

Увеличение эффективности вывода излучения тонкопленочных фотолюминесцентных композитных структур на основе PbSe

© Н.П. Анисимова, Н.Э. Тропина[†], А.Н. Тропин

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

(Получена 20 апреля 2010 г. Принята к печати 26 апреля 2010 г.)

Исследована возможность увеличения эффективности вывода излучения фотолюминесцентных структур на основе PbSe путем нанесения просветляющего слоя. Для расчета спектров отражения системы в работе предложена трехслойная тонкопленочная модель, центральный слой которой представлен композитной средой. В рамках теории эффективной среды в приближении фон Бруггемана вычислена эффективная диэлектрическая проницаемость композитного слоя. С использованием предложенной модели проведен расчет толщины просветляющего слоя халькогенида мышьяка AsS₄. Величина оптимальной толщины слоя AsS₄, полученная из экспериментов, близка к расчетным значениям, а соответствующее ей увеличение фотолюминесценции достигает 60%.

1. Введение

Явление фотолюминесценции пленок селенида свинца и твердых растворов на его основе исследовано в ряде работ [1–3]. Мощность излучения полупроводниковых источников на основе таких структур в спектральном диапазоне 2.5–5.0 мкм может составлять несколько сотен микроватт в непрерывном режиме при комнатной температуре [4–6]. С практической точки зрения интерес представляют исследования, направленные на повышение выходной оптической мощности излучения подобных полупроводниковых инфракрасных источников.

Известно, что далеко не все спонтанное излучение выводится из излучающей структуры [7–10]. При этом ту часть излучения, которая испускается в пространство, принято характеризовать внешней квантовой эффективностью. Существуют несколько видов потерь, приводящих к снижению внешней квантовой эффективности полупроводниковых источников излучения [8]. В частности, к ним относятся потери на отражение при прохождении излучения через границу раздела „излучающая структура–воздух“. Уменьшение такого рода потерь может быть достигнуто несколькими способами. Например, путем создания оптического контакта люминесцирующей или фоточувствительной структуры с фокусирующей линзой посредством использования иммерсионной среды [10–12]. В настоящей работе исследована возможность уменьшения потерь на отражение при выводе излучения за счет оптического согласования излучающей структуры и внешней среды посредством нанесения дополнительного слоя халькогенида мышьяка.

Основная сложность при анализе оптических свойств рассматриваемой системы заключается в том, что она представляет собой гетерогенную систему, в которой имеют место эффекты, связанные с интерференцией и рассеянием излучения на пространственных неоднородностях. Для учета подобных эффектов в работе предложена трехслойная модель по своим оптическим

характеристикам, эквивалентная объекту исследования. Обоснован выбор материала просветляющего слоя и проведен расчет его толщины для минимизации потерь на отражение при выводе излучения.

2. Объект исследования

В качестве исходного объекта для формирования излучающей структуры используются пленки селенида свинца толщиной ~ 1.0 мкм, полученные осаждением в вакууме на стеклянные подложки толщиной 150 мкм. После напыления образцы подвергаются высокотемпературному отжигу в атмосфере кислорода и обработке в парах галогена (I₂). По окончании технологического цикла исследуемый объект представляет собой перколяционный массив — матрицу селенида свинца, окруженную стеклообразной диэлектрической фазой. По данным вторичной ионной масс-спектропии и рентгенофазового анализа, диэлектрическая фаза состоит в основном из селенита свинца PbSeO₃ с примесью компонентов материала подложки Na₂O, CaO, SiO, K₂O [3].

Для возбуждения фотолюминесценции оптическая накачка осуществляется со стороны подложки GaAs-светодиодом, а спонтанное излучение регистрируется со стороны слоя. Спектральное распределение фотолюминесценции таких светоизлучающих структур представлено на рис. 1.

