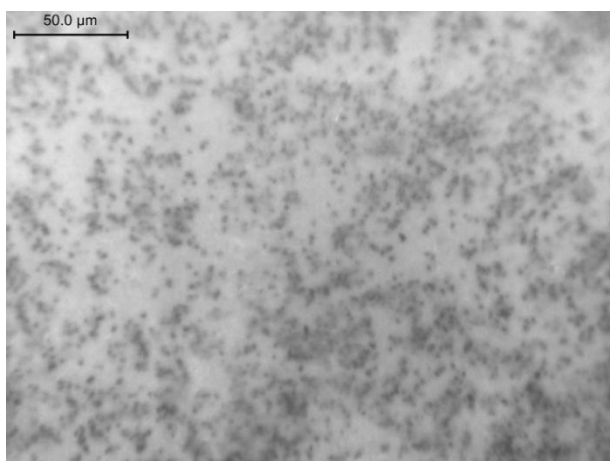


Рис.5.5. Изображение поверхности слоя
PbS, отожженного при $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 20$
мин

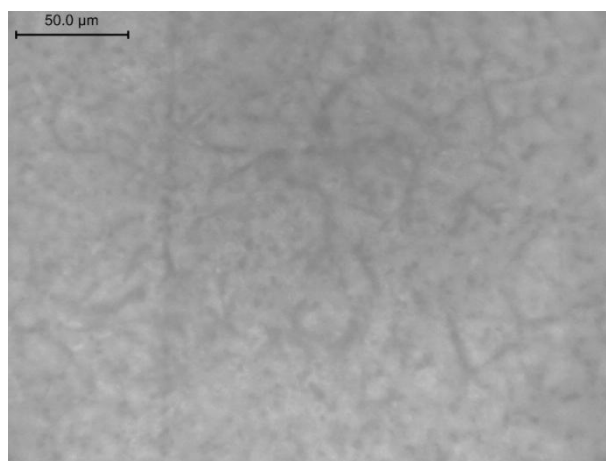
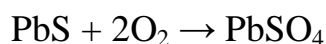


Рис.5.6. Изображение поверхности слоя
PbS, отожженного при $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30$
мин

Таким образом, термодинамически наиболее устойчивой фазой при окислении PbS является PbSO₄. В пользу этого вывода говорит и тот факт, что в атмосферных условиях англезит (PbSO₄) является первым кислородным соединением свинца, которое возникает при окислении галенита (PbS) по реакции:



Этот минерал обычно образует вокруг кусков сплошного галенита белую оболочку, предохраняющую от дальнейшего окисления центральные участки галенита [90].

Исследование рентгеновских спектров (раздел 5.1.2) не показывает присутствие кристаллического сульфата свинца PbSO₄, однако на рентгенограммах всех исследуемых образцов зафиксировано наличие сложной фазы PbO·PbSO₄. Данная фаза относится к моноклинной сингонии и является комплексным соединением двух фаз – ромбической (сульфат свинца PbSO₄) и тетрагональной или ромбической (оксид свинца PbO).

Для более детального исследования поверхности исходных и отожженных слоев на основе сульфида свинца использовался атомно-силовой микроскоп NTegra Terma (NT-MDT, г.Зеленоград). Сканирование проводилось в полуконтактном режиме с использованием зондов серии NSG01, радиус закругления зонда 10 нм. Полученные АСМ – изображения приведены на рис. 5.7, 5.8, размер сканируемых областей 2 мкм х 2 мкм.

На рис. 5.7 приведено АСМ - изображение поверхности слоя сульфида свинца, полученного химическим осаждением на подложку из ситалла (образец был высушен на воздухе и не подвергался дальнейшей термической обработке).

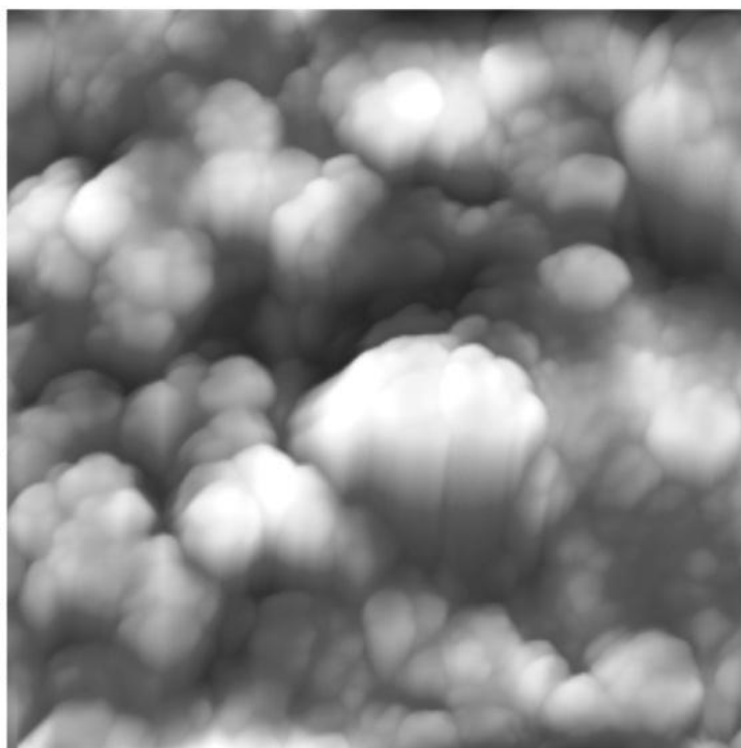


Рис.5.7. АСМ - изображение поверхности исходного слоя PbS, размер сканируемой области 2 мкм x 2 мкм

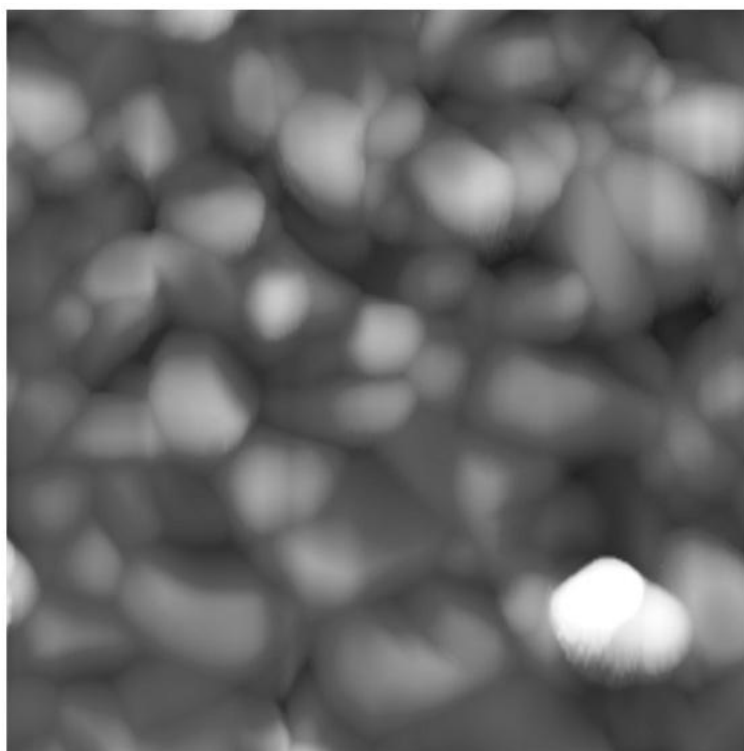


Рис.5.8. АСМ - изображение поверхности слоя PbS, отожженного при $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30$ мин, размер сканируемой области 2 мкм x 2 мкм

Из микрофотографий видно, что поверхность исходного слоя представляет собой систему зерен округлой формы, средний размер которых составляет 80-100 нм (размер сканируемых областей составляет 2 мкм х 2 мкм). Некоторые частицы объединены в слабосвязанные агломераты размером до 500 нм. После проведения высокотемпературного отжига (рис. 5.8) наблюдается укрупнение зерен до размеров порядка 200 - 300 нм. Можно предположить, что каждое зерно включает в себя несколько более мелких зерен, накрытых общим оксидным слоем. На микрофотографии чётко проявляются границы оксидных «капсул», внутри которых, по-видимому, заключены зерна сульфида свинца.

5.1.4. Исследование спектров люминесценции слоев на основе PbS

Исследования спектров люминесценции проводились на спектрометре Ocean Optics HR4000. На рис. 5.9 представлены спектры люминесценции для образцов сульфида свинца, полученных осаждением из водных растворов, обработанных при температурах 200 °С, 500 °С. Образцы, не прошедшие термическую обработку, люминесценцией не обладали.

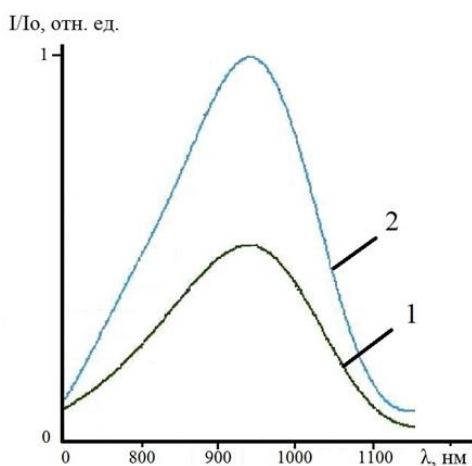


Рис. 5.9 Спектры люминесценции для образцов, полученных из водных растворов, отожженных при температурах 200 °С (1), 500 °С (2)

Из рис. 5.9 видно, что с увеличением температуры отжига интенсивность люминесценции растет. Максимум интенсивности

люминесценции для обоих образцов приходится на длину волны $\lambda \approx 940$ нм. При повышении температуры отжига форма спектра сохраняется, полуширина спектров также одинакова. Это означает, что размер наночастиц PbS, обуславливающих люминесценцию, в процессе отжига не меняется. Данный факт еще раз подтверждает модельные представления, изложенные в главе 4, согласно которым образование оксидной фазы происходит с внешней стороны окисленного зерна без изменения размеров зерен халькогенидов свинца.

5.2. Низкотемпературный синтез ККТ сульфида свинца с использованием сероводорода и ацетата свинца

Анализ литературных данных, представленный в главе 1, показывает, что для получения коллоидных квантовых точек халькогенидов свинца в качестве прекурсоров в основном используются: свинцово содержащие соли (нитрат, ацетат свинца), селено- и тиомочевина, растворы щелочей (NaOH, KOH), органические растворители (поливиниловый спирт, уксусная кислота, метанол). В настоящем разделе представлены результаты экспериментов по получению слоев на основе сульфида свинца методом осаждения из водных растворов с использованием сероводорода и ацетата свинца в качестве прекурсоров. В качестве дисперсионной среды был выбран раствор поливинилового спирта (ПВС) в дистиллированной воде. Поливиниловый спирт (ПВС) является превосходным эмульгирующим, адгезионным и пленкообразующим полимером, и в случае его использования в процессе синтеза может играть двойную роль: растворителя и поверхностно активного вещества для предотвращения агрегации частиц.

5.2.1. Синтез коллоидного раствора наночастиц сульфида свинца и нанесение его на подложки

Синтез наночастиц PbS основан на реакции ионного обмена между ацетатом свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и сероводородом H_2S . Водный раствор сероводорода добавляется к раствору ацетата свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в однопроцентном растворе поливинилового спирта. Длинноцепочечные

молекулы поливинилового спирта при этом выступают в качестве стабилизатора коллоидного раствора. Далее полученный коллоидный раствор наносится на стеклянную подложку, и в течение 24 часов производится сушка капельного образца при нормальных условиях, в результате которой происходит уменьшение объема капли и «потемнение» ее краев.

Схема эксперимента по получению водного раствора сероводорода представлена на рис. 5.10. Исходную смесь, загружаемую в колбу Вюрца, получали следующим образом: к 3 г расплавленного парафина добавляли 1,8 г элементарной серы и 0,84 г кварцевого песка, и перемешивали до получения однородной массы. После охлаждения полученную смесь помещали в колбу Вюрца и нагревали над пламенем сухого спирта, пока не начиналось интенсивное выделение газа через шланг в воду.

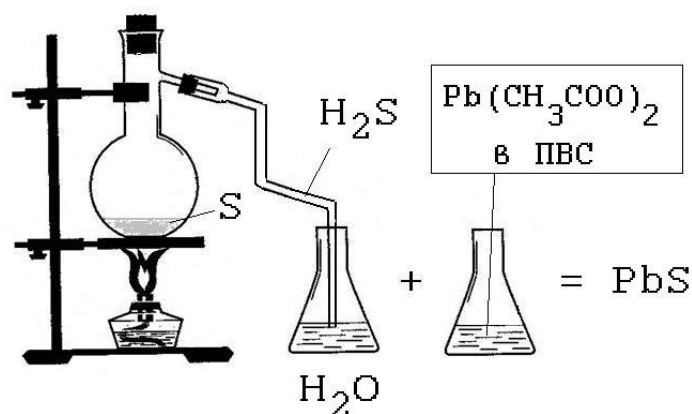


Рис. 5.10. Схема эксперимента по синтезу наночастиц PbS, основанному на реакции обмена между H_2S и $Pb(CH_3COO)_2$ в растворе поливинилового спирта.

Полученные образцы были исследованы методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием микроскопа NTegra Terra (NT-MDT, г.Зеленоград).

Сканирование проводилось в полуконтактном режиме с использованием зондов серии NSG01, радиус закругления зонда 10 нм. На рисунке 2 обозначены области, для которых были получены АСМ-изображения.

На АСМ-изображении, полученном в области темного ободка 1 (рис. 5.11), наблюдается наличие множества близких по размеру наночастиц (рис. 5.12-5.14). При переходе в область 2 (рис. 5.11) обнаруживается уменьшение концентрации частиц на единице поверхности (рисунки 5.15, 5.16). При переходе к области 3 (рис. 5.11) наблюдается образование структуры, подобной сетке (рис. 5.17). Вероятно, что в этой области небольшое количество частиц PbS распределено в прочих продуктах реакции, имевшей место в исходном растворе, в том числе в остатках поливинилового спирта (рис. 5.18). Аналогичная морфология наблюдается и в центре образца 4 (рис. 5.19, 5.20). В этой области невооруженным глазом видны кристаллиты белого цвета – остатки непрореагировавшего ацетата свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Исследования с помощью атомно-силового микроскопа показывают также увеличение рельефа по мере приближения к центру капли. При этом рельеф изменяется от 100 нм (рис. 5.12) до 0,5 мкм (рис. 5.20).

