

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург - 2014

Работа выполнена на кафедре микро- и наноэлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

Научный руководитель –
доктор физико-математических наук, профессор Мошников Вячеслав Алексеевич

Официальные оппоненты:

Доктор физико-математических наук Ильин Владимир Иванович, профессор кафедры физики полупроводников и наноэлектроники,
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

Кандидат физико-математических наук Томаев Владимир Владимирович, старший научный сотрудник кафедры лазерной химии и лазерного материаловедения,
Санкт-Петербургский государственный университет

Ведущая организация –

ОАО Научно-исследовательский институт «Гириконд», Санкт-Петербург

Защита состоится «22» мая 2014 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.238.04 при Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина) по адресу: 197376, Санкт-Петербург, ул. проф. Попова, 5.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте университета:

<http://www.eltech.ru/>.

Автореферат разослан «__» марта 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Мошников В. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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.

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.

Научной новизне отвечают все научные положения.

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 № ПЗ99, № П2279, № П454, № П 14.740, № П1249, № 16.740.11.0211, № 14.В37.21.1089, № 14.В37.21.0106, № 14.В37.21.0172, № 14.В37.21.0134, № 14.В37.21.0238); 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.

Личный вклад автора. Автором лично выполнены все эксперименты по получению наносистем на основе халькогенидов свинца методом химического осаждения из водных растворов, исследованию образцов сульфида свинца методами оптической, атомно-силовой микроскопии и исследованию материалов пористых матриц методом тепловой десорбции азота, а также все термодинамические расчеты, на основании которых проводилось построение диаграмм парциальных давлений. Обработка, анализ и обобщение экспериментальных данных, разработка модельных представлений проведены совместно с сотрудниками кафедры микро- и наноэлектроники СПбГЭТУ «ЛЭТИ». В исследованиях фазового состава и морфологии слоев халькогенидов свинца, полученных методом вакуумного термического напыления, автором проводились термические отжиги слоев, анализ рентгенограмм, разработка программы для определения состава твердых растворов и обобщение полученных результатов.

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

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, поставлены цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы основные выносимые на защиту положения.

Первая глава представляет собой литературный обзор. Рассматриваются физико-химические свойства халькогенидов свинца и технологические особенности их получения. Сформулированы выводы, на основании которых поставлены задачи диссертационной работы.

Вторая глава посвящена комплексному термодинамическому анализу фазовых равновесий на примере системы Pb-X-O ($X = S$) методами диаграмм парциальных давлений (ДПД) и триангуляции. Известно, что важнейшей технологической операцией для получения фотолюминесцентных слоев на основе халькогенидов свинца является окисление. Несмотря на большое количество исследований, посвященных этой тематике, ряд вопросов остается остро дискуссионным. Необходимо отметить, что в системе «свинец – кислород – халькоген» существует семейство различных оксидных фаз. Например, для сульфида свинца новыми фазами при окислении будут оксиды свинца PbO_x , а также сульфаты и окисульфаты 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.

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 $PbS - Pb - PbO$ превращается в точку трехфазного равновесия $PbS - Pb - PbO \cdot PbSO_4$. 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 $PbO \cdot PbSO_4$ 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 $PbS - PbO$ и становится возможным разрез $Pb - PbO \cdot PbSO_4$, то есть определенное повышение температуры отжига слоев даже с незначительным отклонением от стехиометрии приведет наряду с образованием $PbO \cdot PbSO_4$ 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.

На рис. 1-3 приведены результаты расчетов для характерных температур, при которых наблюдаются изменения равновесий сосуществующих фаз. Триангуляция системы соответствует составу в области избытка свинца.