Испускаемое излучение характеризуется отсутствием направленности, т. е. каждая точка перколяционного массива излучает равномерно в телесном угле 4π . При этом из структуры может выйти только то излучение, которое распространяется в пределах критического угла [8,9]. Для селенида свинца величина критического угла составляет $\sim 12^\circ$. Однако и это излучение не выводится наружу полностью, так как часть потока теряется из-за отражения от границы раздела „излучающая структура–воздух“.

[†] E-mail: Mazina_ne@mail.ru

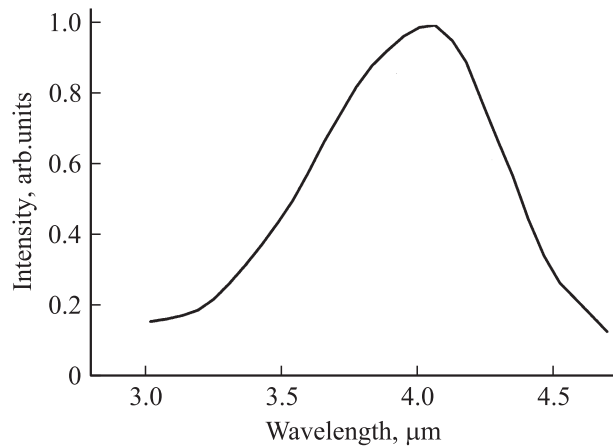


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции композитной структуры на основе PbSe.

Особенность рассматриваемой структуры такова, что при анализе эффектов отражения недостаточно принимать в рассмотрение только отражение, обусловленное границей раздела полубесконечных сред, — френелевское отражение. Кроме того, в системе возникает интерференционная картина. Подобное обстоятельство не позволяет свести решение задачи только к устранению френелевского отражения путем нанесения однослойного, хроматического, просветляющего покрытия оптической толщиной $\lambda_0/4$, где λ_0 — длина волны, на которой достигается минимум отражения [8]. А корректный анализ оптических свойств исследуемой системы возможен только с использованием физических моделей и соответствующих математических модельных представлений, относящихся к оптике тонкослойных покрытий [13,14].

3. Эквивалентная модель фотолюминесцентной композитной структуры

Одним из общепринятых подходов для анализа тонкослойных оптических систем является метод характеристических матриц, позволяющий рассчитать спектральные и фазовые характеристики тонкослойных оптических систем с однородными слоями и идеальными границами [13–15].

Однако, как указывалось выше, после высокотемпературного отжига рассматриваемую систему нельзя представить однородным монослоем PbSe на стеклянной подложке. В пользу этого утверждения выступают не только проведенные исследования микроструктуры, но и результаты, полученные методом инфракрасной фурье-спектроскопии. После активации спектры пропускания и зеркального отражения слоя на стеклянной подложке существенным образом трансформируются (рис. 2).

Для применимости матричного метода расчета в работе предлагается трехслойная эквивалентная модель структуры с центральным слоем из композита на основе PbSe и обрамляющими слоями, основным компонентом которых является диэлектрическая фаза PbSeO₃.

Как показано выше, центральный слой представляет собой гетерогенную систему, показатели преломления и поглощения которой характеризуются эффективными величинами. Поэтому расчет значений коэффициентов пропускания n и отражения k для этого слоя в работе проводился по значениям диэлектрической проницаемости ϵ_{eff} в соответствии с положениями теории эффективной среды [16].

Если известны диэлектрические функции ϵ_i отдельных веществ, образующих гетерогенную систему, то необходимую для последующих расчетов эффективную величину ϵ_{eff} многокомпонентной смеси веществ можно определить в приближении теории эффективной среды. В соответствии с моделью фон Бруггемана [17], которая является хорошим приближением для систем, образованных агрегированными частицами, обобщенное выражение для диэлектрической функции двухкомпонентной смеси записывается в виде

$$V_a \frac{\epsilon_a - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_a + 2\epsilon_{\text{eff}}} + V_b \frac{\epsilon_b - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_b + 2\epsilon_{\text{eff}}} = 0, \quad (1)$$

где ϵ_a , ϵ_b и V_a , V_b — диэлектрические функции и объемные доли компонент a и b соответственно. При этом за компоненту a принимается селенид свинца, а за компоненту b — его окисная фаза PbSeO₃.