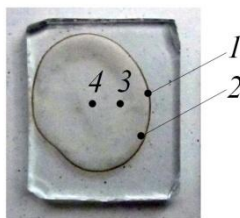


Рис. 5.11. Образец, полученный из раствора ацетата свинца в поливиниловом спирте и водном растворе сероводорода

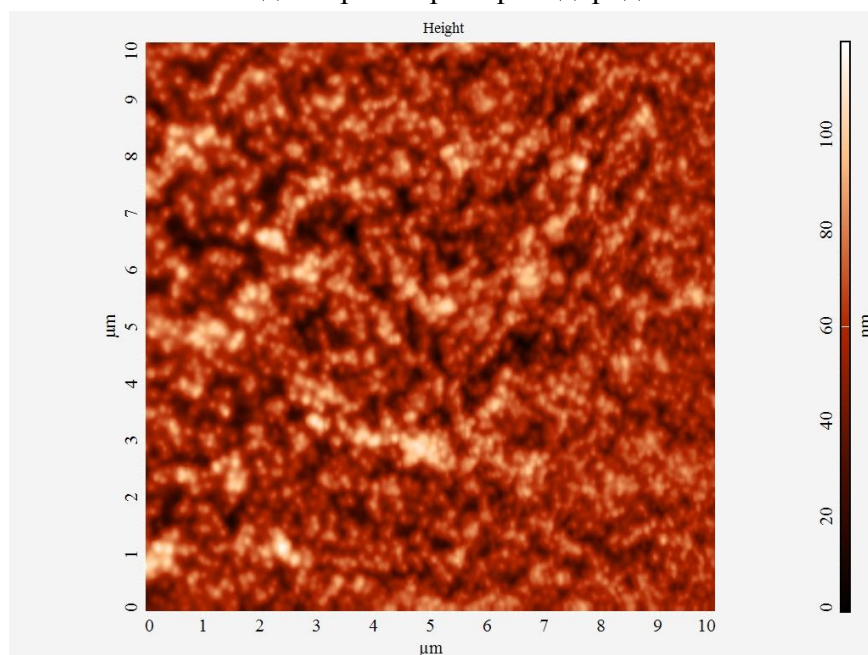


Рис. 5.12. АСМ-изображение, полученное при сканировании участка 1 (размер сканируемой области 10 x 10 мкм)

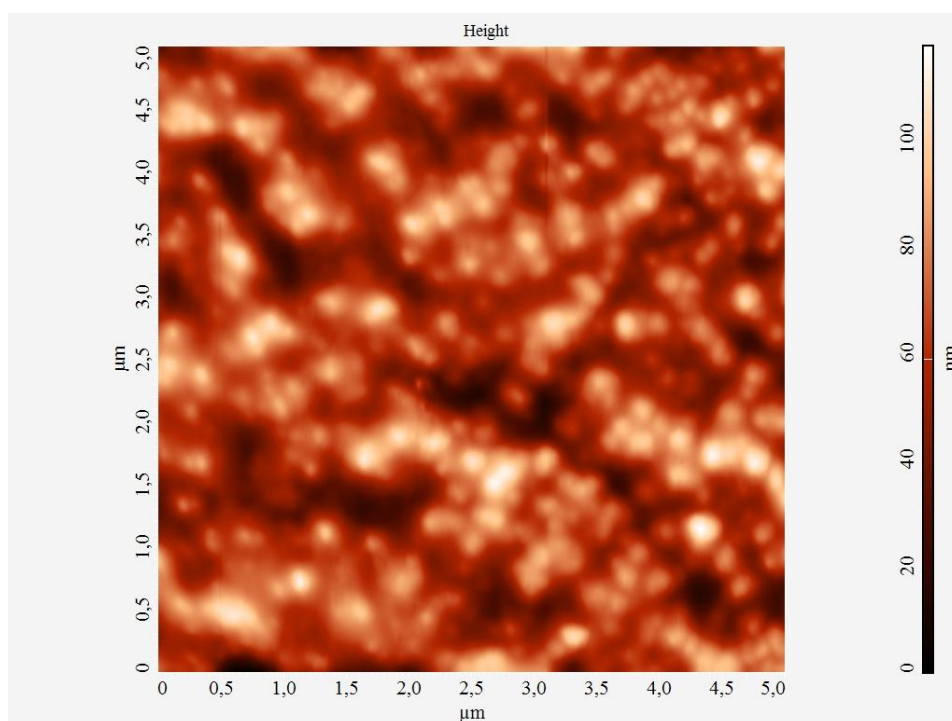


Рис. 5.13. АСМ-изображение, полученное при сканировании участка 1 (размер сканируемой области 5 x 5 мкм)

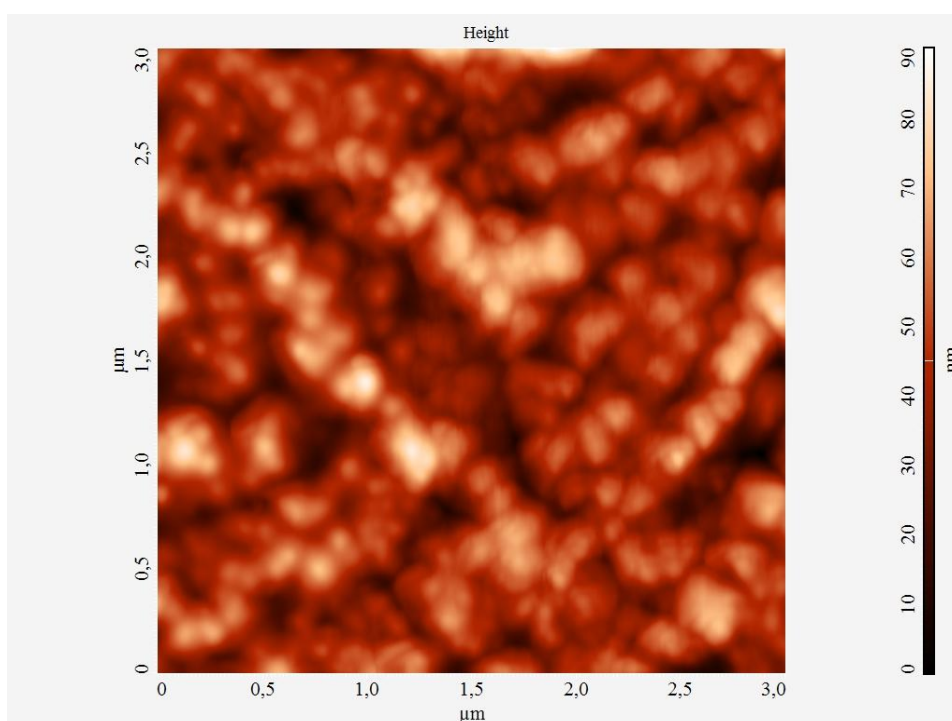


Рис. 5.14. АСМ-изображение, полученное при сканировании участка 1 (размер сканируемой области 3 x 3 мкм)

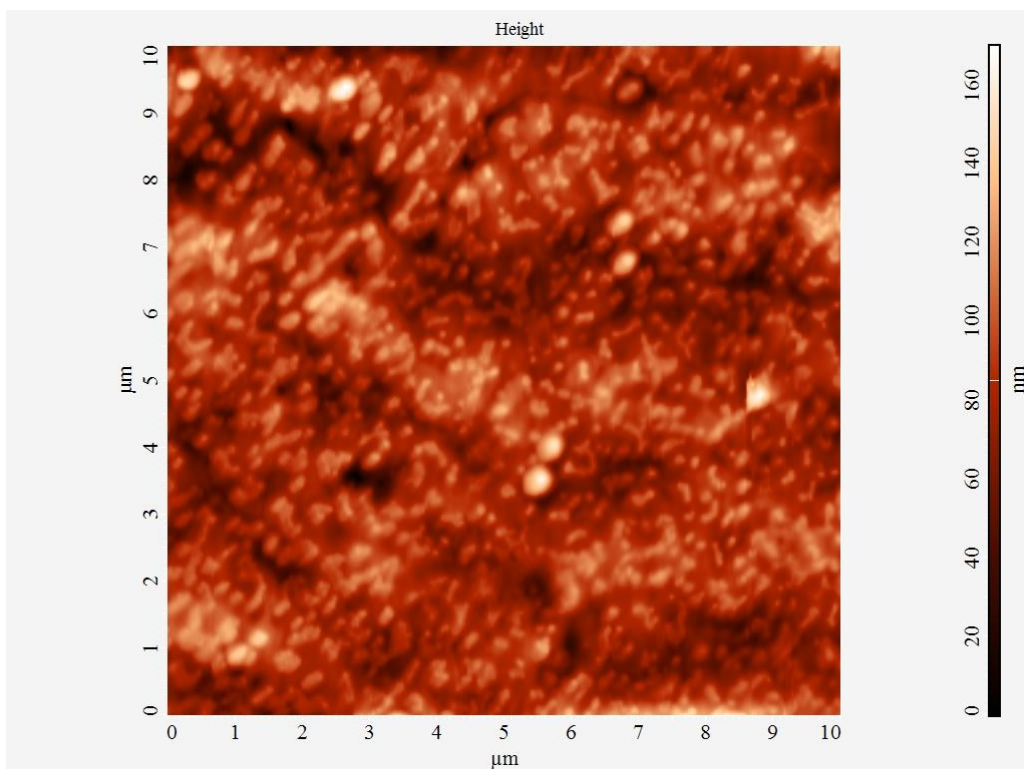


Рис. 5.15. АСМ-изображение, полученное при сканировании участка 2 (размер сканируемой области 10 x 10 мкм)

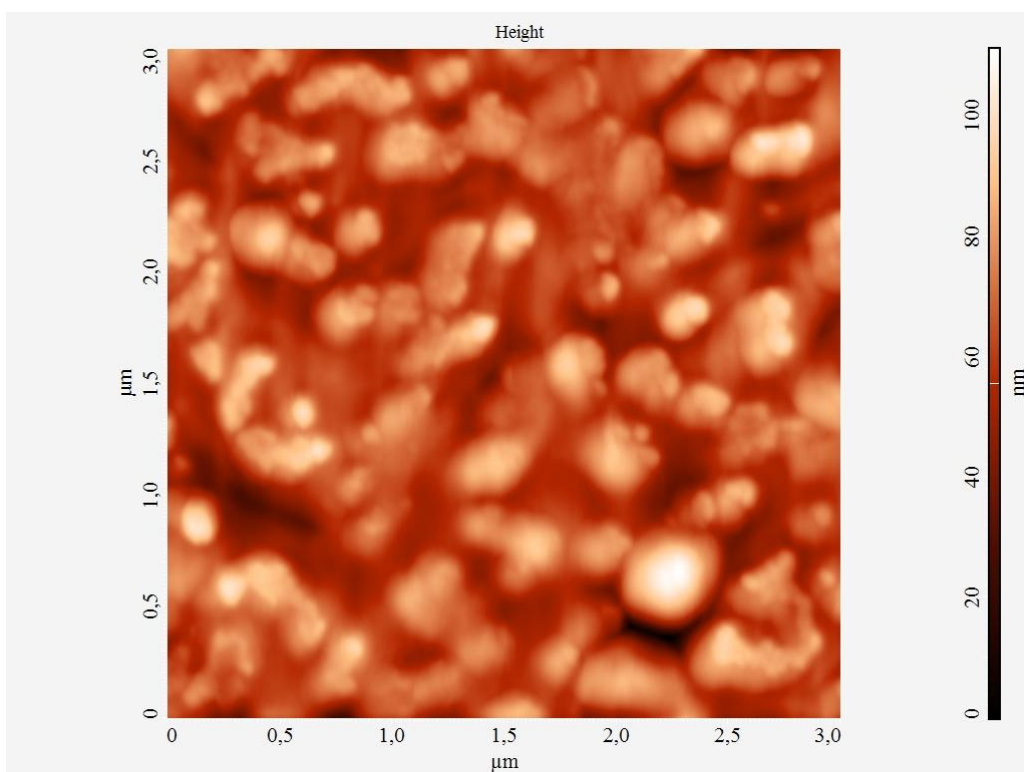


Рис. 5.16. АСМ-изображение, полученное при сканировании участка 2 (размер сканируемой области 3 x 3 мкм)

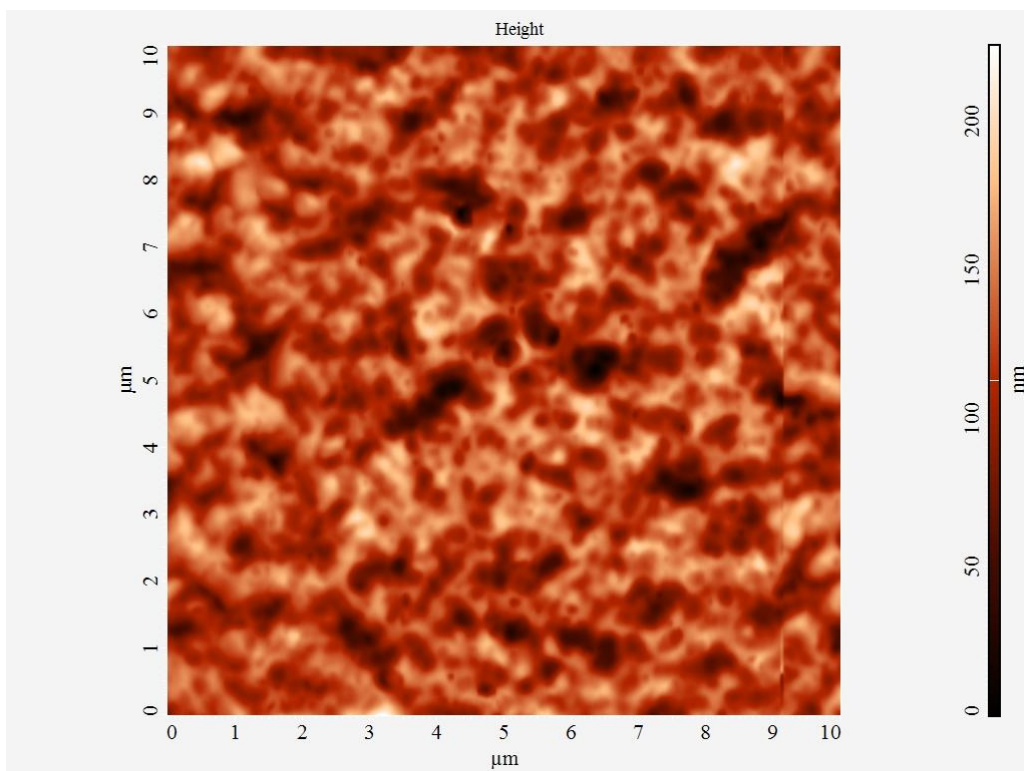


Рис. 5.17. АСМ-изображение, полученное при сканировании участка 3 (размер сканируемой области 10 x 10 мкм)

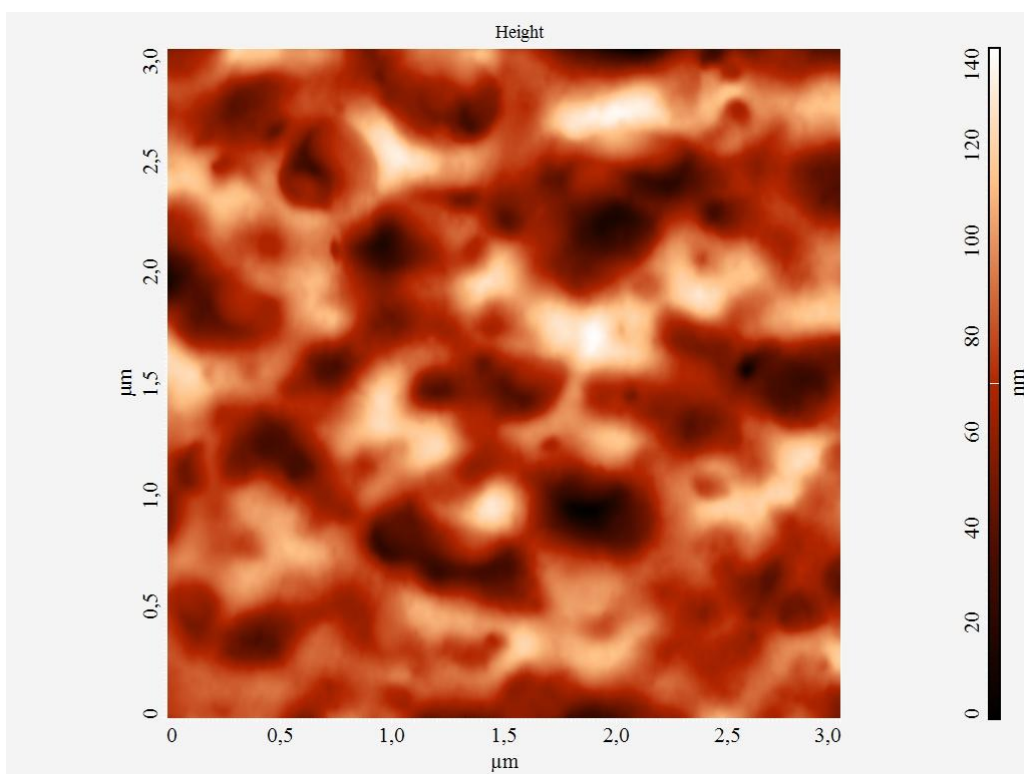


Рис. 5.18. АСМ-изображение, полученное при сканировании участка 3 (размер сканируемой области 3 x 3 мкм)

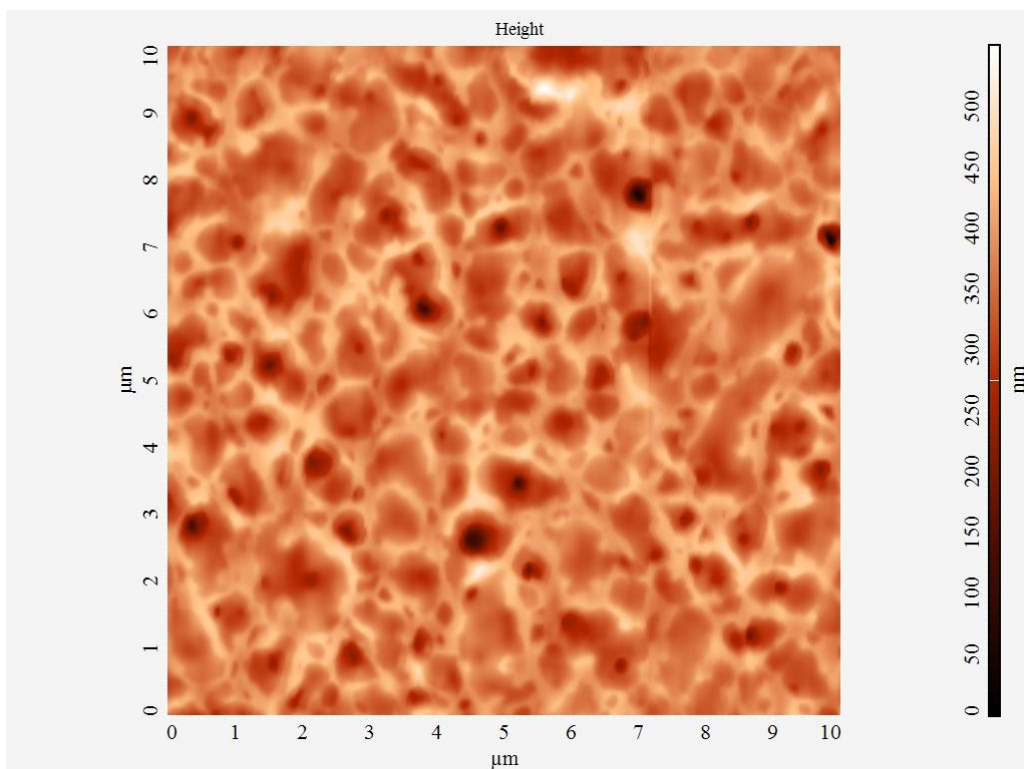


Рис. 5.19. АСМ-изображение, полученное при сканировании участка 4 (размер сканируемой области 10 x 10 мкм)

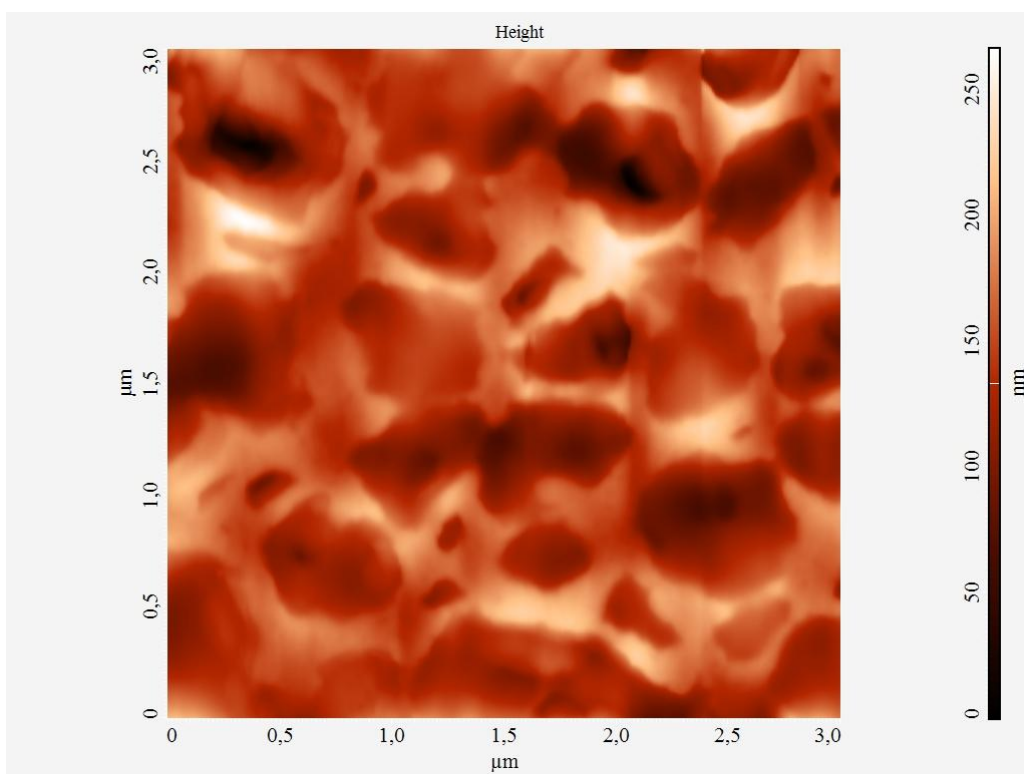


Рис. 5.20. АСМ-изображение, полученное при сканировании участка 4 (размер сканируемой области 3 x 3 мкм)

Таким образом, исследование поверхности образцов методами оптической и атомно-силовой микроскопии показывает, что агломераты частиц наименьшего размера концентрируются на ободке капли, имеющем радиальную протяженность 150 мкм. Следует отметить, что наблюдаемые оптическими методами частицы могут являться результатом сборки более мелких наночастиц, ответственных за квантово-размерные эффекты. Прямое наблюдение квантовых точек методами оптической и атомно-силовой микроскопии не представляется возможным. Информацию о наличии квантовых точек сульфида свинца и их дисперсии по размерам дает исследование спектров люминесценции, представленное в следующем разделе.

5.2.2 Исследование спектров фотолюминесценции полученных растворов

В соответствии с высказанными предположениями о распределении частиц был проведен эксперимент по исследованию фотолюминесценции полученных образцов с применением установки, созданной на основе дифракционного монохроматора высокого разрешения [92]. В качестве источника стимулирующего излучения использовался твердотельный лазер на основе Nd:YVO_4 с диодной накачкой и удвоением частоты ($\lambda = 532$ нм).

Были получены фотолюминесцентные сигналы значительной интенсивности в ожидаемом спектральном диапазоне (1 - 1,7 мкм), существенно отличном от диапазона излучения для объемного сульфида свинца. Это подтвердило наличие значительной концентрации квантовых точек в синтезированных образцах.

Было проведено сравнение спектров фотолюминесценции при различном положении пятна излучения лазера относительно образца – в центре и на краю высохшей капли (рис. 5.21). Интенсивность сигнала на краю капли оказалась в 8 раз выше, чем в центре образца. Положение максимума и полуширина линии остались неизменными. Этот факт говорит

от том, что квантовые точки во всей капле характеризуются приблизительно одинаковой дисперсией по размерам и присутствуют во всем образце, в том числе, и в его центре. Однако в ходе высыхания капли произошло перераспределение частиц образца, обнаруженное при исследовании методами АСМ. Сравнение интенсивностей люминесценции на краю капли и в центре образца указывает на то, что наиболее благоприятные условия для формирования массивов коллоидных квантовых точек были созданы вблизи тонкого краевого слоя.

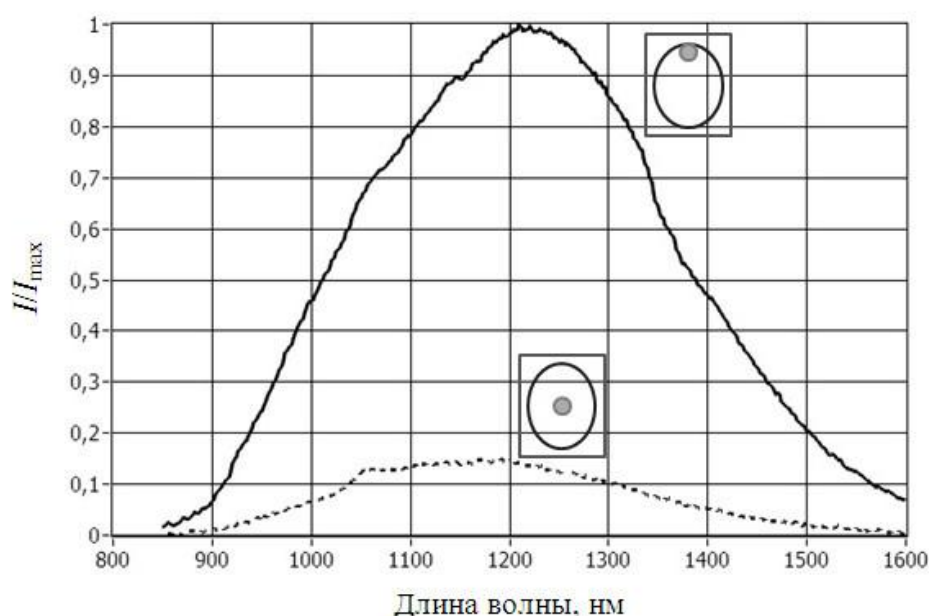


Рис. 5.21. Сравнение спектра фотолюминесценции для различных областей образца – центра и края высохшей капли

Близость размеров полученных квантовых точек между собой находится в согласии с общими теоретическими представлениями, согласно которым на начальных этапах роста наблюдаются кластеры, содержащие «магические числа» атомов. Чаще всего за граничное значение возникновения поверхности принимается случай, когда количество атомов в объеме становится равным количеству атомов на поверхности. При этом, развиваясь в неравновесных условиях, поверхность испытывает флуктуации, и, как принято считать в настоящее время, устойчивые размеры частиц возникают в тех случаях, когда реализовано целочисленное количество периодов

флуктуаций. Это и обуславливает «калиброванные» размеры наночастиц на различных стадиях синтеза.

Из рис. 5.21 также видно, что длины волн люминесценции массивов коллоидных квантовых точек соответствуют диапазону длин волн 900-1500 нм, перекрывающему «терапевтическое окно прозрачности» биологических тканей.

5.3. Новые композиционные материалы на основе коллоидных наночастиц халькогенидов свинца в пористых матрицах

В настоящее время большое внимание уделяется гибридным системам «пористые матрицы – квантовые точки». Такие композитные материалы являются перспективными для создания солнечных батарей, фотодетекторов, находят применение в медицине. Например, работа [92] посвящена созданию микрорезонатора из пористого кремния (ПК) и изучению люминесцентных свойств внедренных в него квантовых точек CdSe/ZnS. Микрорезонатор представляет собой подложку монокристаллического кремния, в которой методом электрохимического травления получена структура, представляющая собой два брэгговских зеркала, разделенных промежуточным слоем отличающейся пористости. Квантовые точки наносились на поверхность пористого кремния из раствора в толуоле. Авторами было обнаружено влияние величины пористости первого слоя микрорезонатора на эффективность внедрения квантовых точек внутрь структуры. Исследование спектров люминесценции квантовых точек, внедренных в структуру, показало, что наблюдается сильное структурирование спектра: в области провала в спектре отражения (607 нм) находится узкий пик, с шириной равной ширине моды резонатора. Подобный узкий пик люминесценции КТ в микрорезонаторе из ПК получен впервые, что открывает новые перспективы использования подобных гибридных структур в области оптических сенсоров [92].

Гибридные структуры на основе пористого кремния также являются перспективными для применения в медицине [93]. Частицы пористого кремния могут выполнять роль «капсул», используемых для направленной доставки лекарств, при этом фотолюминесцентные квантовые точки служат маркерами.

При разработке материалов для солнечных батарей на поверхность пористой проводящей матрицы наносят полупроводниковые нанокристаллы (квантовые точки), выполняющие функцию сенситизатора. Возможность модификации спектральных характеристик коллоидных квантовых точек при варьировании их формы и размера вследствие размерного квантования в значительной мере упрощает процесс создания фотоэлементов, рассчитанных на поглощение энергии в заданном спектральном диапазоне [94].

Известны также применения коллоидных квантовых точек, нанесенных на гибкие подложки, в качестве газовых датчиков [95]. В указанной статье показана возможность создания газового сенсора на коллоидных квантовых точках PbS, обладающего высокой чувствительностью к NO₂ при комнатной температуре.

Достоинством квантовых точек в пористых инертных матрицах является стабильность размеров, кроме того, в системах с квантовыми точками (в оболочечных структурах) плотность излучающих центров может быть значительно выше, чем в поликристаллических материалах. Пористые матрицы должны быть прозрачны в оптическом и диэлектрическом плане в случае введения в них фотолюминесцентных частиц. Для развития электролюминесцентных структур необходимо формировать широкозонные слои, обладающие высокой проводимостью. В этом отношении перспективными материалами являются гибриды в системе SiO₂ – SnO₂. Образование перколяционных кластеров диоксида олова представляет большой интерес так же с развитием новых направлений техники, в которых сочетаются свойства электроники и ионики.

Для решения поставленных задач необходимо разработать методики анализа пористых матриц, включая оценку размеров пор, удельной поверхности, изучить особенности формирования квантовых точек в пористом кремнии и сетчатых золь-гель структурах, а также изменения фотолюминесцентных свойств системы «коллоидные квантовых точки – пористая матрица».

5.3.1 Исследование наносистемы «пористый кремний – коллоидные квантовые точки PbS»

В настоящей диссертационной работе были исследованы гибридные системы, полученные нанесением раствора коллоидных квантовых точек (ККТ) сульфида свинца на подложки из пористого кремния (por-Si)» [96-100] и диоксида кремния [101-105].

Пористый кремний, который использовался в наших экспериментах, прошел всевозможные испытания физическими методами, включая методы Оже-спектроскопии, растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, ИК-Фурье спектрометрии, ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [96, 97]. Примененные методы позволили установить, что пористый кремний представляет собой сложную систему, состоящую из аморфного кремния, нанокремния, микрокремния, макрокремния и характеризуется иерархической структурой пор. Из совокупности исследований этими методами вытекает, что в сложной наносистеме под названием «пористый кремний» в среднем изменяется соотношение разных составляющих (таблица 5.2), таких как кристаллический кремний (c-Si), низкокоординированный кремний (Si_{lc}), разупорядоченный кремний (Si-Ar), аморфный гидрогенизированный кремний ($\alpha\text{-Si:H}$) и субоксиды кремния SiO_x . Для примера в таблице 5.2 приведен фазовый состав образца пористого кремния, полученного на подложке КДБ, на глубине анализа 20 нм и 60 нм [96].

При взаимодействии с атмосферой (хранении) по данным [98] происходит резкое ухудшение фотолюминесцентных свойств пористого

кремния. В этой части диссертационной работы мы исследовали возможность модификации свойств пористого кремния системой квантовых точек на основе сульфида свинца для стабилизации свойств пористого кремния, уменьшения деградации фотолюминесценции и направленного изменения положения спектра фотолюминесценции.

В данной работе на различных этапах использовались как коммерческие квантовые точки, так и растворы квантовых точек собственного изготовления.

На первоначальном этапе проводились исследования растворов коллоидных квантовых точек сульфида свинца из университета Торонто, Канада. Описание подобных образцов приведено в [106, 107].

Прекурсор олеата свинца приготавливается нагревом оксида свинца PbO в растворе олеиновой кислоты в атмосфере аргона при температуре 150 °C в течение часа. Далее раствор бис(триметилсилил)сульфида $[(CH_3)_3Si]_2S$ в неполярном растворителе октадекане быстро вводится в энергично размешиваемый раствор олеата свинца температуры 150 °C. Колбонагреватель удаляется непосредственно после инъекции и возвращается на место при снижении температуры до 100 °C. Далее температура либо поддерживается на уровне 80–140 °C, либо нагрев выключается, чтобы дать колбе охлаждаться до комнатной температуры, в зависимости от необходимого размера частиц.

Из предварительных экспериментов вытекает, что, в отличие от всех ранее известных результатов, при взаимодействии наносистемы «пористый кремний» с раствором, содержащим коллоидные квантовые точки, сдвиг спектра происходит не в область коротких длин волн, как наблюдалось в некоторых работах [99], а в область более длинных длин волн (рис. 5.22).

Таблица 5.2

Фазовый состав образца пористого кремния, полученного на подложке КДБ,
на глубине анализа 20 нм и 60 нм [97]

	c-Si, %	SiO _{1.3} , %	SiO ₂ , %	α-Si:H, %	Si-Ar, %	Si _{lc} , %	Погрешность, %
20 нм	0	14	43	13	30	0	8.5
60 нм	16	0	32	0	0	52	6.5

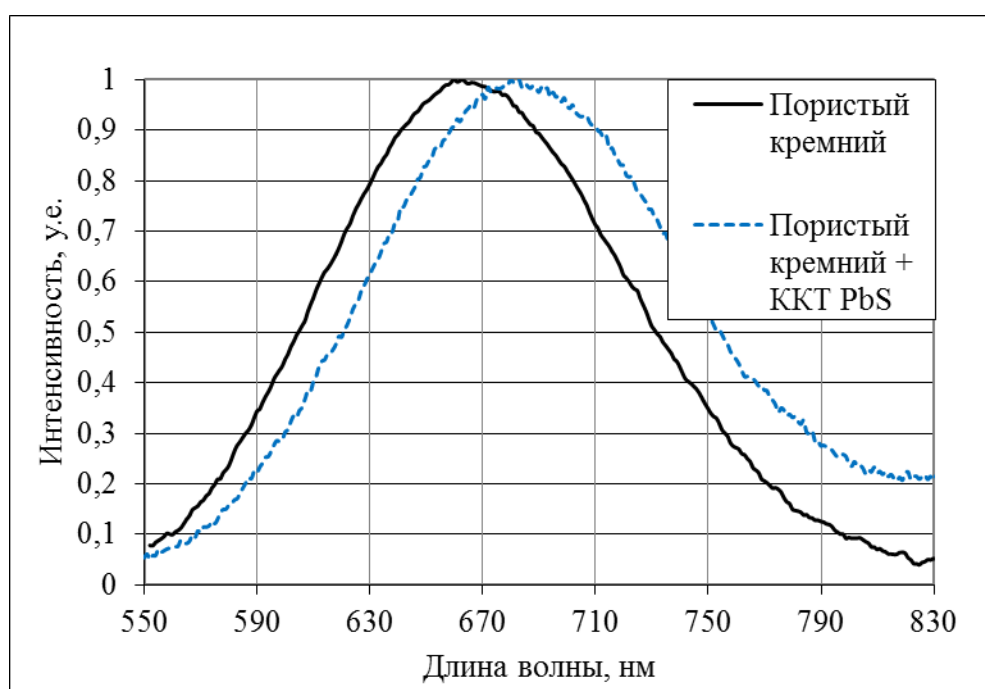


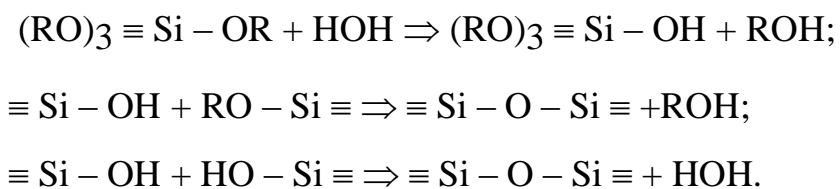
Рис. 5.22 Спектры фотолюминесценции пористого кремния без наночастиц и с осажденными ККТ PbS

Сдвиг в область более коротких длин волн может быть объяснен тем, что при окислении изменяются все характеристики нанокристаллических объектов (стречней, нанокристаллов). Их эффективные размеры уменьшаются, возрастает величина энергетического зазора, соответственно изменяется положение максимума спектра люминесценции в сторону меньших длин волн.

Для снижения эффекта влияния кислорода окружающей атмосферы на компоненты наносистемы «пористый кремний» в нашей группе проводились исследования по обработке поверхности пористого кремния с применением золь-гель технологии [99]. При этом для достижения цели золь-гель система наносилась на пористый кремний в начальной стадии созревания золя. Реперами являлись традиционные системы, содержащие железо, никель и кобальт [99, 100].

Физико-химические условия созревания золя были выбраны таковыми, чтобы кинетика образования неорганического полимера SiO_2 значительно превышала рост коллоидных фрактальных агрегатов.

Сущность золь-гель процесса образования неорганического полимера SiO_2 заключается в протекании 3 реакций [101]:



При этом в тех условиях, в которых мы проводили эксперимент, образующийся полимер SiO_2 будет «выталкивать» коллоидные частицы в пористую систему. Это должно приводить к их более глубокому проникновению внутрь пористого кремния, на поверхности будут наблюдаться нанофазы, состоящие из капсулированного спирта, групп -ОН и других функциональных групп. Также при отжиге при образовании ксерогеля на поверхностных слоях в качестве побочных продуктов могут

оказываться углеродные составляющие. Эти выводы полностью подтверждаются экспериментальными данными [99, 102].

Обратимся к спектрам люминесценции, представленным на рисунке 5.22.

Поскольку сравниваются пористый кремний без квантовых точек (КТ) PbS и пористый кремний с КТ, то нужно смотреть на исходную люминесценцию пористого кремния. Она связана с люминесценцией наностержней, наностенок кремния, и частично с поверхностными состояниями. На рис. 5.23 представлено схематичное изображение наносистемы «пористый кремний». При добавлении КТ они заполняют поры и располагаются на поверхности наностержней, стенок и т.д. Такое соседство меняет волновые функции кремниевых наноструктур и положение их энергетических уровней, так, что происходит их расщепление или уширение. При этом уменьшается эффективная ширина запрещенной зоны и пик люминесценции смещается в сторону больших длин волн. Этот эффект аналогичен тому, как если бы рядом с квантовой ямой поставить такую же квантовую яму, отделенную тонким барьером. В объединенной квантовой яме уровни расщепляются и нижний уровень оказывается ниже положения уровня в одиночной яме. Положение уровней зависит от толщины барьера. При очень тонком барьере данная система преобразуется в квантовую яму с шириной вдвое больше исходной, у которой уровни лежат ниже. В нашем случае задача оказывается сложнее (в смысле математического решения), но физический смысл остается тем же самым.

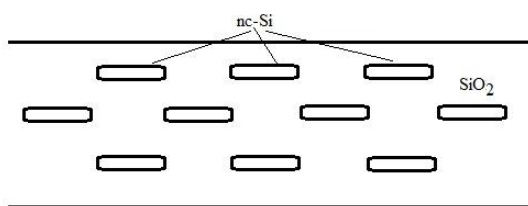


Рис. 5.23. Схематическое изображение наносистемы «пористый кремний»

Оценка ширины квантовой ямы позволяет заключить, что предлагаемое объяснение удовлетворительно описывает процессы взаимодействия между квантово-размерными элементами наносистемы «пористый кремний – квантовые точки PbS», которые приводят к смещению спектра фотолюминесценции пористого кремния в более длинноволновую область.

Второй частью анализа взаимодействий в наносистеме «пористый кремний – квантовые точки» является изменение фотолюминесцентных свойств квантовых точек PbS. В качестве базовой системы (помимо пористого кремния) была взята хорошо изученная система $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$ [102-105]. Как и пористый кремний, материалы золь-гель системы характеризуются наличием иерархической системой пор. Для исследования распределения пор по размерам в данной работе использовали явление капиллярной конденсации азота. Особенности применения этого метода рассмотрены в следующем разделе на примере исследования порошков пористого кремния.

5.3.2 Исследование процессов капиллярной конденсации в пористом кремнии

Наиболее сложным является исследование пор с размерами меньшими, чем эффективные размеры, поддающиеся исследованию методами АСМ и РЭМ (менее 10 нм). Из накопленного мирового опыта эффективные способы исследования основаны на различиях равновесного давления в капиллярах при процессах адсорбции и десорбции.

В качестве матрицы использовался пористый кремний марки КЭФ-5 исходной ориентации [111], полученный методом электрохимического травления в плавиковой кислоте (рис. 5.26, 5.27). Из РЭМ - изображений видно, что относительно большие поры развились на линиях шлифовки пластины (рис. 5.26). Основную площадь поверхности занимают поры нанометрового диапазона со средним размером 20 нм (рис. 5.27).

В рамках работы была предложена методика анализа параметров пористой структуры задающих размер матриц пористого кремния. Для получения информации проводили исследование процесса капиллярной конденсации азота в порошках пористого кремния. Исследования проводили на модельных образцах пористого кремния, полученных методом диспергирования.

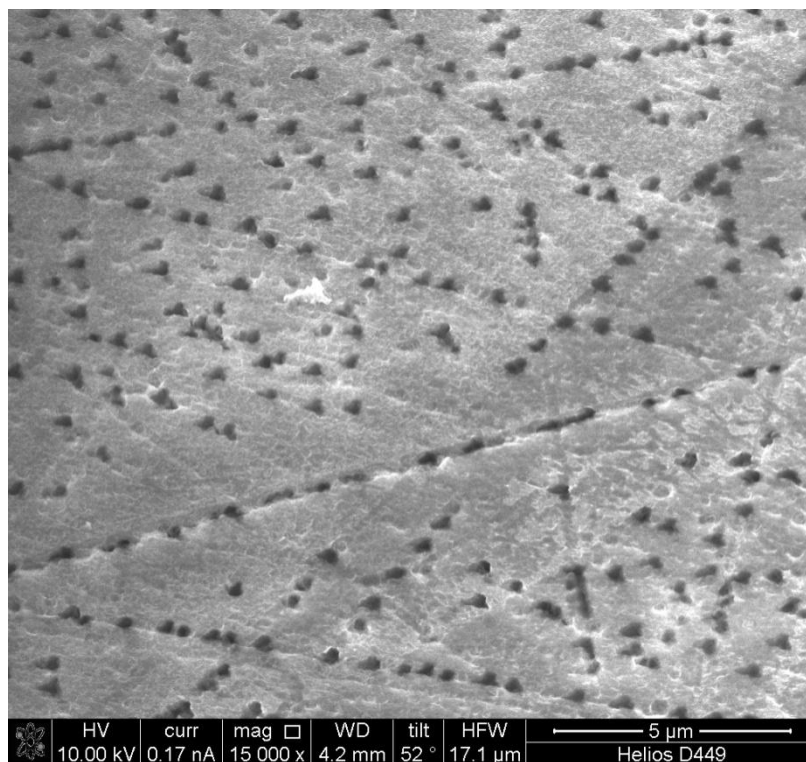


Рис.5.26. РЭМ-изображения пористого кремния, увеличение 15 000 раз

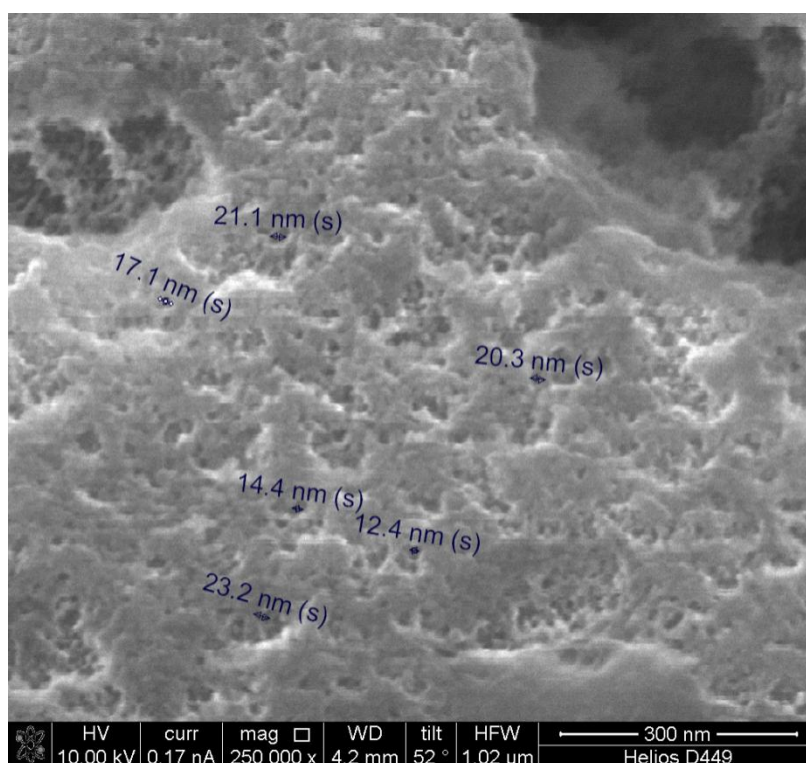


Рис.5.27. РЭМ-изображения пористого кремния, увеличение 250 000 раз

Моделирование капиллярной конденсации в программной среде LabVIEW

Изучение изотерм адсорбции с гистерезисом дает возможность получать информацию об удельной поверхности пористых материалов, а также о других параметрах пористой структуры. В рамках настоящей работы была написана программа для построения дифференциальных кривых (гистограммы) распределения пор по их радиусам (ДКР).

Для расчета ДКР следует определить радиусы пор, находящихся в реальном сорбенте (r), и объемы, которые имеют поры данного радиуса (ΔV) [108]. Для сорбентов со смешанным типом пор изотермы обычно имеют S-образный вид несколько размытого характера с сорбционным гистерезисом. Наличие последнего свидетельствует о протекании в порах процесса капиллярной конденсации. Как известно, в этом случае между адсорбционными слоями на стенках пор образуется вогнутый мениск сконденсированной жидкости с радиусом кривизны r_k , который может быть рассчитан по уравнению Томсона-Кельвина:

$$r_k = - \frac{2\sigma V_{\text{мол}}}{RT \ln \frac{P_{\text{вогн}}}{P_{\text{пл}}}}, \quad (5.1)$$

где σ - поверхностное натяжение жидкости, $V_{\text{мол}}$ – ее мольный объем, R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; $P_{\text{вогн}}$ – давление пара жидкости над вогнутым мениском; $P_{\text{пл}}$ – давление пара над плоской поверхностью. Радиус пор будет приблизительно равен:

$$r_{\text{пор}} = r_k + l, \quad (5.2)$$

где l – толщина адсорбционного слоя.

Как следует из (5.2), для расчета радиуса пор следует определить радиус вогнутого мениска сконденсированной жидкости и ввести поправку на толщину адсорбционного слоя, которая зависит от химической природы поверхности сорбента и сорбируемого вещества. Для сравнительной оценки характера пористой структуры образцов полимеров одинаковой химической

природы при условии сорбции на них паров одного и того же сорбата поправку на толщину адсорбционного слоя можно не вводить.

Как известно, в процессе сорбции при малых значениях p/p_s происходит заполнение более тонких пор сорбента, по мере увеличения давления заполняются все более крупные поры. Наоборот, процесс десорбции начинается с более крупных пор, а с понижением давления происходит освобождение все более тонких пор. Такой поэтапный процесс заполнения или освобождения пор и может быть использован для расчета ДКР. Однако следует учитывать, что в прямом процессе – сорбции на стенках пор могут оставаться молекулы воздуха, затрудняющие смачивание стенок пор конденсированной жидкостью. Воздух постепенно вытесняется из пор сорбируемой жидкостью, и при $p/p_s = 1$ он практически полностью вытеснен.

Поэтому обратный процесс – десорбция – уже не осложнен присутствием воздуха. Это является одной из возможных причин сорбционного гистерезиса, т.е. отставания изотерм сорбции от изотерм десорбции и приводит к различному радиусу кривизны мениска сконденсированной жидкости в одних и тех же порах в процессе сорбции и десорбции. Поэтому более правильно вести расчет радиусов пор, используя изотеры десорбции.

Расчет ДКР производят следующим образом. На основании экспериментальных данных строят изотерму десорбции в координатах $a = f(p/p_s)$. Ее делят на ряд участков через определенные промежутки p/p_s (≈ 0.05) (рис. 5.28) По (5.8) рассчитывают нижнее r_1 и верхнее r_2 значения радиусов пор, освобождающихся на этом участке. В этом случае принимают, что давление $p_{\text{вогн}}$ есть равновесное давление пара (p), а $p_{\text{пл}}$ – давление насыщенного пара сорбируемой жидкости (p_s). Следовательно, в ур. (5.8) вместо $p_{\text{вогн}} / p_{\text{пл}}$ подставляется величина относительного давления пара p/p_s , взятая из изотермы.

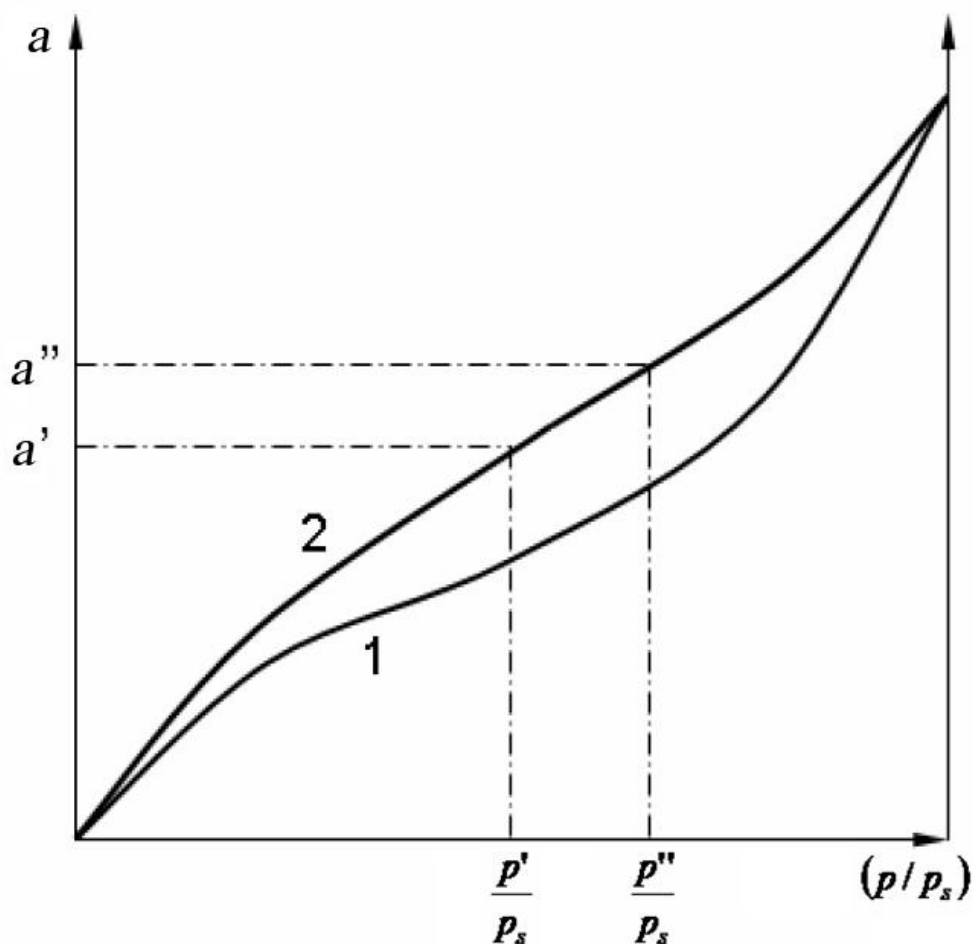


Рис. 5.28 Изотерма адсорбции реального сорбента со смешанным типом пор.
1 – сорбция, 2 – десорбция.

Так, для участка изотермы, обозначенного на рис.3.6, расчет радиусов пор производят по уравнениям

$$r_1 = -\frac{2\sigma V_{\text{мол}}}{RT \ln \frac{p_1}{p_s}}, \quad (5.3)$$

$$r_2 = -\frac{2\sigma V_{\text{мол}}}{RT \ln \frac{p_2}{p_s}}, \quad (5.4)$$

Следовательно, на данном участке произошла десорбция из пор с радиусами, лежащими в диапазоне от r_1 до r_2 . Отсюда средний радиус пор, освобожденных на этом этапе, составляет

$$r_{\text{ср}} = \frac{r_1 + r_2}{2}, \quad (5.5)$$

Для расчета объема пор (ΔV), имеющих радиусы в пределах от r_1 до r_2 , определяют равновесное количество вещества (a_1), находящегося в порах с

радиусом r_1 , т.е. для относительного давления p_1/p_s , и количество вещества a_2 в порах с радиусом r_2 , т.е. для p_2/p_s . Разность $\Delta a = a_1 - a_2$ – это количество молей сорбата, десорбировавшегося из пор сорбента с данными радиусами.

Зная величину Δa и мольный объем сорбата $V_{\text{мол}}$, можно рассчитать объем сорбата, десорбированного на данном этапе, который равен объему освободившихся пор:

$$\Delta V = \Delta a \cdot V_{\text{мол}}, \quad (5.6)$$

Такого рода расчеты производят для каждого этапа десорбции.

Для построения ДКР на каждом этапе десорбции рассчитывают также значения интервалов радиусов $\Delta r = r_1 - r_2$ и, соответственно, величины $\Delta V/\Delta r$.

На рис. 5.29 представлен интерфейс программы для моделирования процесса капиллярной конденсации в пористом кремнии.

Программа выполняет следующие операции:

- на основании экспериментальных данных строит изотермы адсорбции и десорбции;
- по уравнению Кельвина рассчитывает значения радиусов пор, освобождающихся при определенном давлении;
- рассчитывает объем десорбированного вещества;
- на основании полученных данных строит кривую распределения объема пор по радиусам (ДКР);

Исходные данные представляют собой результаты измерения полной изотермы адсорбции на образце пористого кремния, проведенного с помощью прибора серии СОРБИ (рис. 5.30). Особенности применения метода тепловой десорбции азота для исследования параметров пористой структуры наноматериалов отражены в статьях [109, 110].

Следует отметить, что точность и воспроизводимость метода сорбометрии зависит от объема исследуемого материала, в то время как приборная реализация желательна на пористых слоях. Для развития приборных реализаций крайне необходимо проведение модельных

экспериментов. Модельные эксперименты проводили путем диспергирования материалов и дальнейшего их исследования с помощью прибора серии СОРБИ. При этом результаты будут корректны, если свободная поверхность, вносимая процессом диспергирования, будет значительно меньше внутренней пористой поверхности.

Для моделирования процесса капиллярной конденсации был выбран образец на основе пористого кремния, полученный на пластинах кремния n-типа, легированных фосфором, электрохимическим травлением монокристаллического кремния в растворе плавиковой кислоты с последующим измельчением ультразвуком в изопропиловом спирте. Образцы были получены на каф. Физики твердого тела и наноструктур Воронежского государственного университета [111, 112].

Результаты измерения удельной поверхности с помощью СОРБИ показали результат $S_{\text{уд}} = 250 \text{ м}^2/\text{г}$. Полная изотерма адсорбции для данного образца и полученное распределение пор по размерам представлены на рис. 5.30, 5.31 и в таблице 5.3.

Таблица 5.3.

Распределение пор по размерам, данные СОРБИ.

Ri, нм	dRi, нм	dVi, см3	dVi/Vsum, %
2,6564	1,4334	0,14974	36,333
6,6516	6,557	0,19838	48,135
14,675	9,4908	0,029334	7,1177
25,703	12,564	0,034677	8,414

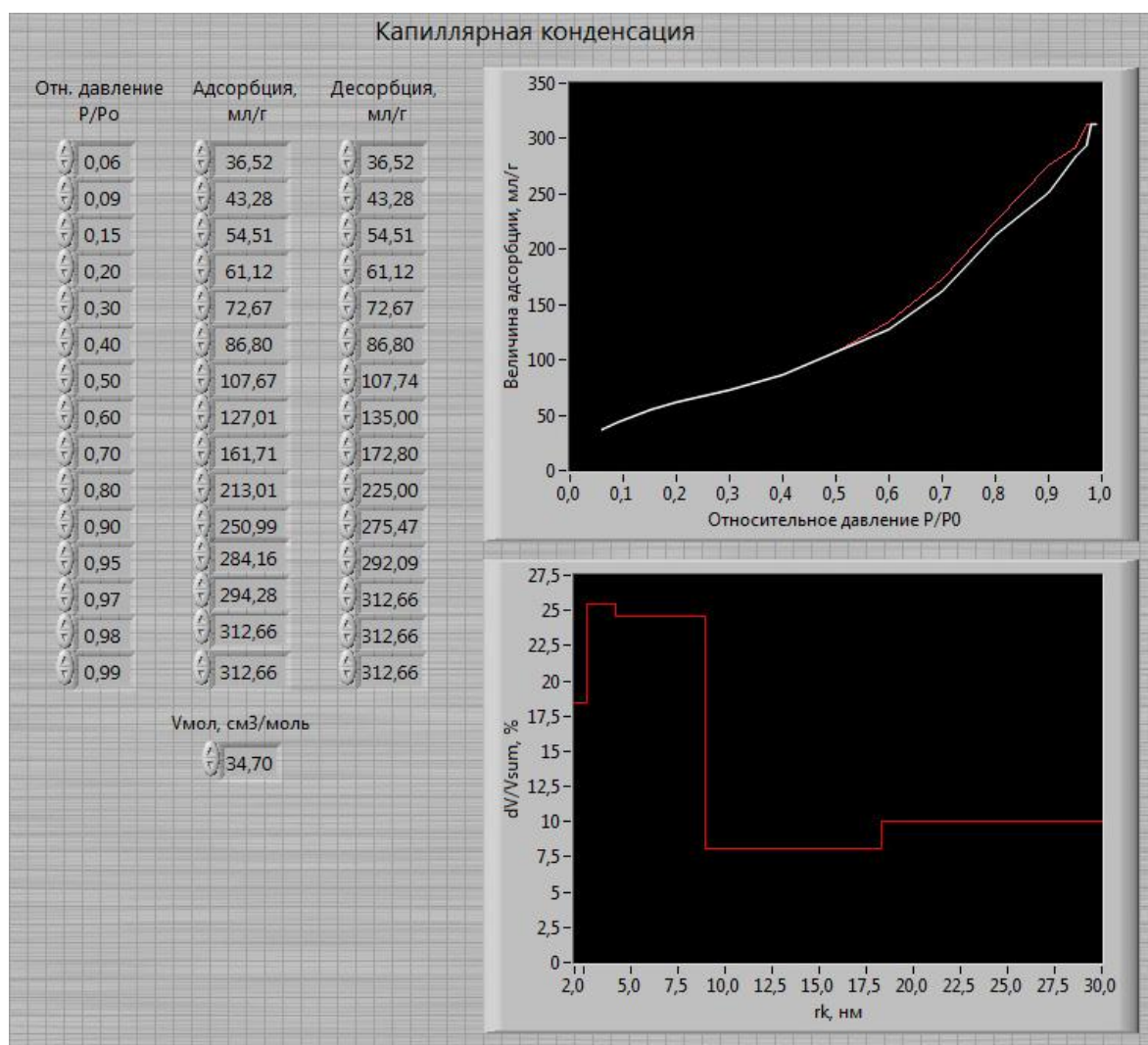


Рис. 5.29. Лицевая панель программы для моделирования капиллярной конденсации и распределения пор по размерам.

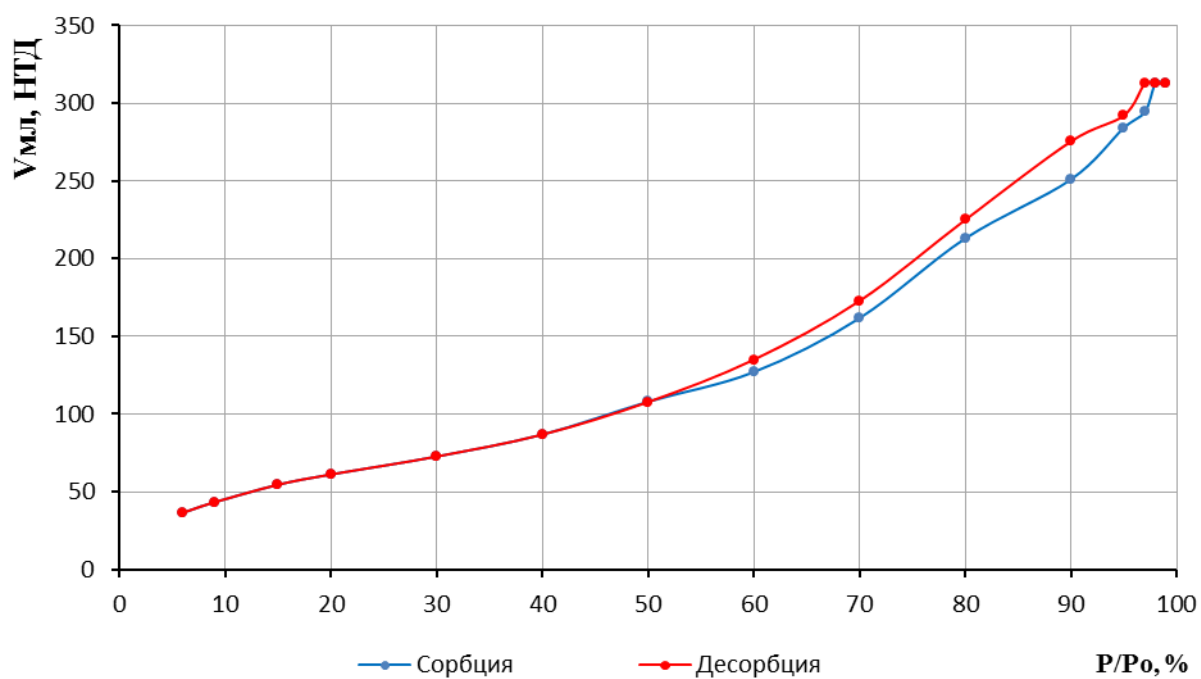


Рис. 5.30. Изотерма адсорбции для порошка пористого кремния

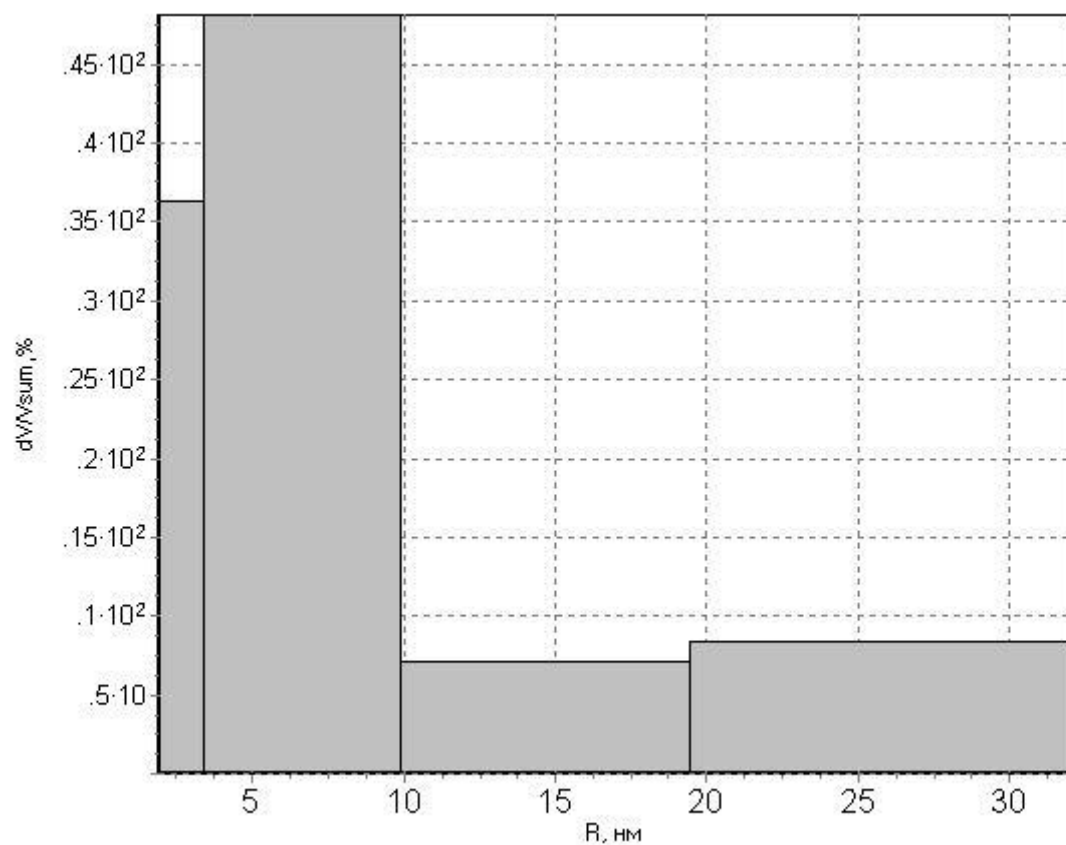


Рис. 5.31. Распределение пор по размерам, данные СОРБИ

Результаты, полученные с помощью компьютерного моделирования, практически совпадают с данными прибора СОРБИ. Незначительные различия в полученных гистограммах обусловлены тем, что прибор СОРБИ выделил только четыре разных радиуса пор, в то время как при моделировании используются экспериментальные данные изотермы, для которых таких радиусов семь.

Расчеты выполнялись при предположении нефрактальных поверхностей пор, однородных по размеру.

Как видно, в таких структурах существует несколько классов пор. Для исследования фрактального строения пор метод должен быть модернизирован для использования нескольких газов с разными размерами молекул.

5.3.3. Золь-гель синтез пористых материалов системы $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ и исследование их удельной поверхности

В зависимости от условий получения в пористых структурах реализуются поры различной природы - системы пор, связанные со спинодальным распадом, поры, связанные с кластер - кластерной агрегацией и иерархическая система пор, образованная на первоначальных этапах роста фрактальных агрегатов.

Традиционно для синтеза пористых материалов с различной иерархией пор используется золь-гель технология [101, 102, 113-116]. Основной задачей золь-гель синтеза в настоящей диссертационной работе было получение образцов пористых материалов с воспроизводимыми и технологически контролируемой морфологией и распределением размеров пор.

Результаты исследования удельной поверхности наноматериалов в золь-гель системе $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$ представлены в работе [117].

Все исследуемые образцы были получены методом золь-гель технологии. Синтез золь проводился путем смешивания исходных компонентов при комнатной температуре. Исходными материалами для синтеза растворов-золь служили: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (ТЭОС), в качестве

растворителя (дисперсионной среды) использовался C_4H_9OH – бутиловый спирт. Порошки ксерогелей для исследования удельной поверхности были приготовлены путем перевода растворов-золей в гели с последующей сушкой при 100 °С и термообработкой от 300 до 600 °С в течение 1 часа.

Исследование процессов адсорбции – десорбции и измерение удельной поверхности материалов проводилось с использованием прибора серии Сорби (ЗАО «МЕТА», Новосибирск). Принцип работы прибора основан на сравнении объемов газа-адсорбата, поглощаемого исследуемым образцом, и стандартным образцом материала с известной удельной поверхностью [109]. В качестве газа-адсорбата использовался азот. Для измерения объёма адсорбированного газа применяется метод тепловой десорбции. Определение удельной поверхности проводится по методу Брунауэра, Эммета, Теллера [117, 118] при четырех различных относительных парциальных давлениях газа-адсорбата.

Перед измерениями все образцы подвергались предварительной обработке с использованием станции подготовки образцов SorbiPrep. Предварительная подготовка заключается в нагревании материала в потоках инертного газа (гелия) для освобождения образца от воды, адсорбированной им из воздуха. Станция позволяет задавать температуру и время нагрева в диапазоне 50 - 400 °С, 0 - 99 мин.

Для исследования влияния температурно-временных режимов получения на величину удельной поверхности ксерогелей были приготовлены растворы-золи в системе $SiO_2 - SnO_2$ определенного состава. После перевода растворов в гели проводилась их сушка при комнатной температуре и термическая обработка при температурах 300 и 600 °С.

В результате отжигов при 300 °С порошки, высушенные при комнатной температуре, приобретали черный цвет. Последующий отжиг при $T = 550 - 600$ °С приводил к возвращению цвета к исходному белому. Причинами изменения цвета порошков при $T = 300$ °С являются пиролиз остатков органических компонентов, заключающийся в разрыве углеродных связей с

образованием чистого углерода, а также промежуточное формирование монооксида олова. Последующий отжиг порошков на воздухе, в присутствии кислорода, приводит к активному взаимодействию углерода с кислородом с образованием углекислого газа, который удаляется в атмосферу, и к доокислению олова до SnO_2 .

Увеличение продолжительности отжигов при высоких температурах также приводило к уменьшению удельной поверхности порошков ксерогелей. По всей видимости, причиной этого является протекающий процесс рекристаллизации и увеличение размеров кристаллитов, а также спекание порошка с образованием крупных агрегатов и, как следствие, - уменьшение количества пор и поверхности материала.

Для исследования концентрационной зависимости удельной поверхности были выбраны материалы золь-гель системы SiO_2 - SnO_2 с различным содержанием диоксида олова (0...100 %), полученные при прочих одинаковых условиях синтеза (pH среды, температурно-временные режимы сушки и термообработки, тип растворителя).

На рис. 5.32 приведена зависимость удельной поверхности нанокмозитов золь-гель системы SiO_2 - SnO_2 , отожженных при 600 °С, от содержания фазы SnO_2 .

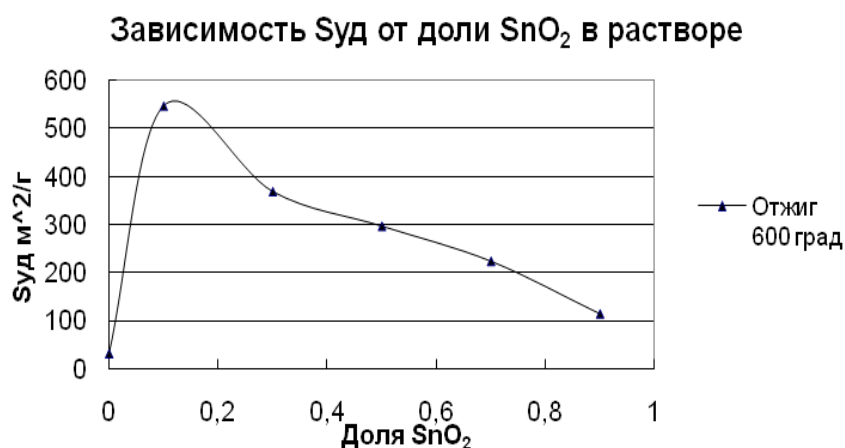


Рис.5.32. График зависимости удельной площади поверхности от доли SnO_2 в растворе.

Характер концентрационной зависимости воспроизводился при исследовании нескольких партий ксерогелей, следовательно, можно считать, что полученная зависимость удельной поверхности отражает закономерность, общую для золь-гель системы SiO_2 - SnO_2 .

Как видно из рис. 5.32, по характеру изменения удельной поверхности ксерогелей от состава полученную зависимость можно условно разделить на две области. В каждой из областей экспериментальные точки можно аппроксимировать линейными функциями. В одной из них, отвечающей низкому содержанию олова в системе от 0 до 10 % SnO_2 , наблюдается резкий рост удельной поверхности ксерогелей при добавлении диоксида олова. Вторая область (10...100 % SnO_2) соответствует постепенному спаду значения удельной поверхности при увеличении доли SnO_2 .

Остановимся сначала на результатах исследования нанокомпозитов, полученных на основе ТЭОС (100 % SiO_2). Как видно из рисунка 1, ксерогели этого состава имеют низкую удельную поверхность, около $50 \text{ м}^2/\text{г}$. Золь-гель процесс на основе ТЭОС достаточно хорошо изучен. Из данных литературы [101, 119], следует, что в поликремневой кислоте, образующейся в растворе ТЭОС, атомы кремния связаны силоксановыми связями $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$. Продуктом полимеризации являются мицеллы, поверхность которых при $\text{pH} > 3,5$ несет отрицательный заряд, препятствующий образованию связей между глобулами при их столкновениях.

В условиях $\text{pH} > 7$, когда отрицательный заряд на поверхности мицелл весьма значителен, глобулы с течением времени продолжают расти без агрегации вплоть до размеров 100 - 200 нм. Конечный ксерогель в этом случае представляет собой структуру, состоящую из частиц сферической или овальной формы аморфного диоксида кремния и имеет малую удельную поверхность.

Приведенные выше сведения позволяют объяснить причину низких значений удельной поверхности ксерогелей, сформированных на основе ТЭОС в наших условиях, соответствующих высоким значениям $\text{pH} > 8$.

Добавление раствора аммиака в определенный момент созревания геля вызывало быструю коагуляцию глобул в агрегаты, выпадающие в осадок. Визуально можно было наблюдать процесс студнеобразования (желеобразования). В этом случае можно считать, что гель имеет бидисперсную пористую структуру: его первичная пористость образована промежутками между рыхло упакованными первичными глобулами, вторичная пористость - пространством между агрегатами.

Известно [117, 118], что объем пор в моноглобулярной дисперсной системе (SiO_2) зависит от размера глобул и плотности их упаковки, размер пор — от промежутков между глобулами и агрегатами. Исходя из низких значений удельной поверхности порошков ксерогелей, сформированных на основе ТЭОС, можно сделать вывод о том, что основными видами пор в данных условиях являются макро- и мезопоры.

Подобное заключение о причине низкой удельной поверхности можно сделать и в отношении монодисперсной системы (SnO_2), соответствующей другому краю диаграммы $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$ (рис. 5.32).

При добавлении в исходный раствор-золь небольшого количества раствора соли олова (в соотношении $\text{SiO}_2 : \text{SnO}_2 = 90 : 10$) резко увеличивается удельная поверхность конечных образцов ксерогелей до $570 \text{ м}^2/\text{г}$ (рис. 5.28).

Атом олова имеет значительно больший атомный радиус и массу по сравнению с кремнием, поэтому встраивание его мономерных звеньев в полимерную структуру диоксида кремния расширяет последнюю в локальных местах, деформируя её, приводя к увеличению объема, а соответственно пористости и удельной поверхности полимерной структуры. Возможно, что в этих условиях олово проявляет более низкую валентность — 2, что также вызывает деформацию полимерной сетки.

При дальнейшем увеличении содержания олова в золе (выше 10 %) растворение мономерных звеньев олова в полимерной структуре кремния становится энергетически невыгодным. По-видимому, диоксид олова

формирует свои независимые полимерные цепи. Высокие молекулярные массы мономерных цепей диоксида олова приводят к фазовому разделению в материале. В итоге система становится двухфазной.

В окрестности точки перехода от однофазного раствора к двухфазному (в нашем случае - вблизи 10 % диоксида олова) взаимодействие между звеньями слабое. Это состояние золь-гель системы называют режимом слабой сегрегации [120]. Из системы, находящейся в таком переходном состоянии, в процессе последующего отжига формируется наиболее пористая структура.

Обратим внимание на особенность композиционных полимерных структур (сополимеров), образованных двумя или более олигомерами (блок-сополимеров), состоящую в том, что даже при наличии нескольких (в нашем случае – двух) фаз полное расслоение структуры оказывается невозможным. В блок-сополимерах возникает так называемое микрофазное расслоение, т.е. расслоение на уровне размеров блоков. Характер микрофазного расслоения зависит от соотношения блоков в сополимере (компонентов в растворе-золе) и приводит к образованию однофазных наночастиц [120].

В свете вышеизложенного становится понятной и причина уменьшения удельной поверхности ксерогелей с ростом содержания диоксида олова в растворе-золе (выше 10%). Увеличение содержания олова в гетерогенной двухфазной системе приводит к образованию однофазных агрегатов диоксида олова, размер которых увеличивается в процессе термообработки гелей. Следует также учесть, что в условиях отжига при температурах выше 550 °С диоксид олова формирует кристаллическую фазу [121], что вызывает уменьшение пористости образцов, а соответственно и их удельной поверхности.

Таким образом, исследование металлооксидных наноматериалов методом тепловой десорбции азота позволило подтвердить предположение о существовании многоуровневой системы пор в исследуемых образцах, а

также выработать технологические режимы получения образцов с максимальной удельной поверхностью.

5.3.4 Нанесение наночастиц сульфида свинца на поверхность пористого кремния и золь-гель матриц $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$

В настоящем разделе представлены результаты исследования гибридных систем, полученных нанесением раствора коллоидных квантовых точек сульфида свинца на подложки из пористого кремния и диоксида кремния.

На рис. 5.33 приведены результаты исследования гибридных систем, полученных нанесением раствора ККТ сульфида свинца на подложки на основе кремния. Использовалось 3 типа подложек: монокристаллический кремний (тип 1); пористый кремний (тип 2); пористый кремний, подвергнутый окислению на воздухе в течение 14 дней (тип 3). Пористый кремний был получен методом электрохимического анодного травления, в качестве подложек был использован кремний марки КЭФ 5 (111).

Было обнаружено, что в гибридном материале, где в качестве пористых матриц использовался пористый кремний и пористый кремний, окислившийся на воздухе, наблюдается сдвиг максимума люминесценции по сравнению с непористыми подложками сторону более коротких длин волн. Наибольший сдвиг длины волны при одинаковых условиях нанесения обнаружен у пористого кремния, окислившегося на воздухе (рис. 5.33).

Смещение спектра люминесценции можно объяснить следующим образом. Исходный коллоидный раствор содержит квантовые точки различных размеров. В случае использования подложки на основе пористого кремния в поры входят не все квантовые точки, происходит их селективный отбор, и доля более мелких точек возрастает. При нанесении на пористую подложку в поры проникают более мелкие квантовые точки, и поэтому их средняя концентрация возрастает. Таким образом, в пористом кремнии доля квантовых точек меньшего размера повышена, и происходит сдвиг спектра люминесценции в область более коротких длин волн.

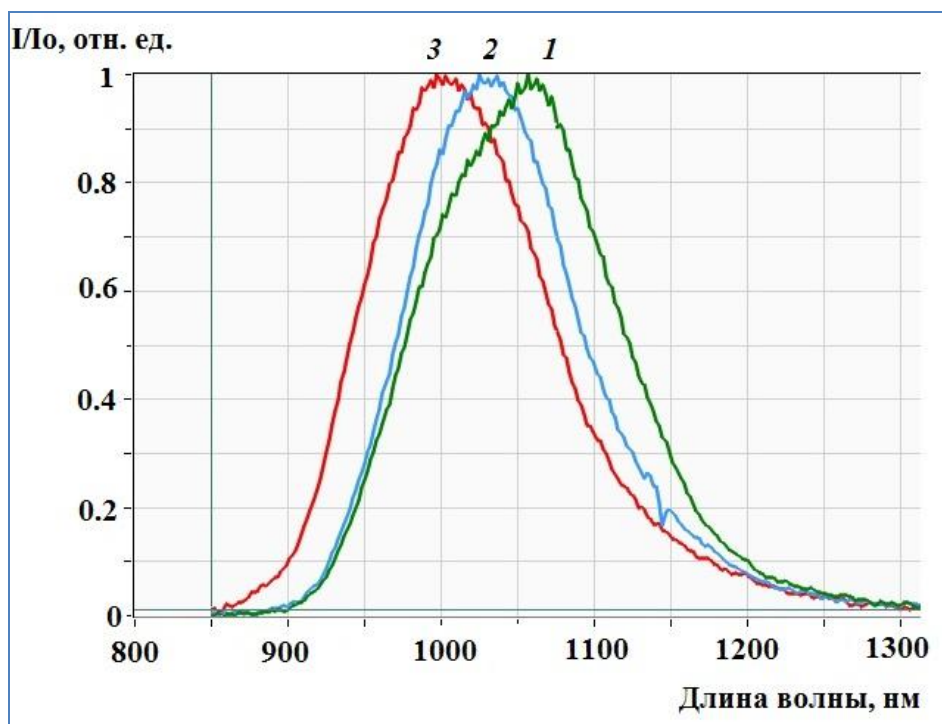


Рис. 5.33. Спектры фотолюминесценции коллоидных квантовых точек PbS, нанесенных из раствора на подложки: 1 – монокристаллический кремний, 2 – пористый кремний сразу после травления, 3 – пористый кремний, окислявшийся на воздухе в течение двух недель

В случае, когда исходный слой пористого кремния подвергся окислению в течение 14 суток, размер пор уменьшается за счет образования оксида. В результате при нанесении и распределении наночастиц по поверхности подложки происходит отбор еще более мелких квантовых точек, и в результате происходит сдвиг в коротковолновую область.

В качестве второго типа матриц использовалась четырехслойная матрица 90% SnO_2 – 10 % SiO_2 , изготовленная методами золь-гель технологии на подложке из кварцевого стекла. Слои наносились центрифугированием на скорости 3000 об/мин в течение 15 секунд. После нанесения каждого слоя производился отжиг при 600 °C в течение пяти минут. Конечная четырехслойная структура отжигалась при той же температуре в течение получаса. На рис. 5.34 приведено АСМ-изображение однослойного образца, полученного при тех же условиях. Как и у пористого кремния, имеются как

относительно крупные поры размеров около 200 нм, так и малые поры в перешейках между ними.

Также был получен образец, у которого производился отжиг только конечной структуры, а отдельные слои после нанесения сушились на воздухе. Такая структура должна представлять собой непористую фазу диоксида олова наподобие стекла.

Исследование спектров люминесценции ККТ сульфида свинца, нанесенных на такие структуры, показало смещение положение максимума длины волны, аналогичное случаю с пористым кремнием (рис. 5.35).

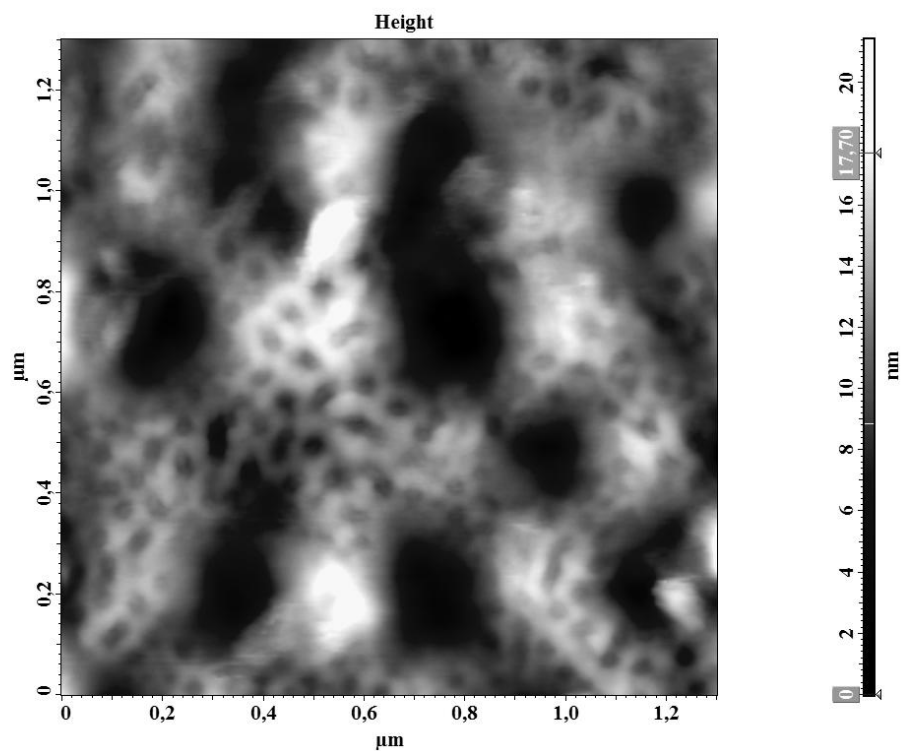


Рис. 5.34. АСМ-изображение однослойной матрицы диоксида олова

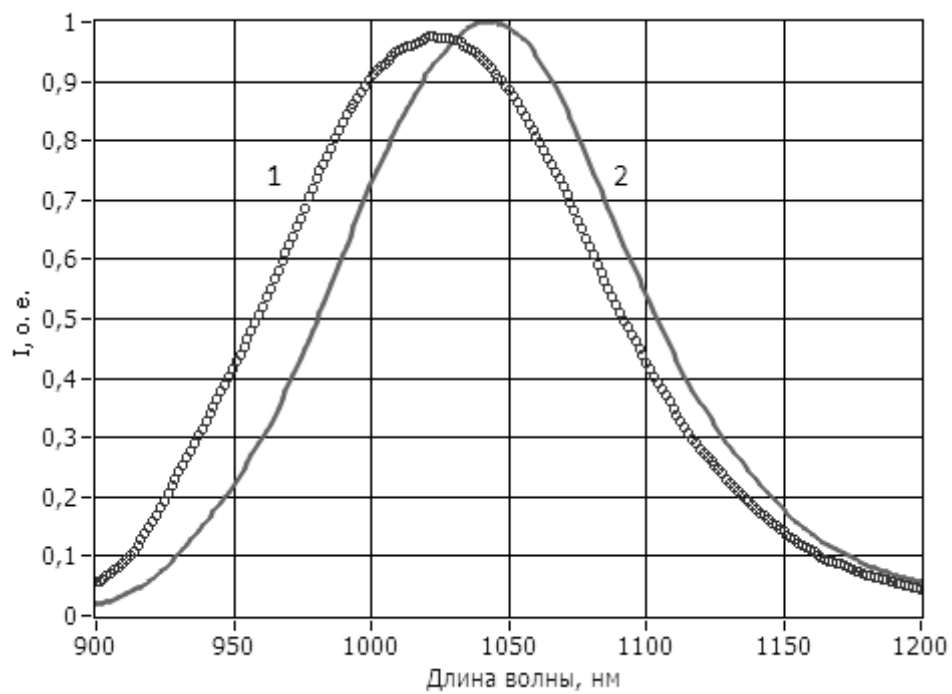


Рис. 5.35. Спектры фотолюминесценции коллоидных квантовых точек раствора 950, нанесенных на подложки диоксида олова: 1 – с отжигом каждого слоя, 2 – без отжига

5.4 Выводы по главе 5

В настоящей главе была принципиально показана возможность получения систем с квантовыми точками сульфида свинца с люминесценцией в диапазоне 0,9 – 1,2 мкм. Для получения образцов были реализованы различные методики синтеза.

Методом химического осаждения из водных растворов получены слои и порошки на основе сульфида свинца, проведена их термическая обработка при различных условиях. Исследована эволюция микроструктуры, фазового состава и свойств материалов на основе сульфида свинца в зависимости от условий их термической обработки. Установлено, что после проведения высокотемпературного отжига происходит укрупнение зерен сульфида свинца с образованием общего оксидного слоя. Выявлено, что увеличение температуры отжига приводит к усилению люминесценции, при этом форма, положение максимума и полуширина спектров фотолюминесценции сохраняется. Это означает, что размер наночастиц сульфида свинца, обуславливающих люминесценцию, в процессе отжига не меняется, что согласуется с изложенными ранее модельными представлениями, согласно которым образование оксидной фазы происходит с внешней стороны окисленного зерна без изменения размеров зерен халькогенидов свинца.

Методом испарения коллоидного раствора реализован синтез наноматериала, содержащего наночастицы из квантовых точек сульфида свинца. Установлено, что данный материал обладает эффективной фотолюминесценцией в ближней ИК области спектра. Проведенное исследование синтезированных массивов квантовых точек сульфида свинца позволило выявить закономерности в самоорганизации частиц при эволюции капли коллоидного раствора на стеклянной подложке в процессе удаления растворителя. На основании исследования спектров люминесценции в ИК области установлена связь между эффективностью люминесценции и процессом их структурной организации.

Важнейшей особенностью реализованных методик является тот факт, что размеры наночастиц сульфида свинца и дисперсия частиц по размерам определяются начальной стадией синтеза и не меняются в процессе обработки. Варьирование технологических условий обработки материала (повышение температуры отжига/ эволюция капли раствора в процессе удаления растворителя) приводит к перестройке микроструктуры и изменению эффективности люминесценции полученных наночастиц, однако не влечет за собой изменение положения максимума спектра фотолюминесценции. Сдвига спектральной характеристики люминесценции можно добиться за счет использования различных подложек и гибридных систем (квантовых точек сульфида свинца в пористых матрицах).

В ходе исследований было обнаружено, что взаимодействия между квантово-размерными элементами наносистемы «пористый кремний – квантовые точки PbS» приводят к смещению спектра фотолюминесценции пористого кремния в более длинноволновую область. Второй частью анализа взаимодействий в наносистеме «квантовые точки – пористая матрица» являлось изменение фотолюминесцентных свойств квантовых точек PbS. Было установлено, что коллоидные квантовые точки сульфида свинца, полученные методом химического осаждения, обладают эффективной люминесценцией со смещенным положением максимума спектра в матрицах на основе пористого кремния и металлооксидных золь-гель структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные в диссертационной работе исследования позволяют сформулировать следующие обобщающие заключения и выводы:

1. Проведен комплексный теоретический термодинамический анализ фазовых равновесий на примере системы Pb-S-O методами диаграмм парциальных давлений и триангуляции. Показано, что совокупность методов геометрической термодинамики позволяет прогнозировать состав формирующихся при термообработке оксидных фаз ($\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, PbO_x), который зависит от отклонения от стехиометрии исходного материала и температуры отжига.

2. Разработана физико-химическая модель, объясняющая изменение состава равновесных фаз при окислении халькогенидов свинца, в том числе эффект возникновения свободного свинца при температурах окислительного отжига более 200 °С.

3. Проведен анализ фазового состава и морфологии поверхности излучающих поликристаллических слоев на основе твердых растворов селенида свинца – селенида кадмия. Установлено, что присутствие йода в атмосфере отжига слоев на основе халькогенидов свинца приводит к существенной перестройке структуры с образованием субмикрозерен внутри оксидной оболочки и усилению фотолюминесценции.

4. Предложена модель, позволяющая объяснить особенности физико-химических процессов, протекающих при отжиге слоев на основе халькогенидов свинца в кислородосодержащей атмосфере с добавлением йода, и заключающаяся в замедлении роста оксидной оболочки и обеспечении проникновения кислорода вглубь всего зерна халькогенида свинца.

5. Разработана модифицированная методика определения состава нанокompозитов на основе твердых растворов PbSe – CdSe с использованием построения модельных рентгеновских дифракционных линий, позволившая

определить закономерности изменения состава нанокompозитов в зависимости от температурно-временных режимов отжига ($T = 200 \dots 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

6. Показано, что экспериментальные данные по исследованию Оже-спектров и спектров люминесценции при вариации условий отжига находятся в рамках предлагаемой модели образования оксидных фаз при отжиге слоев в присутствии и отсутствии йода.

7. Разработаны технологические приемы получения образцов наноструктурированных кристаллических слоев и массивов квантовых точек сульфида свинца, обладающих люминесценцией в диапазоне длин волн $0.9 \dots 1.2 \text{ мкм}$, методом химического осаждения из водных растворов.

8. Проанализированы параметры пористых золь-гель структур и пористого кремния для использования в качестве пористых матриц с капсулированными наночастицами сульфида свинца.

9. Показано, что коллоидные квантовые точки сульфида свинца обладают эффективной люминесценцией в структуре пористого кремния в диапазоне длин волн $0.9 \dots 1.2 \text{ мкм}$. Установлено, что введение квантовых точек и наночастиц сульфида свинца в матрицу пористого кремния приводит к изменению спектров фотолюминесценции, обусловленных как пористым кремнием, так и квантовыми точками сульфида свинца.

Список литературы

1. Абрикосов Ю. Н., Шелимова Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений A^4B^6 . М: «Наука». 1975, 195 с.
2. D. Khokhlov. Lead chalcogenides: physics and applications. CRC Press. 2002, 720 p.
3. Буткевич В. Г., Бочков В. Д., Глобус Е. Р. Фотоприемники и фотоприемные устройства на основе поликристаллических и эпитаксиальных слоев халькогенидов свинца // Прикладная физика. 2001. № 6. С. 66–112
4. С.П. Зимин, Е.С. Горлачев. Наноструктурированные халькогениды свинца. Ярославль: ЯрГУ. 2011, 232 с.
5. Халькогениды и оксиды элементов IV группы. Получение, исследование, применение / О. А. Александрова, А. И. Максимов, В. А. Мошников, Д. Б. Чеснокова / под ред. В. А. Мошникова. СПб.: Технолит, 2008.
6. Горбунов Н.И., Варфоломеев С.П., Дийков Л.К., Медведев Ф.К. Новые оптоэлектронные датчики пламени // Электроника: Наука, технология, бизнес. 2005. № 2. С. 30 – 33.
7. Зломанов В.П. Получение и исследование некоторых физико-химических свойств селенида свинца. Автореферат дис. ... канд. физ.-мат. наук / М, 1962.
8. Андреев С. И., Камчатка М. И. Физико-химический анализ процессов получения фоточувствительных слоев на основе сульфида свинца // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 1994. № 471. С. 55–60.
9. Олеск С. А., Пихтин А. Н., Юнович А. Э. Механизмы излучательной рекомбинации в селениде свинца вблизи комнатной температуры // ФТП. 1990. Т. 24, №5. С. 795–799.
10. Спивак Ю.М. Анализ фотоприемных монокристаллических и поликристаллических слоев на основе халькогенидов свинца методами

атомно-силовой микроскопии. Автореферат дис. ... канд. физ.-мат. наук / СПб, 2008.

11. Мошников В. А., Спивак Ю. М. Атомно-силовая микроскопия для нанотехнологии и диагностики: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2009. 80 с.

12. Интернет ресурс <http://dic.academic.ru/>

13. Рачковская Г.Е., Захаревич Г.Б. Новые композиционные материалы на основе стеклянных матриц, содержащих квазиульмерные частицы сульфида и селенида свинца. Белорусский государственный технологический университет, г. Минск . 2007

14. Равич Ю. Р., Ефимова Б. А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенам свинца PbTe, PbSe, PbS. М: "Наука". 1968.

15. Чеснокова Д. Б., Чинова А. В., Ерофеев Д. В. Моделирование условий дефектообразования в халькогенидах свинца. // С-Пб.: Известия ГЭТУ. 1998. С. 25-38.

16. Johnson, T.H. Lead salt detectors and arrays PbS and PbSe. Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng., 443 (1984), p. 60.

17. Humphrey J.N., Scanlon W.W. Photoconductivity in lead selenide. Experimental//Phys. Rev. V. 105 N. 2 (1957) p. 469-476

18. Гамарц А. Е. Фотолюминесценция в поликристаллических слоях на основе твердых растворов селенида свинца – селенида кадмия: дис. ... канд. физ.-мат. наук / СПбГЭТУ. СПб, 2006.

19. Голубченко Н. В. Влияние примесей на кинетику и механизмы процессов окисления поликристаллических слоев селенида свинца при формировании фоточувствительных структур: дис. ... канд. техн. наук / СПбГЭТУ. СПб, 2004.

20. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Иванов П. Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург.: УрО РАН. 2006. 218 с.

21. Китаев Г. А., Больщикова Т. П., Фофанов Г. М. и др. Термодинамическое обоснование условий осаждения сульфидов металлов тиомочевины из водных растворов // Кинетика и механизм образования твердой фазы. Свердловск: УПИ, 1968. С. 113-126.
22. Китаев Г. А., Марков В. Ф., Маскаева Л. Н. и др. Синтез и исследование пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ различного состава // Неорганические материалы. 1990. Т. 26, № 2. С. 248-250.
23. Маскаева Л. Н., Иванов П. Н., Марков В. Ф. Получение твердых растворов замещения $Cu_{1-x}Pb_xS$ из водных сред // Неорганические материалы. 2002. Т. 38, № 9. С. 1037.
24. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Китаев Г. А. Кинетика химического осаждения PbS в присутствии галогенидов аммония, микроструктура и электрофизические свойства пленок // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73, № 8. С. 1256.
25. Rahnamai H., Gray H. J., Zemel J. N. The PbS-Si heterojunction I: Growth and structure of PbS films on silicon // Thin Solid Films. V. 69, 1980. p. 347-350.
26. Садовников С. И., Нанокристаллический сульфид свинца: синтез, структура и свойства. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / Новосибирск. Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН. 2011.
27. Лукашин А. В., Елисеев А. А., Синтез полупроводниковых наночастиц сульфида свинца и сульфида кадмия. – М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2008. -38 с.
28. X. Ai, L. Guo, Y. Zou, Q. Li, H. Zhu The effect of surface modification on femtosecond optical Kerr effect of PbS nanoparticles // Mater. Lett. 1999. V. 38, p. 131-135.
29. S. Lu, U. Sohling, T. Krajewski Synthesis and characterization of PbS nanoparticles in ethanolic solution stabilized by hydroxypropyl cellulose // Journal of Materials Science Letters. 1998. V. 17, p. 2071-2073.

30. C. Wang, W. Zhang, X. Qian et al. A room temperature chemical route to nanocrystalline PbS semiconductor // Mater. Lett. 1999. V. 40, p. 255-258.
31. N. Parvathy, G. Pajonk et al. Synthesis and study of quantum size effect, XRD and IR spectral properties of PbS nanocrystals doped in SiO₂ xerogel matrix // J. Cryst. Growth. 1997. V. 179, p. 249-257.
32. V. Erokhin, P. Facci et al. Preparation of semiconductor superlattices from LB precursor // Thin Solid Films. 1998 V. 327-329, p. 503-505.
33. Елисеев А. А., Лукашин А. В. Функциональные наноматериалы. Под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2010. - 456 с.
34. Sigmund H., Berchtold K. Electrical and photovoltaic properties of the PbS – Si heterodiodes. // Phys. stat. sd, 1967, V. 20, p. 255-260.
35. А.Н. Вейс, В.И. Ильин, Н.Э. Тропина. Особенности энергетического спектра и свойств поликристаллических пленок $Pb_{1-x}Cd_xSe$, сформированных на подложках из фтористого кальция и стекла // Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2012. № 2. С. 7-17.
36. Голубченко Н.В., Мошников В.А., Чеснокова Д.Б. Влияние примесей на кинетику и механизм термического окисления поликристаллических слоев PbSe // Неорг. материалы, 2006, т.42, N 9, с.1040-1049.
37. Голубченко Н.В., Мошников В.А., Чеснокова Д.Б. Исследование микроструктуры и фазового состава поликристаллических слоев селенида свинца в процессе термического окисления // Физика и химия стекла, 2006, т.32, вып.3, стр.464-478.
38. Гамарц А.Е., Мошников В.А., Чеснокова Д.Б. Фотолюминесценция в поликристаллических слоях $Pb_{1-x}Cd_xSe$, активированных в присутствии паров иода // ФТП, 2006, том 40, вып 6, стр.683-685.
39. Гамарц А.Е., Мошников В.А., Чеснокова Д.Б. Поликристаллические слои $Pb_{1-x}Cd_xSe$ с эффективной фотолюминесценцией. Модель зерна. // Петербургский журнал электроники. 2005. №4. С.83-88.

40. Анисимова Н.П., Глобус Т.Р., Дийков Л.К., Калинин Ю.В., Николаева Т.Г., Олеск А.О. Рекомбинационные процессы в поликристаллических пленках PbSe // ФТП. 1983. Т. №3. С. 534 - 537.
41. Н. Э. Тропина, З. Н. Петровская, И. О. Черноглазова. Влияние диэлектрической фазы на спектр фотолюминесценции фрактально структурированных нанокомпозитных пленок селенида свинца // ФТП. – 2009. – Т.43, вып. 11. – С. 1477–1480.
42. Н. Э. Тропина, А. Н. Тропин. Полупроводниковые источники излучения для инфракрасной области спектра // Компоненты и технологии. 2008. № 11. С. 152-153.
43. Тропина Н.Э. Исследование фотолюминесценции легированных композитных пленок PbSe и твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xSe$. Автореферат дис. ... канд. физ.-мат. наук / СПб, 2013.
44. Alexandrova O. A., Kamchatka M. I., Miropolsky M. S., Passynkov V. V. Diffusion of Native Defects in PbSnTe during Liquid Phase Epitaxy // Phys. Stat. Sol.(a). 1986. № 94. p. 139-143.
45. Александрова О. А., Бондоков Р. Ц., Саунин И. В., Таиров Ю. М. Подвижность носителей заряда в двухслойных структурах PbTe/PbS // ФТП. 1998. Т. 39, № 9. С. 1064-1068.
46. Александрова О. А., Камчатка М. И., Миропольский М. С. Исследование варизонных структур на основе PbSnTe // ФТП. 1985. Т. 19, № 5. С. 825-829.
47. Humphrey J.N., Scanlon W.W. Photoconductivity in lead selenide. Experimental//Phys. Rev. V. 105 N. 2 (1957) p. 469-476
48. Humphrey J.N., Petritz R.L. Photoconductivity of lead selenide: Theory of the Mechanism of sensitization// Phys. Rev. V. 105 N. 6 (1957) p. 1736-1740
49. Torquemada M.C., Rodrigo M.T., Vergara V. Role of halogens in the mechanism of sensitization of uncooled PbSe infrared photodetectors// J. Appl. Phys. V. 93 N.3 2003 p. 1778.