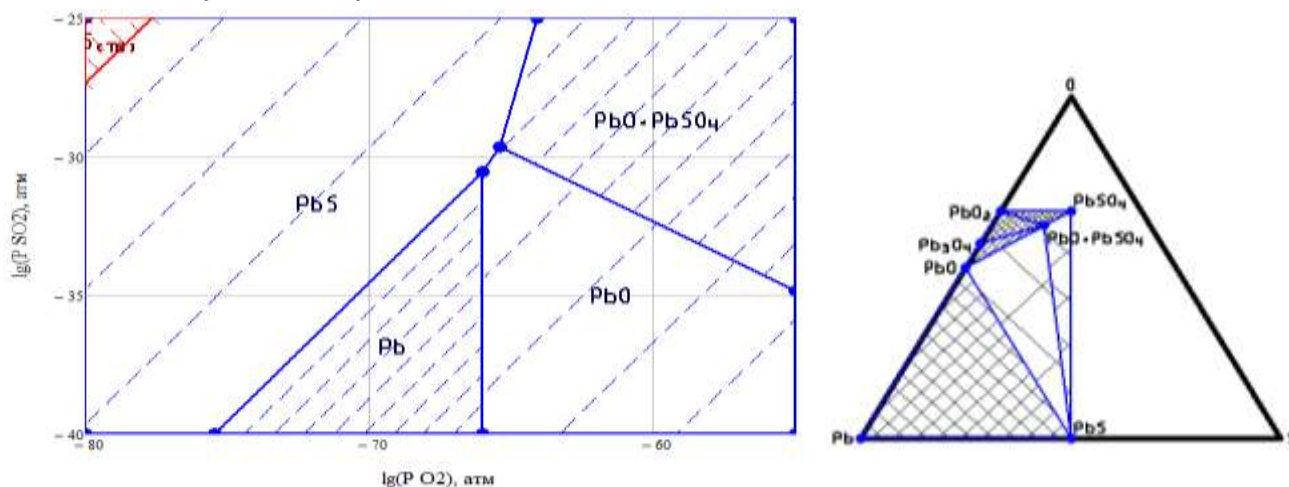


Рис. 1а,б. Диаграмма парциальных давлений и диаграмма сосуществующих фаз в системе $Pb-S-O$ при температуре 25 °С.

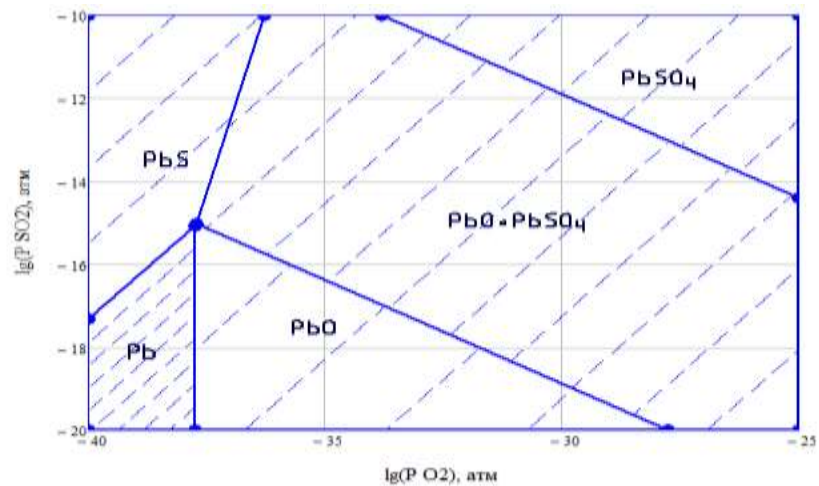


Рис. 2. Диаграмма парциальных давлений при температуре 200 °С.

