

Влияние диэлектрической фазы на спектр фотолюминесценции фрактально структурированных нанокompозитных пленок селенида свинца

© Н.Э. Тропина[¶], З.Н. Петровская, И.О. Черноглазова

Научно-исследовательский институт „Гириконд“,
194223 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 15 апреля 2009 г. Принята к печати 23 апреля 2009 г.)

Рассмотрены факторы, влияющие на поведение спектров спонтанной фотолюминесценции фрактально структурированных нанокompозитных пленок селенида свинца, сформированных на стеклянных подложках с различным температурным коэффициентом линейного расширения. Показано, что положение максимума излучения существенно зависит от деформационного влияния стекловидной диэлектрической фазы на нанокластеры селенида свинца.

PACS: 78.30.Fs, 78.55.Et, 61.43.Nv, 62.23.Pq, 81.16.-c

1. Введение

Для решения задач абсорбционного анализа газовых и жидких сред наибольший практический интерес представляет создание аналитической аппаратуры на основе спектрально согласованных пар излучатель—фотоприемник, работающих в диапазоне спектра 3–5 мкм [1]. В этой области длин волн находятся полосы поглощения горючих углеводородов, монооксида и двуоксида углерода.

Ранее [2] в качестве фотоприемной части оптической пары была рассмотрена конструкция иммерсионного малоразмерного фотогальванического приемника инфракрасного (ИК) излучения на основе селенида свинца. В статье [3] было предложено описание конструкции излучающей части оптопары, а также ее технические характеристики. Данная работа посвящена детальному изучению факторов, влияющих на спектр спонтанной фотолюминесценции (ФЛ), как одного из основных оптических параметров излучателя оптопары.

2. Описание объекта исследования

В качестве исходного полупроводникового объекта, используемого в дальнейшем при изготовлении фотолюминесцентных излучателей, входящих в состав оптопар, применены тонкослойные нанокompозитные структуры, в которых основным рабочим материалом является селенид свинца. Представление о структуре дает фотография (рис. 1), выполненная на растровом электронном микроскопе (РЭМ) с увеличением 10 000. Часть исследуемого образца обрабатывалась селективным травителем, позволившем выявить особенности топологии слоя, а фазовый состав и структурное состояние определялись рентгеновскими методами. Этими исследованиями установлено, что анализируемые структуры

представляют собой нанокompозиты, основным функциональным элементом которых является каркас из селенида свинца, утопленный в неструктурированной стекловидной диэлектрической фазе. Исходный состав этой фазы составляет переохлажденная эвтектическая компонента, возникшая при физическом взаимодействии селенида свинца и его окисла — PbSeO_3 . В состав стекловидной фазы входят также некоторые компоненты из материала подложки, такие как Na_2O , CaO . Анализ топологии исследуемой нанокompозитной структуры с использованием приведенной микрофотографии свидетельствует о том, что проводящий каркас из селенида свинца в этой структуре представляет собой совершенный перколяционный массив, состоящий из самоподобных малоразмерных кластеров, образующим элементом которых являются частицы в виде модифицированных многогранников с линейными размерами 0.5–1 мкм. По предварительной оценке значение фрактальной размерности структуры находится в интер-

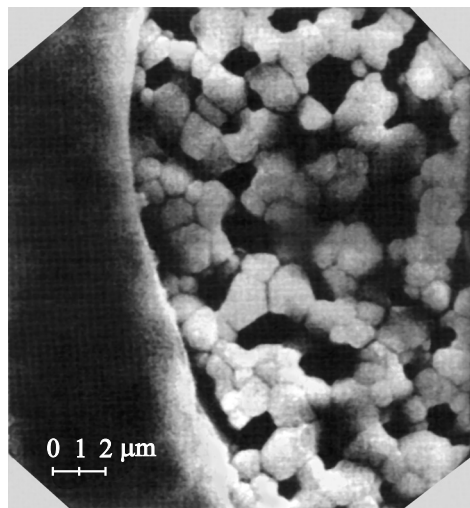


Рис. 1. Микрофотография поверхности пленки PbSe .

[¶] E-mail: Mazina_ne@mail.ru

вале от 1.5 до 1.8. Исследуемая нанокompозитная структура обладает не только геометрической скейлинговой симметрией [4,5], но также и физической симметрией. Последнее подтверждается фактом измерения эффекта фотолюминесценции и фотопроводимости зондовым методом с диаметром зонда 5 мкм, по поверхности площадью 1 мм².