Для вычисления ϵ_a и ϵ_b величины оптических констант для селенида свинца и его окисной фазы были взяты из [18–20], а величины V_a и V_b были определены по микрофотографии композитного слоя селенида свинца с удаленной окисной фазой [3] и принимались равными 0.77 и 0.23 соответственно.

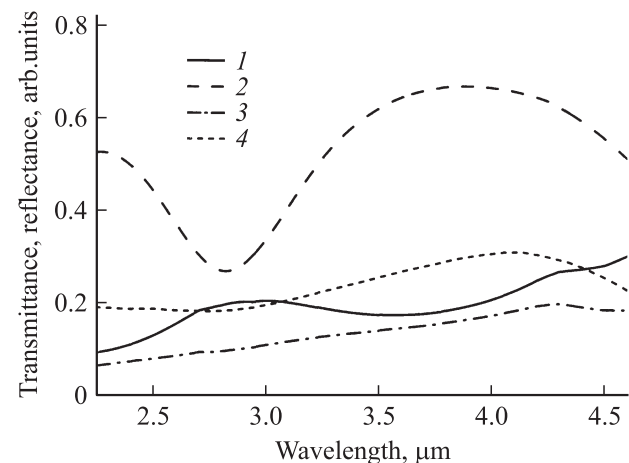


Рис. 2. Изменения спектральных характеристик слоя PbSe после высокотемпературного отжига: 1, 2 — пропускание (1) и отражение (2) до активации, 3, 4 — пропускание (3) и отражение (4) после активации соответственно.

При этом оптические константы n и k связаны с действительной и мнимой частями диэлектрической проницаемости $\hat{\varepsilon} = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$ известными соотношениями:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \quad \varepsilon_2 = 2nk. \quad (2)$$

Спектральные зависимости эффективных величин n и k для композитного слоя на основе PbSe представлены на рис. 3.

Основным компонентом обрамляющих диэлектрических слоев является PbSeO₃, показатель преломления которого в исследуемом спектральном диапазоне 2.5–5.0 мкм имеет слабую зависимость от длины волны и имеет значение $n_{\text{PbSeO}_3} \approx 2.13$. Однако для учета потерь на рассеяние при измерении зеркального отражения в этих слоях было искусственно введено поглощение [21,22]. При этом показатель поглощения обрамляющих слоев PbSeO₃ аппроксимировался убывающей экспоненциальной зависимостью со значениями $k = 1.25$ и $k = 0.2$ при $\lambda = 2.5$ мкм и $\lambda = 5.0$ мкм соответственно.

Таким образом, эквивалентная модель представляет собой трехслойное покрытие на подложке из стекла. При этом каждый слой системы характеризуется комплексным показателем преломления $\tilde{N}_i = n_i - ik_i$ и физической толщиной d_i , где $i = 1, 2, 3$ — номер слоя, начиная от подложки.

Здесь следует отметить, что усложнение модели тонкопленочной системы требует большой осторожности, поскольку легко приводит к практической неустойчивости решения обратной задачи определения ее параметров по известным спектральным характеристикам. Тем не менее анализ системы только с одним поглощающим слоем на границе с воздухом не позволил смоделировать оптические характеристики системы, адекватные экспериментальным данным.

Для полного восстановления параметров предложенной модели представляется необходимым определить значения физических толщин слоев d_i . В работе такой расчет проводился по спектральным характеристикам отражения в контексте вариационной поста-

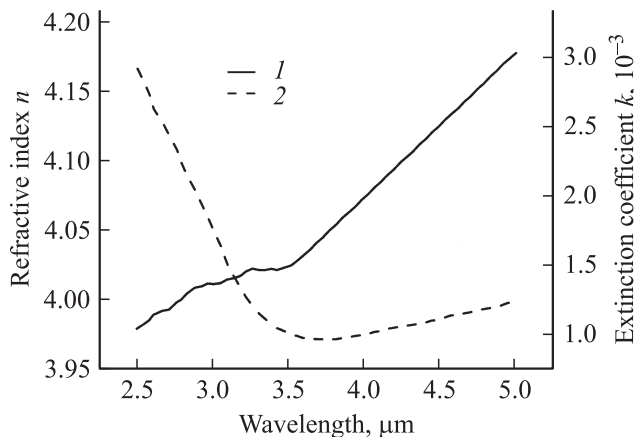


Рис. 3. Дисперсия показателей преломления (1) и поглощения (2) композитного слоя на основе PbSe.

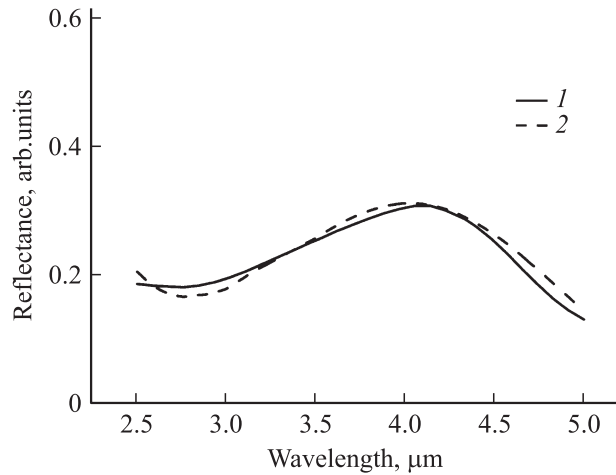


Рис. 4. Экспериментальная (1) и расчетная (2) спектральные характеристики отражения системы.

новки задачи [14,23]. При этом в пространстве параметров $\mathbf{D} = \{d_1, d_2, d_3\}$ строилась последовательность $\mathbf{D}_1 \rightarrow \mathbf{D}_2 \rightarrow \mathbf{D}_3 \rightarrow \dots$, доставляющая минимум функции качества $F(\mathbf{D}_1) > F(\mathbf{D}_2) > F(\mathbf{D}_3) > \dots$, а сама функция качества записывалась в виде

$$F(\mathbf{D}) = \sqrt{\frac{1}{M} \sum_{j=1}^M [R(\mathbf{D}, \lambda_j) - \tilde{R}(\lambda_j)]^2}, \quad (3)$$

где M — количество узлов на сетке длин волн $\{\lambda_j\}$; $\tilde{R}(\lambda_j)$ — экспериментальная спектральная характеристика отражения; $R(\mathbf{D}, \lambda_j)$ — текущий спектральный коэффициент отражения структуры с параметрами \mathbf{D} . Решение $d_1 = 244$ нм, $d_2 = 564$ нм, $d_3 = 312$ нм было получено градиентными методами поиска экстремума функции многих переменных [23,24]. На рис. 4 представлены экспериментальные данные и расчетная спектральная характеристика предложенной эквивалентной модели.

4. Выбор материала и расчет толщины просветляющего слоя

Свойство обратимости световых лучей позволяет свести задачу уменьшения потерь при выводе излучения к задаче достижения наименьшего коэффициента отражения для излучения, падающего из внешней среды на светоизлучающую структуру. Величина спектрального коэффициента отражения R_λ в системе может достигать 30% и более (рис. 4). Снижение коэффициента R_λ предлагается осуществить путем нанесения дополнительного слоя поверх излучающей структуры.

Из оптики тонкослойных покрытий известно, что реализация широкополосного просветления возможна в том случае, когда последний (внешний) слой тонкопленочного покрытия имеет минимально допустимый

показатель преломления для наилучшего согласования с воздухом [14,24,25]. В дальнейшем в работе данное обстоятельство принимается во внимание при выборе материала просветляющего слоя.

Наиболее перспективными материалами для создания защитных и просветляющих покрытий для систем на основе пленок селенида свинца являются халькогениды мышьяка различного состава [26]. Пленки халькогенидов мышьяка обладают малыми оптическими потерями в средней инфракрасной (ИК) области спектра, при осаждении вакуумным испарением они не изменяют свой состав по отношению к исходным веществам и имеют плотную беспористую структуру, свободную от локальных механических напряжений [27,28]. Немаловажной особенностью является их химическая инертность по отношению к слоям халькогенидов свинца и кадмия.

Оптические свойства пленок халькогенидов мышьяка различного состава исследованы в работе [29]. Исследования проводились в спектральном диапазоне до 2.5 мкм, при этом в работе предложены экстраполяционные формулы для определения показателей преломления мышьяковых стекол и в длинноволновой области спектра. Из исследованных материалов наименьшее значение показателя преломления $n = 2.17$ при $\lambda = 4$ мкм имеет халькогенидное стекло состава AsS_4 .

Задача достижения наименьшего отражения решалась также в контексте вариационной постановки. При этом функция качества минимизировалась относительно физической толщины просветляющего слоя AsS_4 и имела вид

$$F(d_{\text{AsS}_4}) = \sqrt{\frac{1}{M} \sum_{j=1}^M [R(d_{\text{AsS}_4}, \lambda_j)]^2}. \quad (4)$$

Расчет показывает, что наилучшее просветляющее действие в спектральном диапазоне 3.0–5.0 мкм будет наблюдаться при толщине пленки $\text{AsS}_4 \sim 340$ нм.

5. Экспериментальная часть

Слой AsS_4 формировались термическим испарением в вакууме на установке УВН-71. Исходное вещество испарялось из кварцевой ячейки Кнудсена с косвенным нагревом. Температура образцов при напылении не превышала 25°C.

Напыление пленки халькогенида мышьяка осуществлялось послойно. За одно напыление осаждался слой с толщиной от 100 до 120 нм. После каждого напыления проводились измерения спектров отражения и интегральной интенсивности фотолюминесценции образца. Спектральные измерения проводились при комнатной температуре на фурье-спектрометре ФСМ-1201. Измеренные спектры отражения структуры с нанесенной пленкой халькогенида мышьяка различной толщины представлены на рис. 5.

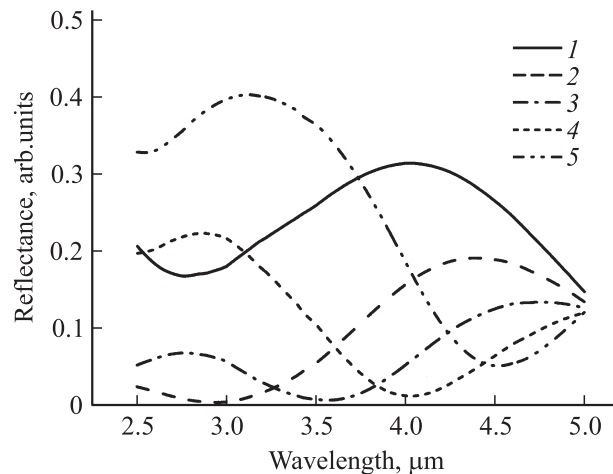


Рис. 5. Экспериментальные спектры отражения фотолюминесцентной структуры при различных толщинах просветляющего слоя AsS_4 : 1 — без слоя, 2 — 125, 3 — 225, 4 — 350, 5 — 470 нм.

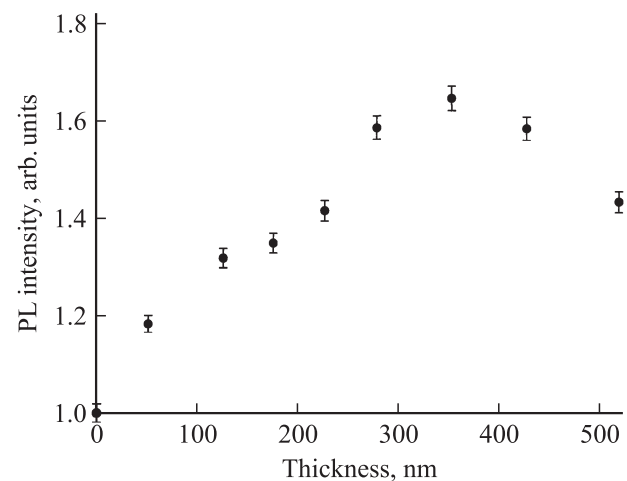


Рис. 6. Зависимость интенсивности фотолюминесценции образца от толщины слоя AsS_4 .

Следует отметить, что уменьшение отражения для излучения, падающего на структуру из внешней среды, является опосредованной оценкой эффективности вывода излучения. Непосредственной же характеристикой является изменение интенсивности фотолюминесценции от толщины просветляющей пленки. Относительное увеличение интенсивности фотолюминесценции как функции толщины просветляющего слоя AsS_4 представлено на рис. 6.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что эффективность вывода излучения возрастает с увеличением толщины слоя AsS_4 до некоторого оптимального значения ~ 340 – 360 нм. При дальнейшем увеличении толщины просветляющего слоя интенсивность излучения снижается.

6. Заключение

Трехслойная эквивалентная модель тонкопленочного фотолюминесцентного композита на основе PbSe позволяет применить матричный метод расчета для анализа оптических свойств исследуемого объекта. Для предложенной модели расчетная оптимальная толщина просветляющего покрытия на основе пленки AsS₄ составляет 340 нм. Причем величина оптимальной толщины пленки AsS₄, полученная из экспериментов, близка к расчетным значениям и составляет 350 нм. Данное обстоятельство позволяет судить о том, что проведенные расчеты с использованием предложенной трехслойной модели с достаточной степенью точности описывают свойства реального объекта исследований.

Таким образом, нанесением пленки халькогенида мышьяка соответствующего состава и толщины поверх тонкопленочной фотолюминесцентной структуры на основе PbSe удастся увеличить эффективность вывода излучения, при этом интенсивность фотолюминесценции возрастает на 60%.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Л.К. Дийкову и Б.А. Таллерчику за проявленный интерес к работе, обсуждения и ценные замечания.

Список литературы

- [1] С.В. Непомнящий, А.В. Пашкевич, Ю.Л. Шелехин, Л.К. Дийков. ФТП, **18** (12), 2233 (1984).
- [2] С.И. Золотов. ФТП, **19** (10), 1822 (1985).
- [3] Н.Э. Тропина, З.Н. Петровская, И.О. Черноглазова. ФТП, **43** (11), 1477 (2009).
- [4] А.Н. Тропин, Н.Э. Тропина. Компоненты и технологии, № 11, 6 (2008).
- [5] Н.И. Горбунов, Л.К. Дийков, С.П. Варфоломеев, Ф.К. Медведев, В.М. Марахонов. Патент РФ на полезную модель № 37575, приоритет от 05.02.2004.
- [6] N.I. Gorbunov, L.K. Dikov, F.K. Medvedev, S.P. Varfolomeev, V.M. Marahonov. Patent GB 2426628, datet 2 April 2008.
- [7] Ж.И. Алфёров, В.Г. Агафонов, Д.З. Гарбузов. ФТП, **10** (8), 1497 (1976).
- [8] Дж. Гауэр. *Оптические системы связи* (М., Радио и связь, 1989) с. 224. [Пер. с англ.: J. Gowar. *Optical Communication Systems* (London, Prentice-Hall International, 1984)].
- [9] Н.В. Зотова, Н.Д. Ильинская, С.А. Карандашёв, Б.А. Матвеев, М.А. Ременный, Н.М. Стусь. ФТП, **42** (6), 641 (2008).
- [10] Б.А. Матвеев, С.А. Карандашёв, Н.В. Зотова и др. ФТП, **36** (7), 881 (2002).
- [11] А.Л. Буркин, А.А. Суцев. *Сб. докл. V Всес. совещ. Тепловые приемники излучения* (М., 1974) с. 94.
- [12] С.П. Варфоломеев, Н.Э. Мазина. Датчики и системы, **6** (85), 22 (2006).
- [13] H.A. MacLeod. *Thin Film Optical Filters* (London, Adam Hilger Ltd, 1969).
- [14] Sh.A. Furman, A.V. Tikhonravov. *Basics of Optics of Multilayer Systems* (Gif-sur-Yvette, Edition Frontieres, 1992).

- [15] F. Abeles. Le Journal de Physique et le Radium, **11**, 307 (1950).
- [16] А.П. Виноградов. *Электродинамика композитных материалов*, под ред. Б.З. Каценеленбаума (М., Эдиториал УРПС, 2001) с. 72.
- [17] D.A.G. Bruggeman. Ann. Phys., **24**, 636 (1935).
- [18] Е.М. Воронкова, Б.Н. Гречушников, Г.И. Дистлер, И.П. Петров. *Оптические материалы для инфракрасной техники* (М., Наука, 1965).
- [19] *Handbook of Optical Materials*. Editor-in-Chief: Marvin J. Weber. *Laser and Optical Science and Technology Series* (The CRC Press, 2003).
- [20] J.N. Zemel, J.D. Jensen, R.B. Schoolar. Phys. Rev. A, **140**, 330 (1965).
- [21] А.С. Ильинский, Г.Я. Слепян. *Колебания и волны в электродинамических системах с потерями* (М., Изд-во МГУ, 1983).
- [22] С.К. Carniglia, D.G. Jensen. Appl. Opt., **41**, 3167 (2002).
- [23] Ф.П. Васильев. *Численные методы решения экстремальных задач* (М., Наука, 1980).
- [24] А.В. Тихонравов, Н.В. Гришина. Комп. оптика, **10–11**, 3 (1992).
- [25] В.Д. Введенский, А.А. Метельников, Е.Г. Столов, Ш.А. Фурман. ОМП, **11**, 31 (1980).
- [26] Ф.К. Медведев. Автореф. канд. дис. (Л., НИИ Гириконд, 1981).
- [27] Н.А. Горюнова, Б.Т. Коломиец. *Тр. 2-го совещ. по полупроводниковым материалам. Вопросы металлургии и физики полупроводников* (М., Изд-во АН СССР, 1957).
- [28] А.А. Сироткин, В.И. Гаман, Т.Г. Михайлова, В.А. Преснов. В сб.: *Поверхностные и контактные явления в полупроводниках* (Томск, Изд-во ТомГУ, 1964) с. 131.
- [29] Е.Н. Котликов, В.А. Иванов, В.А. Крупенников, Б.А. Таллерчик, А.Н. Тропин. Опт. и спектр., **103** (6), 983 (2007).

Редактор Т.А. Полянская

Increase in efficiency of PbSe thin-film photoluminescent composit structures

N.P. Anisimova, N.E. Tropina, A.N. Tropin

Scientific Research Institute „Giricond“,
194223 St. Petersburg, Russia

Abstract The possibility of increase in efficiency of PbSe thin-film photoluminescent composit structures by deposition a single layer antireflection coating is investigated. For calculation of reflection spectra of structure under consideration, the three-layer thin-film model with composit central layer is offered. According to the theory of the effective medium in Bruggeman approximation the effective dielectric permittivity of the composit layer is estimated. With using of the offered model the thickness of the AsS₄ antireflection film is calculated. The optimum thickness of AsS₄ layer received from experiments is agreed closely with calculated values. In result the increase of a photoluminescence is arrived to 60%.