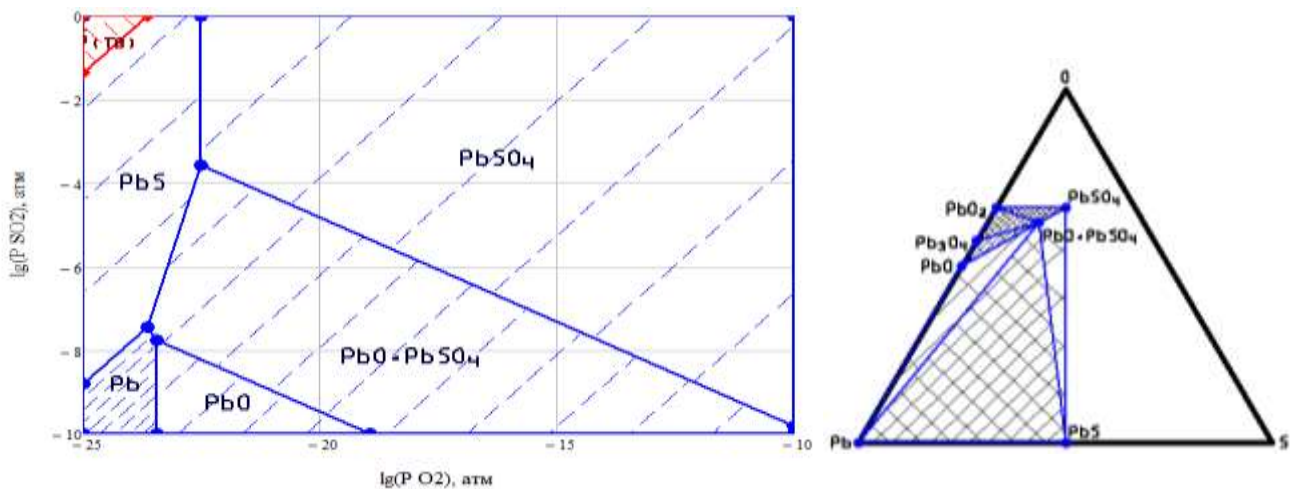


Рис. 3а,б. Диаграмма парциальных давлений и диаграмма сосуществующих фаз в системе Pb-S-O при температуре 400 °С.

Как видно из рис. 1а и 1б, 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 отвечает температуре четырехфазного равновесия. При дальнейшем повышении температуры (рис. 3а, 3б) на поверхности PbS n-типа формируется оксид PbO·PbSO₄. 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.

Эти модельные представления описывают и закономерности образования оксидных фаз в слоях, сформированных из наночастиц сульфида свинца. Экспериментальные результаты приводятся в последующих главах.

Третья глава посвящена описанию процессов получения и отжига слоев на основе твердых растворов селенида свинца – селенида кадмия.

В наноструктурированных поликристаллических слоях для ИК-оптоэлектроники широко используются твердые растворы $Pb_{1-x}Cd_xSe$. Это связано с необходимостью сдвига спектра fotocувствительности и фотолюминесценции в более коротковолновую область относительно селенида свинца для эффективной регистрации концентрации углеводородов в газовых средах. С увеличением числа компонентов возрастает сложность задач, связанных с изменением микроструктуры и фазового состава. Особенностью проводимых нами исследований является применение йода для активного изменения процессов окисления и микроструктуры зерен. Развитие модельных представлений о роли йода в процессах отжига в йодосодержащей атмосфере выделено в следующую главу.

В данной главе обсуждаются общие установленные закономерности изменения микроструктуры и фазового состава слоев $Pb_{1-x}Cd_xSe$, $x=0..0.2$ (в том числе легированных йодом), 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 «пар – кристалл», с участием йода – по механизму «пар – жидкость – кристалл» (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 (штрих-диаграмма приведена на рис. 4).

Основные результаты, полученные при исследовании активированных структур, сводятся к следующим:

- 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.