50. Petritz R.L. Theory of an experiment for measuring the mobility and density of carriers in the space-charge region of a semiconductor surface // Phys. Rev., v. 110, 6, 1958, p. 1254-1262.

51. Yoshizumi Yasuoka M. Wada. The effects of selenium on evaporated PbSe films // Japan J. Appl. Phys. V. 13(1974) N9 p. 1463-1464.

52. Bondokov R.Tz., Dimitrov D.Tz., Moshnikov V.A., Panov M.F., Saunin I.V. Photoelectrical properties of polycrystalline layers based on halogen doped PbTe / Abstr. IV Int. Conf. on Material Science and Material Properties for Infrared Optoelectronics, 29 Sept. - 02 Oct. 1998, Kiev, Ukraine, p.73.

53. Быков Т. Т. Влияние адсорбированного кислорода на электрические и фотоэлектрические свойства эпитаксиальных слоев сернистого свинца // сб.статей Новосибирск 1967.

54. Попов В. П., Тихонов П. А., Томаев В. В. Исследование механизмов окисления на поверхности полупроводниковых структур селенида свинца // Физ. и хим. стекла. 2006. Т. 29. № 5. С. 686–694.

55. Томаев В. В., Макаров Л. Л., Тихонов П. А., Соломенников А. А. Кинетика окисления селенида свинца // Физ. и хим. стекла. 2004. Т. 30. № 4. С. 474–486.

56. Томаев В. В., Мирошкин В. П., Гарькин Л. Н. Влияние технологии изготовления двухфазного композита состава $\text{PbSe}+\text{PbSeO}_3$ на его сопротивление // Физ. и хим. стекла. 2006. Т. 32. № 5. С. 789–794.

57. Томаев В. В., Мирошкин В. П., Гарькин Л. Н. Исследование электрических свойств двухфазного композита $\text{PbSe}+\text{PbSeO}_3$ методом импедансной спектроскопии // Физ. и хим. стекла. 2006. Т. 32. № 5. С. 795–801.

58. Томаев В. В., Мирошкин В. П., Гарькин Л. Н., Тихонов П. А. Диэлектрические свойства и фазовый переход в композитном материале $\text{PbSe}-\text{PbSeO}_3$ // Физ. и хим. стекла. 2005. Т. 31. № 6. С. 1117–1127.

59. Томаев В. В., Панов М. Ф. Эллипсометрический контроль параметров пленок селенида свинца при окислении // Физ. и хим. стекла. 2006. Т. 32. № 6. С. 511–515.
60. Томаев В. В., Чернышова И. В., Тихонов П. А. Исследование продуктов окисления селенида свинца методом ИК - спектроскопии // Физ. и хим. стекла. 2006. Т. 36. № 6. С. 883–889.
61. Медведев Ю. В., Берченко Н. Н., Костиков Ю. П. Фазовые равновесия в системах Pb–Sn–Te–O, Pb–Sn–Se–O, Pb–Te–Se–O // Неорг. матер. 1987. Т. 23, № 1. С. 108–111.
62. Мараева Е. В., Мошников В. А., Таиров Ю. М. Модели формирования оксидных слоев в наноструктурированных материалах на основе халькогенидов свинца при обработке в парах кислорода и иода // ФТП. 2013. Т. 47, № 10. С. 1431–1434.
63. Vasiliev R. B., Dorofeev S. G., Dirin D. N., Belov D. A., Kuznetsov T. A. Synthesis and Optical Properties of PbSe and CdSe Colloidal Quantum Dots Capped With Oleic Acid // Mendelev Communications. 2004. № 4. p. 169-171.
64. McDonald S. A., Konstantinos G., Zhang S., Cyr P. W., Klem E. J. D., Levina L., Sargent E. Solution-processed PbS quantum dot infrared photodetectors and photovoltaics // Nature Materials. 2005. v. 4, № 2. p. 138-142.
65. Schaller R. D., Sykora M., Pietryga J. M., Klimov V. I. Seven excitons at a cost of one: redefining the limits for conversion efficiency of photons into charge carriers // Nano letters. 2006. v.6, № 3, p. 424-429.
66. Мусихин С. Ф., Ильин В. И. Методы нанотехнологии в биологии и медицине // Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2008. № 3. С. 183-190.
67. Bakueva L., Gorelikov I., Musikhin S., Zhao X. S., Sargent E. H., Kumacheva E. PbS Quantum Dots with Stable Efficient Luminescence in the Near-IR Spectral Range // Advanced Materials. 2004. v. 16, № 11. p. 926-929.
68. Influence of oxygen treatment on transport properties of PbTe:In polycrystalline films / Z. Dashevsky, E. Shufer, V. Kasiyan et al. // Physica B. Condensed Matter. 2010. V. 405, № 10. P. 2380–2384.

69. Nanocrystalline PbSe Films / Z. Dashevsky, R. Kreizman, E. Shufer et al. // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. 2009. Т. 4, № 3. С. 296–301
70. Kamchatka M. I., Chashchinov Yu. M., Chesnokova D. B. Effect of oxidation conditions on the phase composition, structure and properties of photosensitive lead sulfide layers // *Inorg. mat.* 2001. V. 37, № 9. P. 910–914.
71. Петров А. А. Гетерофазные границы раздела в поликристаллических пленках и структурах на их основе. СПб: СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2008.
72. Андреев С. И., Камчатка М. И., Чащинов Ю. М. Анализ процесса окисления сульфида свинца // *Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ»*. 1996. № 495. С. 89–93.
73. Зломанов В. П. , Тананаева О. И., Новоселова А. В. Изучение взаимодействия селенида свинца с кислородом // *Журн. неорган. химии*. 1961. Т. 6, № 12. С. 2753–2757.
74. Пашинкин А. С., Спивак М. М, Малкова А. С. Применение диаграмм парциальных давлений в металлургии. М.: Металлургия, 1987.
75. Луцкая О. Ф., Чеснокова Д. Б., Максимов А. И. Химические и фазовые равновесия в технологии материалов электронной техники: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2005.
76. Александрова О. А., Мошников В. А. Физика и химия материалов оптоэлектроники и нанoeлектроники: Практикум. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2007.
77. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справ. издание в 4-х томах / Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев и др. М.: Наука, 1978.
78. Пономарева А. М., Равдель А. А. Краткий справочник физико-химических величин. СПб.: Специальная литература, 1998.
79. Chesnokova D. B., Moshnikov V. A., Gamarts A. E., Maraeva E. V., Aleksandrova O. A., Kuznetsov V. V. Structural characteristics and

photoluminescence of nanostructured $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ ($x = 0 - 0.20$) layers // Journal of Non-Crystalline Solids. 2010. V. 356. P. 2010-2014.

80. Мошников В. А., Гамарц А. Е., Чеснокова Д. Б., Мараева Е. В. Получение и свойства наноструктурированных слоев на основе твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ ($x = 0-0.20$) // Неорганические материалы. 2011. Т. 47, Вып. 1. С. 18-22.

81. Мараева Е. В., Чеснокова Д. Б., Мошников В. А., Гамарц А. Е. Исследование состава слоев на основе твердых растворов селенида свинца – селенида кадмия методом моделирования рентгеновских дифракционных линий // Известия СПбГЭТУ "ЛЭТИ". 2011. Вып. 3. С. 15-24.

82. Maraeva E. V., Chesnokova J. B., Moshnikov V. A. X-ray diffraction analyses as a control method for the formation of photoluminescence nano-structured layers // Annual proceedings the Technical University of Varna. 2010. P. 131-133.

83. Палатник Л. С., Сорокин В. К. Материаловедение в микроэлектронике. М.: Энергия, 1977.

84. Шелимова Л. Е., Томашик В. Н., Грыцив В. И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении. Справ. М.: Наука, 1991.

85. Ролстен Р. Ф. Иодидные металлы и иодиды металлов. М.: Металлургия, 1968.

86. Спивак Ю. М., Мошников В. А. Особенности строения фоточувствительных поликристаллических слоев сетчатого типа на основе PbCdSe // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010. № 1. С. 97–102.

87. Спивак Ю. М., Мараева Е. В., Мошников В. А. Анализ особенностей наноструктурирования селенида свинца оксидными фазами // Материалы XII Международной конференции «Диэлектрики–2011». Т. 2. / СПб: Издательство РГПУ им. А.И. Герцена. 2011. С. 47–49.

88. Алёшин, А. Н. Фотоэлектрические свойства сульфида свинца с различным потенциальным рельефом зон: Автореферат диссертации на

соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Одесса. 2000. 18 с.

89. Непомнящий С. В., Пашкевич А. В., Шелехин Ю. Л., Дийков Л. К. Фотолюминесценция поликристаллических пленок $Pb_{1-x}Cd_xSe$ // Физика и техника полупроводников. 1984. Т. 18, № 12. С. 2233-2235.

90. Бетехтин А. Г. Курс минералогии. Учебное пособие. М.: КДУ. 2007. 721 с.

91. Тарасов С. А., Грачева И. Е., Гареев К. Г., Гордюшенков О. Е., Ламкин И. А., Менькович Е. А., Мошников В. А., Преснякова А. В. Атомно-силовая микроскопия и фотолюминесцентный анализ пористых материалов на основе оксидов металлов // Известия вузов. Электроника. 2012. № 2 (94). С. 21-26.

92. Довженко Д. С., Мартынов И. Л., Еремин И. С., Чистяков А. А. Исследование фотолюминесценции квантовых точек $CdSe/ZnS$, внедренных в микрорезонатор из пористого кремния. III Всероссийская конференция по фотонике и информационной оптике: сборник научных трудов. М.: НИЯУ МИФИ. 2014. С. 99-100.

93. Elena V. Ushakova, Aleksandr P. Litvin, Peter S. Parfenov, Anatoly V. Fedorov, Sergei A. Cherevko, Alexander V. Baranov. Porous Silicon Biosensors Using Quantum Dot Signal Amplifiers // Nanoscale Imaging, Sensing, and Actuation for Biomedical Applications X, edited by Alexander N. Cartwright, Dan V. Nicolau, Proc. of SPIE. 2014. Vol. 8594.

94. Дроздов К. А., Кочнев В. И., Добровольский А. А., Васильев Р. Б., Бабынина А. В., Румянцева М. Н., Гаськов А. М., Рябова Л. И., Хохлов Д. Р. Фотопроводимость композитных структур на основе пористого SnO_2 , сенсibilизированного нанокристаллами $CdSe$ // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47, № 3, с 360-363.

95. Huan Liu, Min Li, Oleksandr Voznyy, Long Hu, Qiuyun Fu, Dongxiang Zhou, Zhe Xia, Edward H. Sargent, and Jiang Tang. Physically flexible, rapid-

response gas sensor based on colloidal quantum dot solids // *Advanced Materials*, 2014, Vol. 26. P. 359-500.

96. Леньшин А. С., Кашкаров В. М., Спивак Ю. М., Мошников В. А. Исследование электронного строения и фазового состава пористого кремния // *Физика и химия стекла*. 2012. Т. 38, № 3, С. 383-392;

97. Moshnikov V. A., Gracheva I. E., Lenshin A. S., Spivak Yu. M., Anchkov M. G., Kuznetsov V. V., Olchowik J. M. Porous silicon with embedded metal oxides for gas sensing applications // *Journal of Non-Crystalline Solids* № 358 (2012) С. 590-595.

98. Леньшин А. С., Кашкаров В. М., Турищев С. Ю., Смирнов М. С., Домашевская Э. П. Влияние естественного строения на фотолюминесценцию пористого кремния // *Журнал технической физики*. 2012. Т. 82, № 2. С. 150-152.

99. Леньшин А. С., Середин П. В., Минаков Д. А., Кашкаров В. М., Агапов Б. Л., Домашевская Э. П., Кононова И. Е., Мошников В. А., Теребова Н. С., Шабанова И. Н. Особенности формирования золь–гель методом композитов 3d-металл/пористый кремний и их оптические свойства // *Физика и техника полупроводников*. 2014. Т. 48, № 4, С. 570-574.

100. Соцкая Н. В., Долгих О. В., Кашкаров В. М., Леньшин А. С., Котлярова Е. А., Макаров С. В. Физико-химические свойства поверхностей, модифицированных наночастицами металлов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2009. Т. 9, № 5, С. 6430-6520.

101. Максимов А. И., Мошников В. А., Таиров Ю. М., Шилова О. А. Основы золь-гель технологии нанокompозитов. 2-е издание. СПб.: Элмор. 2008. 225 с.

102. Ильин А. С., Максимов А. И., Мошников В. А., Ярославцев Н. П. Внутреннее трение в полупроводниковых тонких пленках, полученных методом золь-гель технологии // *ФТП*. 2005. Т.39. № 3. С. 300-304.

103. Moshnikov V. A., Gracheva I. E., Kuznezov V. V., Maximov A. I., Karpova S. S., Ponomareva A. A. Hierarchical nanostructured semiconductor

porous materials for gas sensors // Journal of Non-Crystalline Solids. 2010. Т. 356, № 37-40. С. 2020-2025.

104. Грачева И. Е., Максимов А. И., Мошников В. А. Анализ особенностей строения фрактальных нанокомпозитов на основе диоксида олова методами атомно-силовой микроскопии и рентгеновского фазового анализа // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2009. № 10. С. 16-23.

105. Левицкий В. С., Леньшин А. С., Максимов А. И., Мараева Е. В., Мошников В. А. Особенности формирования металлооксидных пористых структур в золь-гель системах $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$ и $\text{SiO}_2 - \text{CoO}$ // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 5. С. 725-733.

106. Bakueva L., Musikhin S., Hines M. A., Chang T.-W. F., Tzolov M., Scholes G. D., Sargent E. H. Size-tunable infrared 1000–1600 nm electroluminescence from PbS quantum-dot nanocrystals in a semiconducting polymer // Applied physics letters. V. 82. P. 2895-2897.

107. Bakueva L., Konstantatos G., Levina L., Musikhin S., Sargent E. H. Luminescence from processible quantum dot-polymer light emitters 1100-1600 nm: Tailoring spectral width and shape // Applied physics letters. 2004. V. 84. P. 3459-3461.

108. Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский государственный университет им. А.М. Горького». Оценка параметров пористой структуры сорбентов сорбционным методом. Лабораторная работа. Екатеринбург. 2007. 14 с

109. Леньшин А. С., Мараева Е. В. Исследование удельной поверхности перспективных пористых материалов и наноструктур методом тепловой десорбции азота // Изв. СПбГЭТУ "ЛЭТИ". 2011. № 6. С. 9-16.

110. Леньшин А. С., Кашкаров В. М., Голощапов Д. Л., Середин П. В., Полуместная К. А., Мараева Е. В., Солдатенко С. А., Юраков Ю. А., Домашевская Э. П. Состав и реакционная способность нанопорошков пористого кремния // Неорганические материалы. 2012. Т. 48, № 10. С. 1091-1096.

111. Осминкина Л. А., Курепина Е. В., Павликов А. В. и др. Взаимодействие инфракрасного излучения со свободными носителями заряда в мезопористом кремнии // ФТП. 2004. Т 38. №5. С. 603-609.
112. Кашкаров В. М., Леньшин А. С., Попов А. Е. и др. Состав и строение слоев нанопористого кремния с гальванически осажденным Fe и Co // Изв. РАН. Сер физ. 2008. Т. 72 № 4 С. 484-490.
113. Удалов Ю. П., Германский А. М., Жабрев В. А., и др. Технология неорганических порошковых материалов и покрытий функционального назначения. СПб.: Янус, 2001. 428 с.
114. Мошников В. А., Шилова О. А. Золь-гель-нанотехнология // В кн. Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы / Под ред. В. В. Лучинина, Ю. М. Таирова. М.: Физматлит, 2006. С. 205-249.
115. Cantalini C., Post M., Buso D., Guglielmi M., Martucci A. Gas sensing properties of nanocrystalline NiO and Co₃O₄ in porous silica sol-gel films // Sensors and Actuators. 2005. V 108. P 184-192.
116. Pavelko R. G., Vasiliev A. A., Llobet E., Vilanova X., Barrabes N., Medina F., Sevastyanov V. G. Comparative study of nanocrystalline SnO₂ materials for gas sensor application: thermal stability and catalytic activity // Sensors and Actuators. 2009. V 137. P 637-643.
117. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.
118. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 310 с.
119. Шабанова Н. А., Саркисов П. Д. Основы золь-гель-технологии нанодисперсного кремнезема. М.: ИКЦ "Академкнига", 2004. 208 с.
120. Рамбиди Н. Г. Структура полимеров – от молекул до наноансамблей. Долгопрудный: Издательский. Дом «Интеллект», 2009. 264 с.
121. Максимов А. И., Мошников В. А., Кощеев С. В. и др. Исследование структуры поверхности газочувствительных слоев SnO₂, полученных методом золь-гель технологии // Вестник Новгородского государственного. университета. 2003. № 23. С. 10-13.