3. Экспериментальная часть

Исследования проводились на образцах толщиной 0.6, 1.2 и 1.8 мкм, полученных в результате конденсации в вакууме. В качестве подложек были использованы пластинки толщиной 150 мкм из стекол с различными значениями температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР): $75 \cdot 10^{-6}$, $85 \cdot 10^{-6}$, $100 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. После напыления образцы подвергались высокотемпературному отжигу и обработке в парах галогена. В результате активации образец превращался в нанокompозитную систему, состоящую из двух фаз с четкой межфазной границей: каркасной сетки селенида свинца и диэлектрической стекловидной фазы, которая, заполняя поры каркаса, покрывала всю поверхность образца.

При последующем охлаждении, вследствие разности температурных коэффициентов линейного расширения подложки и селенида свинца, для которого ТКЛР составляет $180 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ [6], в пленке возникают растягивающие напряжения. Ширина запрещенной зоны PbSe увеличивается с барическим коэффициентом $\gamma = 8.6 \pm 0.1$ мэВ/кбар [7], вследствие чего изменяется вид спектра ФЛ.

Для образцов толщиной 0.6 мкм были исследованы спектры фотолюминесценции после каждой технологической операции: высокотемпературного отжига, обработки в парах йода и травления в триллине Б. Спектры ФЛ образцов толщиной 1.2 и 1.8 мкм были получены только после высокотемпературной обработки в парах йода.

Спектральные характеристики излучения были измерены при комнатной температуре с помощью установки на базе спектрометра ИКС-31 при слабых уровнях возбуждения. Засветка слоя осуществлялась со стороны подложки. В качестве источника оптической накачки использовался GaAs-светодиод, а детектором излучения служил пироэлектрический приемник МГ-33-02 с кремниевым входным окном, непрозрачным для излучения накачки. Полосы поглощения веществ, принадлежащих атмосфере, были устранены путем вакуумирования внутреннего объема спектрометра.

Рентгенографический анализ осуществляли на дифрактометре „Дрон-20“ по линии излучения $\text{CuK}\alpha$. По стандартным таблицам [8] из рентгенодифракционных спектров определяли межплоскостное расстояние d_{hkl} . Значения постоянной решетки a рассчитывали с точностью до 0.001 Å.

4. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Структурное состояние селенида свинца оценивалось по форме дифракционных пиков. Под углом, отвечающим этому отражению, имеет место расщепление $\text{CuK}\alpha$ -линии на α_1 и α_2 компоненты (рис. 2). Степень расщепления α_1 – α_2 -дуплета уменьшается при размытии рефлекса, вызванном теми или иными физическими причинами. На рисунке демонстрируются изменения характеристик рентгеновского отражения, обусловленные формированием структурированного нанокompозита селенида свинца после отжига, а также количественным содержанием или полным отсутствием диэлектрической стеклообразной фазы. Увеличение интенсивности дифракционных пиков соответствует повышению степени структурированности нанокompозита, которая в свою очередь зависит от режимов высокотемпературного отжига (рис. 2, *a* и *b*). При высоких температурах порядка 800 К меняется не только уровень интенсивности, но и происходит смещение брэгговских рефлексов hkl (рис. 2, *c*), которое соответствует изменению параметра кристаллической решетки [9]. Удаление диэлектрической стеклообразной фазы с помощью селективного травителя триллона Б уменьшает размытие дифракционных линий (рис. 2, *b* и *c*), а в случае отжига при 800 К вызывает еще их смещение в сторону меньших брэгговских углов θ (рис. 2, *c*), что соответствует факту уменьшения постоянной кристаллической решетки. Очевидно, что изменения формы и положения рефлексов связаны с деформацией различного рода, а не с перестройкой структуры зерен селенида свинца, химически нейтрального к триллину Б. Для образцов толщиной 0.6 мкм на стекле с ТКЛР, равным $75 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, как необработанных, так и обработанных в парах галогена, а также

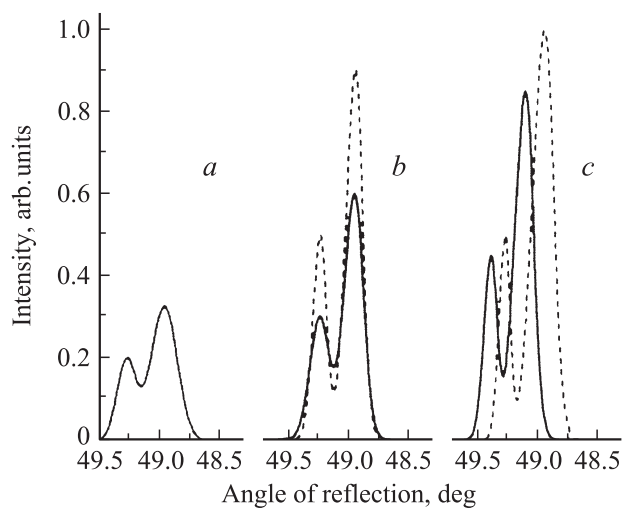


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм: *a* — неактивированного образца, *b* — активированного при температуре 600 К, *c* — активированного при температуре 800 К. Штриховые линии соответствуют образцам, обработанным триллином Б.

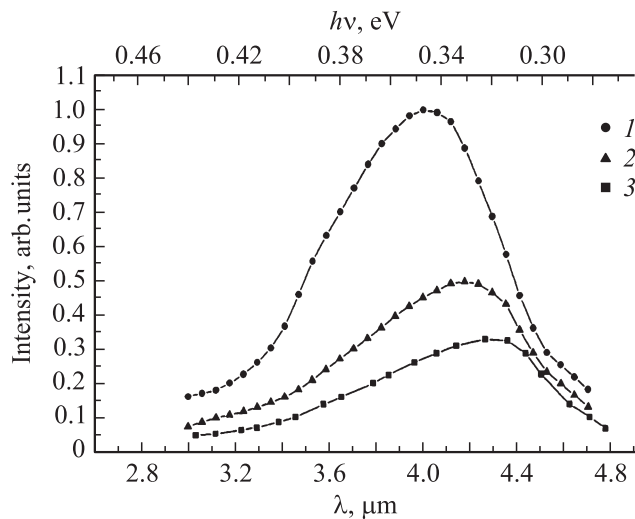


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции, измеренные на различных технологических стадиях: 1 — после обработки в парах йода, 2 — после высокотемпературного отжига, 3 — после травления в трилоне Б.

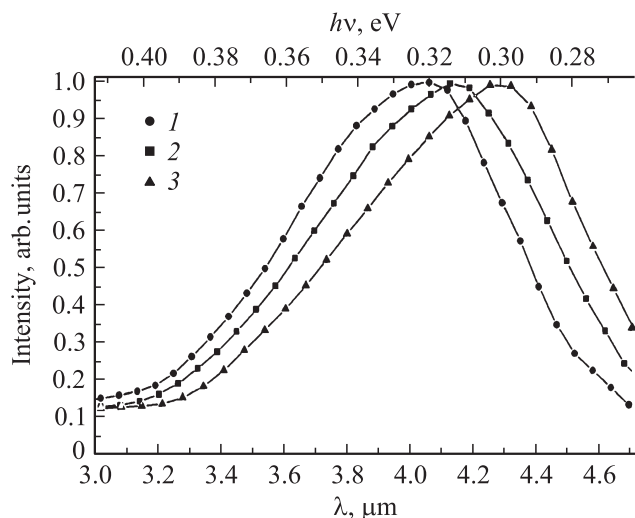


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции образцов толщиной, мкм: 1 — 0,6, 2 — 1,2, 3 — 1,8.

обработанных и подвергнутых селективному травлению, постоянная решетки составляет 6.132, 6.135, 6.128 Å соответственно.

Спектры фотолюминесценции образцов толщиной 0,6 мкм представлены на рис. 3. Обработка в парах йода сопровождается еще большим оплавлением пленки селенида свинца. В результате изменяется количественное соотношение фаз, а следовательно, воздействие стеклообразной фазы на нанокластеры селенида свинца возрастает, что приводит к увеличению постоянной решетки, сдвигу спектральной характеристики в коротковолновую область. Обработка образцов в трилоне Б приводит к снятию напряжения, уменьшению постоянной решетки и, как следствие, сдвигу максимума фотолюминесценции в область длинных волн.

Попытка уменьшения нежелательного влияния диэлектрической стеклообразной фазы реализована за счет увеличения толщины конденсированной пленки до 1,2 и 1,8 мкм. Спектральные характеристики изученных образцов различной толщины на стекле с ТКЛР $75 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$ представлены на рис. 4. Увеличение толщины конденсированной пленки приводит к формированию фрактально структурированного нанокompозита с крупными нанокластерами селенида свинца и небольшому содержанию диэлектрической фазы. Смещение максимума излучения в длинноволновую область может быть объяснено с позиции уменьшения деформационных напряжений в толстых слоях за счет количественного уменьшения стекловидной массы, приводящих к увеличению ширины запрещенной зоны.

Влияние состава материала подложки также сказывается на изменении формы спектра ФЛ. На рис. 5 приведены спектры структур различной толщины на подложках с разными ТКЛР. Для образцов с толщиной 1,2 мкм

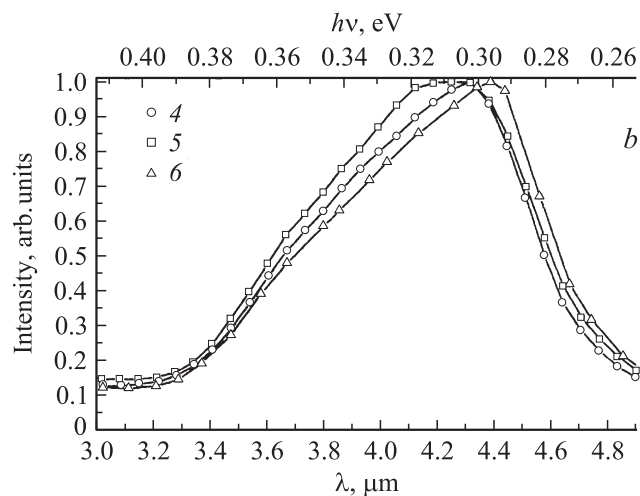
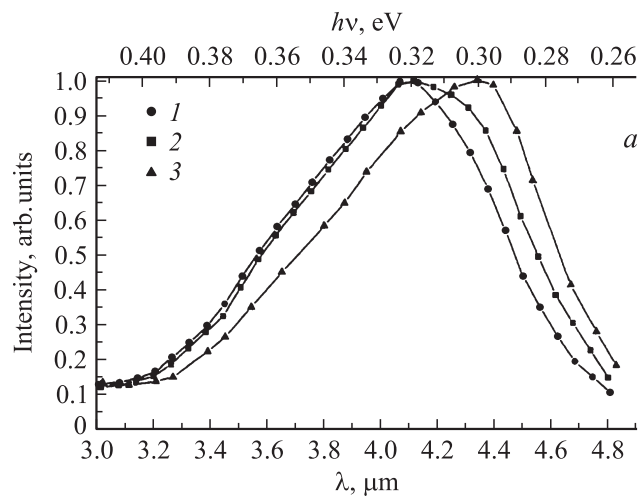


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции образцов толщиной 1,2 (a) и 1,8 мкм (b) на стекле с температурным коэффициентом линейного расширения ТКЛР, 10^{-6} град $^{-1}$: 1, 4 — 75; 2, 5 — 85; 3, 6 — 100.

на разных подложках наблюдается либо уширение спектра, либо сдвиг спектра за счет смещения длинноволновой границы (кривые 2 и 3), обусловленное меньшим деформационным влиянием диэлектрической стеклообразной фазы. В случае образцов с толщиной 1.8 мкм уширение спектров в длинноволновую область не столь значительно (кривая 4), что объясняется достижением предела, обусловленного спектральным распределением коэффициента поглощения $\alpha \propto \sqrt{\hbar\nu - E_g}$ [6].

5. Заключение

В результате формирования фрактально структурированной нанокompозитной системы, в процессе высокотемпературной активации происходит поперечное сжатие нанокластеров селенида свинца, которое можно рассматривать как растяжение в плоскости слоя при деформационном воздействии со стороны диэлектрической стекловидной фазы. Растягивающие напряжения смещают максимум фотолюминесценции в коротковолновую область. Устранить подобное негативное влияние деформации представляется возможным за счет увеличения толщины слоев.

В работе использованы данные микроскопического и рентгеновского исследований, полученные М.Л. Петровой. Авторы благодарят Л.К. Дийкова за полезные советы и обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] Н.И. Горбунов, Л.К. Дийков, Ф.К. Медведев. *Фотолюминесцентный излучатель, полупроводниковый фотоэлемент и октрон на их основе*. Патент РФ на изобретение № 37575, приоритет от 05.02.2004.
- [2] С.П. Варфоломеев, Н.Э. Мазина. Датчики и системы, **6** (85), 22 (2006).
- [3] А.Н. Тропин, Н.Э. Тропина. Компоненты и технологии, **11**, (2008).
- [4] K.J. Falconer. *The Geometry of Fractal Sets* (Cambridge, Cambridge University Press, 1985).
- [5] А.И. Олемской, А.Я. Флат. УФН, **163** (12), (1993).
- [6] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS* (М., Наука, 1968).
- [7] G. Martinez. Phys. Rev. B, **8**, 4686 (1973).
- [8] Я.Л. Гиллер. *Таблицы межплоскостных расстояний* (М., Наука, 1966).
- [9] Б.Ф. Ормонт. *Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников* (М., Высш. шк., 1968).

Редактор Т.А. Полянская

Influence of a dielectric phase in a photoluminescence spectrum of fractally structured nanocomposite films of lead selenid

N.E. Tropina, Z.N. Petrovskaya, I.O. Chernoglazova

Scientific Research Institute,
194223 St. Petersburg, Russia

Abstract Factors influencing the behavior of spontaneous photoluminescence spectra fractally structured nanocomposite films of lead selenid, formed on the glass substrates with different linear expansion factor are considered. It is shown, that the location of radiation maximum greatly depends on the deformation influence of glassy dielectric phase on the lead selenid nanoclusters.