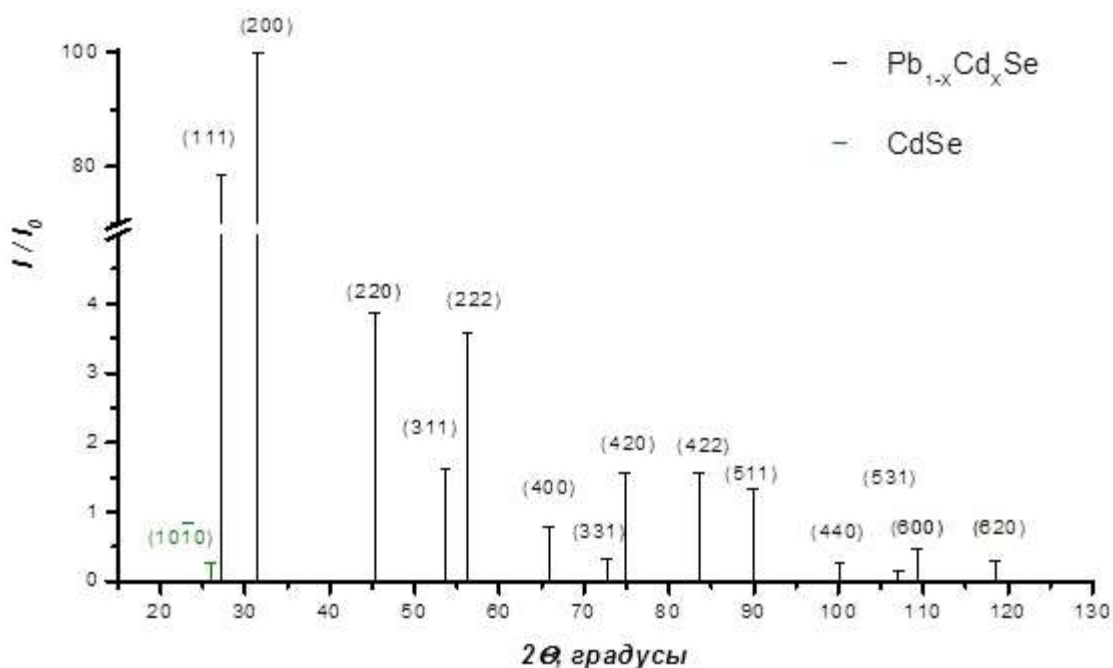


Рис. 4. Штрих-диаграмма исходного (неотожженного) слоя $Pb_{1-x}Cd_xSe$, полученного из исходной шихты с содержанием кадмия $x=0.2$

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;

- 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 высокоомной становится структура. Результаты анализа фазового состава показали наличие большого числа оксидных и йодидных 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 фотолуминесценции.

В четвертой главе изложены основные модельные представления, объясняющие изменения механизмов физико-химических процессов, протекающих в присутствии и отсутствии йода.

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 йодидов свинца в исходную шихту возникает самоорганизованная нанопористая структура, обладающая более высокими люминесцентными свойствами.

Такие модельные представления, объясняющие образование оксидной оболочки, возникновение пустот внутри оболочки и переформирование внутреннего ядра в более мелкие субзерна полностью соответствуют ранее установленным экспериментальным данным (рис.5).



Рис. 5. Латерально-силовая микроскопия разрезанного зондом зерна фоточувствительного слоя на основе $Pb_{1-x}Cd_xSe$, $x=0.04$, размер сканируемой области $2 \text{ мкм} * 2 \text{ мкм}$ [10]

Основные моменты модельных представлений о фазообразовании в процессе обработки слоев при разных условиях находят хорошее согласие с исследованиями распределения элементов по глубине методом Оже-спектроскопии. Оже-спектры получены профессором А.А. Петровым на кафедре микро- и наноэлектроники СПбГЭТУ. В качестве примера на рис. 6а, 6б представлены профили распределения элементов по глубине слоя в окисленных образцах в отсутствии йода до и после воздействия избирательного травителя трилона-Б. Как видно из рис. 6б, после снятия травителем оксидных фаз, проникающих сквозь весь слой до подложки, практически содержание кислорода не регистрируется.

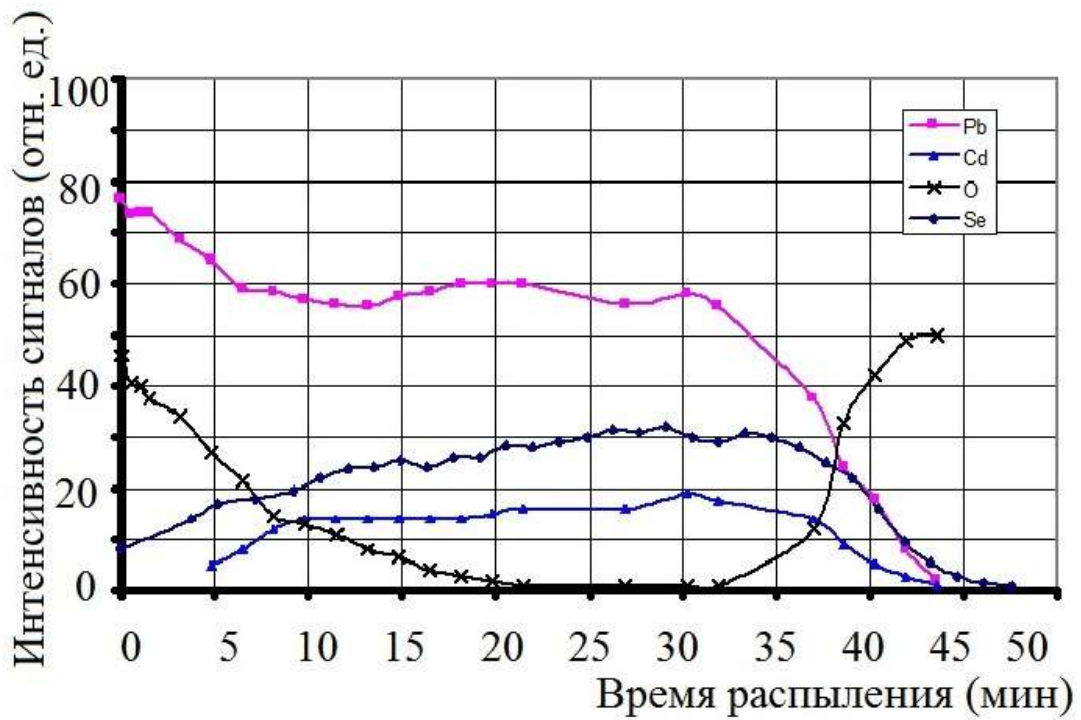


Рис. 6а. Распределение элементов по глубине слоя $Pb_{1-x}Cd_xSe$, отожженного без участия йода при температуре $420\text{ }^{\circ}\text{C}$

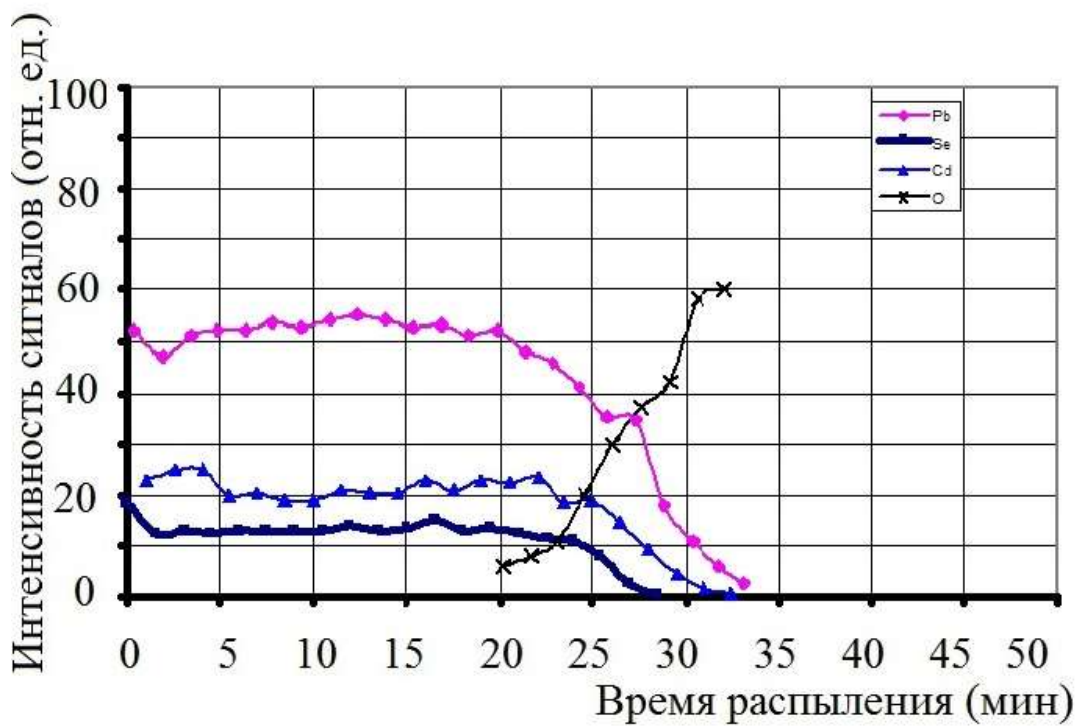


Рис. 6б. Распределение элементов по глубине слоя $Pb_{1-x}Cd_xSe$, отожженного без участия йода при температуре $420\text{ }^{\circ}\text{C}$, после снятия оксидных фаз

При окислении зерен халькогенидов свинца в кислородосодержащей атмосфере должна образовываться внешняя оболочка из оксидных фаз. При этом из модели триангуляции (подобной рис. 1б) следует, 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.

При этом под оболочкой оксида из-за ухода избыточной фазы должен образовываться некий объем пустот (известный эффект Киркендалла). При достижении стехиометрического состава, согласно данной модели, состав оксида должен становиться ближе к PbSeO_3 или к оксиселенитам $4\text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_3$, $2\text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_3$ (при рассмотрении более полной модели).

В модели окисления образующиеся оксидные слои, увеличиваясь в толщине, затрудняют прохождение кислорода. При проведении отжига в йодосодержащей 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 .

Для комплексного исследования изменения содержания кадмия по глубине зерна совместно с Оже-спектрами была модернизирована методика рентгеновского фазового анализа и создан программный продукт для построения модельных рентгеновских дифракционных линий с возможностью аппроксимации посредством функции Лоренца, Гаусса или их суперпозиции.

Эта же методика была успешно применена при изучении влияния механических напряжений на изменение параметров кристаллической решетки в условиях окислительного наноструктурирования (при варьировании состава шихты, состава газовой среды, температурно-временных режимов).

В пятой главе рассмотрены основные технологические особенности синтеза сульфида свинца методами химического осаждения из водных растворов.

При гидрохимическом осаждении синтез сульфидов металлов ведется в реакционной ванне, включающей соль соответствующего металла, щелочной и комплексообразующий агенты и халькогенизатор [12].

Прекурсорами являлись ацетат свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и диамид тиоугольной кислоты (тиомочевина) $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$. На первом этапе синтеза получали водные растворы исходных реагентов определенной концентрации. Далее полученные растворы смешивали в соотношении 1:1 в реакционной ванне. Уровень кислотности среды регулировали добавлением гидроксида аммония NH_4OH .

Исследование фазового состава нанодисперсных материалов на основе сульфида свинца, полученных методом осаждения из водных растворов и последующего отжига,

показали, что в случае, когда отжиг не применялся, а также после проведения низкотемпературного отжига, на рентгенограммах присутствуют пики, соответствующие кристаллическому сульфиду свинца PbS и оксисульфату свинца $n\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$. Проведение отжига при более высоких температурах приводит к выделению кристаллического свинца (на рентгенограмме проявляются отдельные рефлексы). Эти данные согласуются с термодинамическим анализом, представленным в главе 2.

Экспериментально установлено, что образцы, не прошедшие термическую обработку, фотолюминесценцией не обладают. С увеличением температуры отжига интенсивность люминесценции растет. Максимум интенсивности люминесценции приходится на длину волны $\lambda \approx 940$ нм. При повышении температуры отжига форма и полуширина спектра сохраняется. Это означает, что размер наночастиц PbS, обеспечивающих люминесценцию, в процессе отжига не меняется.

Следующим этапом работы была разработка методик синтеза, совмещающих получение коллоидных квантовых точек в водных растворах с одновременной их организацией в упорядоченные массивы. В качестве исходных компонентов были выбраны раствор ацетата свинца в поливиниловом спирте и раствор сероводорода в воде. В данном случае синтез наночастиц PbS основан на реакции ионного обмена между ацетатом свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и сероводородом H_2S . Длинноцепочечные молекулы поливинилового спирта при этом выступают в качестве стабилизатора коллоидного раствора. Полученный коллоидный раствор наносился на стеклянную подложку. Была показана возможность получения наносистем с квантовыми точками сульфида свинца с люминесценцией в диапазоне 0.9...1.2 мкм.

В настоящее время важным перспективным направлением является развитие технологии внедрения излучательных структур в матрицы пористого кремния. В связи с этим последним этапом работы было внедрение коллоидных квантовых точек сульфида свинца в объемные полупроводниковые матрицы с порами нанометрового диапазона. В качестве матрицы использовался пористый кремний марки КЭФ-5 исходной ориентации [111], полученный методом электрохимического травления в плавиковой кислоте. Основную площадь поверхности пористой матрицы занимали поры нанометрового диапазона со средним размером 20 нм.

В рамках работы была предложена методика анализа параметров пористой структуры материала задающих размер матриц. Для получения информации проводили исследование процесса капиллярной конденсации азота в пористых порошках.

Были установлены основные эффекты взаимодействия в пористом кремнии с капсулированными коллоидными квантовыми точками (ККТ) сульфида свинца между квантово-размерными элементами матрицы из пористого кремния и ККТ. Было обнаружено, 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. При этом смещение спектра фотолюминесценции пористого кремния происходит в более длинноволновую область.

В заключении сформулированы основные научные и практические результаты работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

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 $\text{PbSe} - \text{CdSe}$ с использованием построения модельных рентгеновских дифракционных линий, позволившая определить закономерности изменения состава нанокompозитов в зависимости от температурно-временных режимов отжига ($T = 200 \dots 500$ °С).

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...1.2 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...1.2 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 цитируемой литературы

1. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. М: изд-во «Наука», 1975. 195 с.
2. D. Khokhlov. Lead chalcogenides: physics and applications. CRC Press, 2002. 720 p.
3. В.Г. Буткевич, В.Д. Бочков, Е.Р. Глобус, Фотоприемники и фотоприемные устройства на основе поликристаллических и эпитаксиальных халькогенидов слоев свинца // Прикладная физика, 2001, № 6, с. 66-112.
4. С.П. Зимин, Е.С. Горлачев. Наноструктурированные халькогениды свинца. Ярославль: ЯрГУ, 2011. 232 с.
5. Александрова О.А., Максимов А.И., Мошников В.А., Чеснокова Д.Б. Халькогениды и оксиды элементов IV группы. Получение, исследование, применение / под ред. В.А. Мошникова. СПб.: ООО «Технолит» / Изд-во «Технолит», 2008. 240 с.
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 диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук, М. 1962.
8. С.И. Андреев, М.И. Камчатка. Физико-химический анализ процессов получения фоточувствительных слоев на основе сульфида свинца // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 1994, вып. 471, с. 55-60.
9. С.А. Олеск, А.Н. Пихтин, А.Э. Юнович. Механизмы излучательной рекомбинации в селениде свинца вблизи комнатной температуры // Физика и техника полупроводников, 1990, т.24, вып. 5, с. 795-799.
10. Спивак Ю.М. Анализ фотоприемных монокристаллических и поликристаллических слоев на основе халькогенидов свинца методами атомно-силовой микроскопии. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических 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. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 217 с.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи из перечня изданий, рекомендованных ВАК:

1. Structural characteristics and photoluminescence of nanostructured $Pb_{1-x}Cd_xSe$ ($x = 0 - 0.20$) layers (Структурные характеристики и фотолюминесценция наноструктурированных слоев $Pb_{1-x}Cd_xSe$ ($x = 0-0.20$) / Chesnokova D. B., Moshnikov V. A., Gamarts A. E., Maraeva E. V., Aleksandrova O. A., Kuznetsov V. V. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2010. – V. 356. – P. 2010-2014.

2. Получение и свойства наноструктурированных слоев на основе твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xSe$ ($x = 0-0.20$) / Мошников В. А., Гамарц А. Е., Чеснокова Д. Б., Мараева Е. В. // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, Вып. 1. – С. 18-22.

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

4. Синтез и самоорганизация квантовых точек сульфида свинца для люминесцентных структур, полученных методом испарения коллоидного раствора / Александрова О. А., Максимов А. И., Мараева Е. В., Матюшкин Л. Б., Мошников В. А., Мусихин С. Ф., Тарасов С. А. // Нано- и микросистемная техника. – 2013. – