

05:07

## Формирование люминесцирующих кристаллитов в результате распада пересыщенного твердого раствора PbS—CdS

© И.В. Маляр, М.Д. Матасов, С.В. Стецюра

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского  
E-mail: stetsyurasv@mail.ru

Поступило в Редакцию 15 февраля 2012 г.

Показана возможность создания наноразмерных кристаллитов CdS на поверхности узкозонных включений при определенных температурных режимах отжига гетерофазного материала на основе широкозонного материала CdS с узкозонными включениями  $Pb_xCd_{1-x}S$  ( $x$  не менее 0.94). Выявлено изменение люминесцентных свойств материала в видимой области спектра, показано изменение в распределении люминесцирующих участков на картах катодолюминесценции. Процессы, приводящие к подобным изменениям в фазовом составе, описаны с использованием данных оже-спектроскопии.

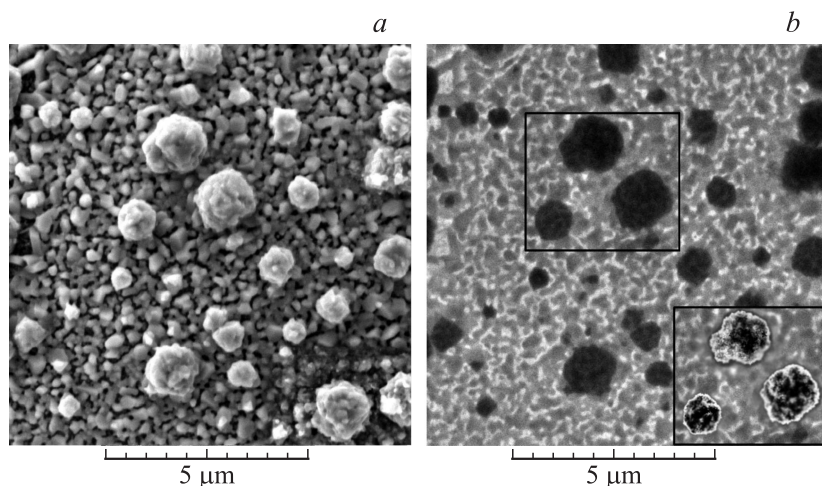
Как известно, физико-химические свойства полупроводниковых нанокристаллов (НК) существенно зависят от размера частиц и отличаются от таковых для макроскристаллического вещества. Следовательно, изменяя размеры НК, можно управлять оптическими, электрическими и структурными свойствами приборов на их основе, в частности сенсоров [1]. Особенно сильное изменение свойств наблюдается в случае, когда размер НК меньше или сравним с диаметром основного экситона. В CdS радиус экситонов достаточно большой ( $a_{ex} = 30 \text{ \AA}$ ), что позволяет наблюдать квантовые свойства для крупных НК. Фотоэлектрические и люминесцентные свойства НК CdS широко исследуются [2], так как в видимом диапазоне длин волн это один из наиболее эффективных материалов. Обычно НК на основе CdS получают различными химическими методами (диспергирование, золь-гель метод, термический синтез и др.), а потом внедряют в матрицу для их стабилизации. Имеется ряд методов, позволяющих получать наночастицы и матрицу в одном технологическом цикле [3]. Как правило, матрицы являются инерт-

ными и, кроме стабилизирующих, не обладают другими полезными свойствами. В данной работе наряду с наночастицами, обладающими люминесцентными свойствами, предлагается создавать фотоактивную матрицу с микроразмерными узкозонными включениями на основе PbS, дополнительно выполняющими роль геттеров дефектов [4]. Для этого мы исследовали ограниченные твердые растворы CdS–PbS с преобладанием в исходной шихте широкозонного CdS.

Целью работы явилось описание особенностей кластерообразования в системе CdS–PbS и анализ процессов образования нанокластеров, люминесцирующих в оптическом диапазоне, при стандартной технологической процедуре сенсibiliзирующего отжига.

Для исследования были получены термическим испарением две партии поликристаллических фоточувствительных образцов типа CdS–PbS, отожженных при температурах  $540 \pm 5$  и  $560 \pm 5^\circ\text{C}$ . Исходная шихта содержала по массе 90% CdS, 10% PbS и  $\text{CuCl}_2$  в качестве активатора. Как отмечалось в [5], во время отжига в силу низкой взаимной растворимости компонентов активировался процесс „распада“ раствора с образованием 2 типов кристаллитов: с преимущественным содержанием CdS ( $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ ) или PbS ( $\text{Pb}_y\text{Cd}_{1-y}\text{S}$ ). Кроме того, становилась существенной реакция замещения атомов серы атомами кислорода в фазе  $\text{Pb}_y\text{Cd}_{1-y}\text{S}$  с образованием оксида свинца [6].

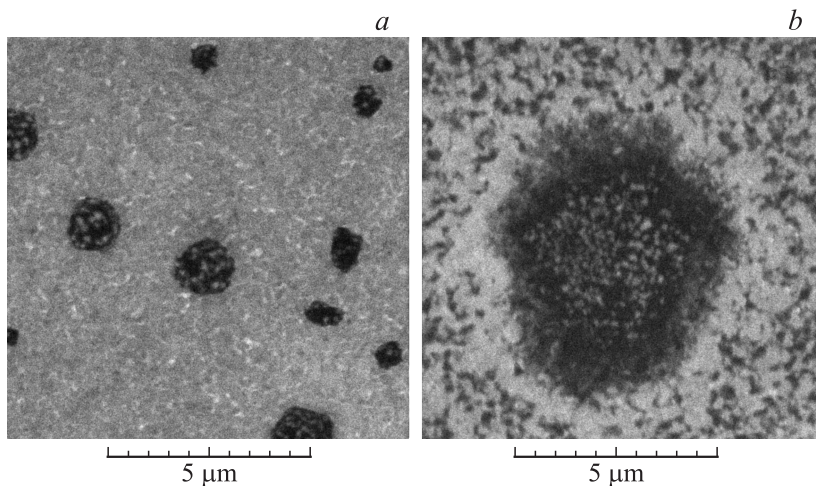
Так как объектом исследования являются тонкие пленки толщиной до  $1 \mu\text{m}$ , то определяющую роль для них играет поверхность, которая определяет химические и частично физические свойства материалов. Поэтому для изучения процессов формирования кристаллитов была выбрана сканирующая электронная микроскопия (сканирующий электронный микроскоп Mira\LMU от Tescan, Чехия), позволяющая определить морфологию, фазы и их распределение на поверхности. Наряду с детектором вторичных электронов был использован панхроматический детектор катодолюминесценции (КЛ), регистрирующий излучение с длинами волн 350–650 nm, что позволило разделить узкозонную фазу  $\text{Pb}_y\text{Cd}_{1-y}\text{S}$  и широкозонную  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ , обладающую выраженными люминесцентными свойствами в этом диапазоне. Изменением значения ускоряющего напряжения КЛ возбуждалась с различной глубины. Были использованы два значения напряжения: 4.2 и 10 kV, что, согласно [7], будет соответствовать глубине проникновения электронов 0.19 и  $0.80 \mu\text{m}$  соответственно. Таким образом, КЛ регистрировали как с приповерхностного слоя, так и со всей глубины пленки.



**Рис. 1.** Изображения поверхности образца, отожженного при  $540 \pm 5^\circ\text{C}$ , полученные в детекторах: *a* — вторичных электронов, *b* — катодолуминесценции (вставка выполнена с повышенным контрастом, позволяющим выявить малые люминесцирующие нанокристаллиты).

Изучение состава поверхности образцов было проведено на оже-спектрометре PHI AUGER 4300 от Perkin-Elmer, США. Оже-спектры позволили определить состав поверхностного слоя толщиной менее 2 nm. Сравнение изображений поверхности образцов, полученных с помощью различных детекторов электронного микроскопа Mira\LMU и оже-спектров, позволило достаточно точно идентифицировать фазы на поверхности.

На рис. 1 представлены изображения поверхности образца, отожженного при  $540^\circ\text{C}$ , полученные с помощью детекторов вторичных электронов (рис. 1, *a*) и детектора КЛ (рис. 1, *b*). Ускоряющее напряжение при этом было 10 kV. На рис. 2 представлены изображения поверхности образцов, отожженных при 540 и  $560^\circ\text{C}$  соответственно, полученные в детекторе КЛ. Ускоряющее напряжение при этом составило 4.2 kV. Для всех изображений проведена стандартная процедура обработки („автоконтраст“). Из рисунков видно, что поверхность образцов после отжига является существенно неоднородной (гетерофазной). Как отмечалось нами в [6], на поверхности отожженных при данных



**Рис. 2.** Изображения поверхности в детекторе КЛ образцов, отожженных при: *a* —  $540 \pm 5^\circ\text{C}$  и *b* —  $560 \pm 5^\circ\text{C}$ .

температурах образцов можно выделить три вида участков: основную поликристаллическую пленку  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ , сферические включения из поликристаллов  $\text{Pb}_y\text{Cd}_{1-y}\text{S}$  и аморфные скопления свинца вокруг них.

На поверхности включений  $\text{Pb}_y\text{Cd}_{1-y}\text{S}$  при низком ускоряющем напряжении (рис. 2) хорошо видны люминесцирующие НК, причем размеры и НК, и сферических включений  $\text{Pb}_y\text{Cd}_{1-y}\text{S}$  для температуры  $560^\circ\text{C}$  (рис. 2, *b*) больше, чем для  $540^\circ\text{C}$  (рис. 2, *a*), — размер НК возрастает с 40 до 80 nm, сферических включений — более чем в 2 раза. На изображении, полученном при высоком ускоряющем напряжении (рис. 1, *b*), также можно увидеть люминесцирующие НК, но они менее выражены и различимы лишь при значительном повышении контраста (выделенная вставка), что может быть связано с усилением сигнала КЛ из глубины основной поликристаллической части пленки. Сопоставив диапазон чувствительности детектора КЛ и химический состав исходных компонентов исследуемых образцов, люминесцирующие НК можно идентифицировать как фазу твердого раствора  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ , которая образовалась в результате распада пересыщенного твердого раствора  $\text{Pb}_y\text{Cd}_{1-y}\text{S}$  при охлаждении до комнатной температуры. Экспериментально установленное содержание CdS в решетке PbS при

Состав различных участков поверхности гетерофазных образцов CdS–PbS по результатам анализа оже-спектров

Область поверхности	Температура отжига, °С	Концентрация химических элементов на поверхности, mol.%			
		Pb	S	Cd	O
Любая область поверхности	Неотожженная	18.12	52.05	29.83	0
Крупнокристаллическая матрица	540	71.84	0	3.38	24.78
	560	70.91	0	3.25	25.84
Сферические мелкокристаллические скопления	540	54.35	10.01	9.17	26.47
	560	45.18	7.56	22.00	25.26

550°С не превышает 4 at [8]. С повышением температуры растворимость возрастает до 17.5 at.% при 760°С, но отмечается, что кубическая решетка PbS сохраняется до включения в ее состав не более 6 at.% CdS. При низких температурах (менее 100°С) растворимость CdS в PbS составляет пренебрежимо малую величину — 0.0625–0.009 at.% [9,10].

Генерационно-рекомбинационные процессы в материалах типа CdS–PbS под действием излучений и ускоренных электронов описаны в [4,11,12], где показано, что наряду с фотопроводимостью и люминесценцией в фазе CdS имеется поток неравновесных носителей заряда (ННЗ) из широкозонной фазы  $Cd_xPb_{1-x}S$  в узкозонную  $Pb_yCd_{1-y}S$ . Аналогичные процессы протекают и на границе субмикронных кристаллитов на основе CdS. Но уменьшение времени жизни ННЗ в субмикронных образованиях CdS обусловлено влиянием поверхности, а также значительным уровнем возбуждения, приводящего к излучательной рекомбинации в  $Cd_xPb_{1-x}S$ . Также фактором, снижающим эффективность рекомбинационного потока ННЗ в фазу  $Pb_yCd_{1-y}S$ , является слой оксида свинца, возникающий на границе фазы  $Pb_yCd_{1-y}S$  при термической обработке на воздухе.

Это предположение согласуется с данными оже-спектров (см. таблицу), из которых видно, что в результате отжига происходит существенное изменение химического состава поверхности, на которой образуется нанометровый слой оксида свинца, практически полностью экранирующий основную матрицу  $Cd_xPb_{1-x}S$ . Результаты показывают, что с ростом температуры отжига доля CD на поверхности основной

поликристаллической части пленки практически не изменяется. В то же время доля Cd существенно увеличивается с ростом температуры на поверхности сферических скоплений  $Pb_yCd_{1-y}S$ . Таким образом, можно заключить, что:

— под приповерхностным плохо люминесцирующим слоем оксидов свинца на основной части пленки располагаются в большей степени поликристаллы широкозонного твердого раствора  $Cd_xPb_{1-x}S$  с преобладанием компоненты CdS;

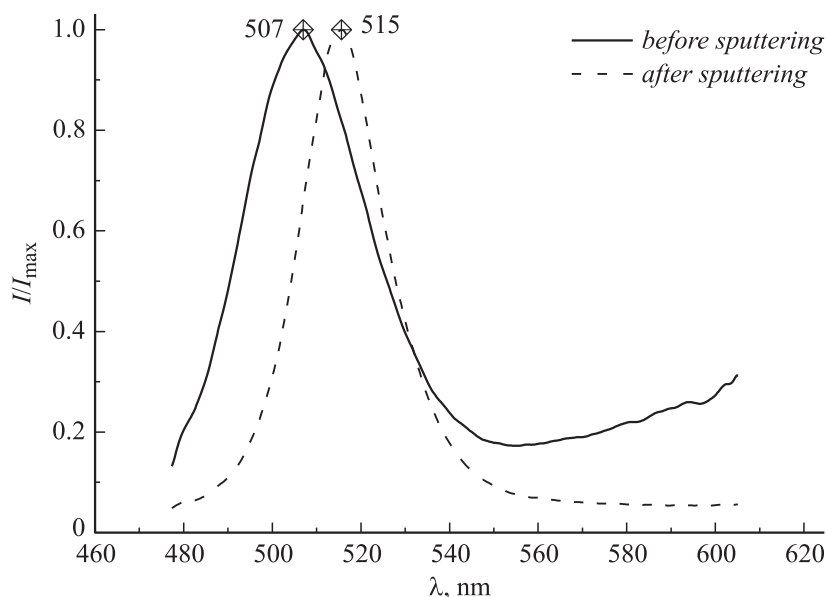
— при охлаждении в результате распада пересыщенного узкозонного твердого раствора  $Pb_yCd_{1-y}S$  (сферические поликристаллические образования на рис. 1 и 2) на его поверхности образуются НК  $Cd_xPb_{1-x}S$ ;

— вокруг сферических образований образуются скопления аморфного оксида свинца, которые не люминесцируют, а выделения фазы  $Cd_xPb_{1-x}S$  на их поверхности отсутствуют.

Такое поведение можно объяснить соотношением исходных компонент CdS и PbS и процессами при отжиге. Во время отжига Pb диффундирует к поверхности, образуя скопления фазы  $Pb_yCd_{1-y}S$  на крупных дефектах поверхности либо оксидированный слой на основной поликристаллической части, где рост фазы  $Pb_yCd_{1-y}S$  происходит неэффективно. Поэтому при охлаждении образца после отжига распада пересыщенного твердого раствора PbS–CdS с выделением НК  $Cd_xPb_{1-x}S$  происходит именно на сферических скоплениях, где концентрация  $Pb_yCd_{1-y}S$  значительно выше. Кроме того, сферические скопления обладают повышенной дефектностью и потенциалом по сравнению с основной поверхностью пленки  $Cd_xPb_{1-x}S$ , что также способствует росту кристаллов новой фазы.

Для образцов, отожженных при  $560 \pm 5^\circ C$  (рис. 2, *b*), следует отметить аморфные скопления оксидов по границам сферических образований, так как их доля велика. В фазе оксидов свинца не происходит распада с образованием люминесцирующих кристаллов, так как в этой фазе большое количество дефектов, которые, с одной стороны, не позволяют ей люминесцировать при облучении электронами (рис. 2, *b*), с другой стороны, позволяют находиться в метастабильном состоянии, не претерпевая распада.

Для изучения спектрального состава люминесценции была использована установка NTGRA Spectra (NT-MDT, Россия), позволяющая измерять фотолюминесценцию (ФЛ) в диапазоне 400–800 nm при накачке



**Рис. 3.** Спектры фотолюминесценции образца CdS–PbS, отожженного при  $560 \pm 5^\circ\text{C}$  до и после травления ионами аргона на глубину 100 nm.

лазером мощностью 20 mW с длиной волны 473 nm. Кроме того, была использована встроенная в РНИ AUGER 4300 ионная пушка для проведения травления ионами Ag с целью выявления влияния поверхностного слоя гетерофазного материала CdS–PbS на люминесцентные свойства в целом. Поскольку слой оксида покрывает поверхность и экранирует люминесценцию основной матрицы CdS, но не нанокристаллов CdS, сформировавшихся на поверхности фаз PbS, то спектр ФЛ до травления определяется в основном нанокластерами и поверхностным дефектным слоем пленки. Спектр ФЛ после травления — это люминесценция образца, с которого удалены поврежденный и окисленный слой, а также преципитаты PbS с нанокристаллами CdS.

На рис. 3 представлены характерные приведенные к максимальному значению спектры ФЛ для образца, отожженного при  $560 \pm 5^\circ\text{C}$ , до и после травления. Если до травления пик спектра широкий и максимум располагался на 507 nm, что соответствует 2.45 eV, то после травления

(т.е. при углублении в образец на 100 nm) максимум становился уже и располагался на 515 nm, что соответствует 2.41 eV. Такое различие формы и расположения спектров ФЛ объясняется большим количеством различных фаз  $Cd_xPb_{1-x}S$  и  $Pb_yCd_{1-y}S$  на поверхности. Основное же различие в распределении центров люминесценции по глубине пленки, подвергнутой термическому отжигу, заключается в концентрации у поверхности атомов кислорода и появлении дефектов, связанных с процессами преципитации PbS, что приводит к росту интенсивности ФЛ в длинноволновой области спектра, соответствующего поверхности. В объеме же преимущественно располагается одна фаза —  $Cd_xPb_{1-x}S$  [6]. Согласно [13], наличие коротковолнового сдвига максимума ФЛ на поверхности свидетельствует об образовании НК. Некоторое смещение максимума ФЛ по сравнению со спектром квантовых точек CdS можно объяснить трансформацией морфологии НК и растворением в них свинца [14].

Таким образом, в статье показана возможность получения нанокластеров CdS с размерами кристаллитов в диапазоне 40–80 nm, содержащих незначительное количество PbS, в результате высокотемпературного отжига и последующего охлаждения, приводящего к распаду пересыщенного твердого раствора  $Pb_xCd_{1-x}S$  ( $x \geq 0.94$ ). Поскольку данный процесс является вторичным, то НК образуются в локализованных областях, соответствующих кластерам  $Pb_xCd_{1-x}S$ , образовавшимся в результате первичной кристаллизации и распада материала CdS–PbS. При этом матрицей для этих кластеров служит поликристаллическая пленка  $Cd_yPb_{1-y}S$  ( $y \geq 0.99$ ) с размером зерна при используемых температурах 1–2  $\mu m$ . Образующиеся гетеропереходы между фазами обеспечивают сток дефектов и электронных возбуждений в узкозонные области, что приводит к новым функциональным возможностям материала и улучшает его характеристики.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-08-00529-а).

## Список литературы

- [1] Борковская Л.В., Корсунская Н.Е., Крыштаб Т.Г. и др. // ФТП. 2009. Т. 43. В. 6. С. 804.
- [2] Багаев Е.А., Журавлев К.С., Свешникова Л.Л. и др. // ФТП. 2003. Т. 37. В. 11. С. 1358.



- [3] Гуревич С.А., Екимов А.И., Кудрявцев И.А. и др. // ФТП. 1994. Т. 28. В. 5. С. 830.
- [4] Роках А.Г., Стецюра С.В., Сердобинцев А.А. // Известия Саратовского университета. Новая серия. Сер. Физика. 2005. Т. 5. № 1. С. 92.
- [5] Стецюра С.В., Маляр И.В. и др. // ФТП. 2009. Т. 43. В. 8. С. 1102.
- [6] Маляр И.В., Стецюра С.В. // ФТП. 2011. Т. 45. В. 7. С. 916.
- [7] Капуа К., Окаута С. // J. Phys. D. 1972. V. 5. N 1. P. 43.
- [8] Китаев Г.А., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. // Неорганические материалы. 1990. Т. 26. В. 2. С. 248.
- [9] Томашик В.Н., Грицив В.И. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений АІВVI: Справочник. Киев: Наук. думка, 1982. 168 с.
- [10] Behke P.M., Barton P.V. // Amer. Mineralogist. 1971. V. 56. P. 2034.
- [11] Роках А.Г., Трофимова Н.Б. // ЖТФ. 2001. Т. 71. В. 7. С. 140.
- [12] Роках А.Г., Матасов М.Д. // ФТП. 2010. Т. 44. В. 1. С. 101.
- [13] Бондарь Н.В., Бродин М.С., Телбиз Г.М. // ФТП. 2006. Т. 40. В. 8. С. 948.
- [14] Морозова Н.К., Данилевич Н.Д. // ФТП. 2010. Т. 44. В. 4. С. 458.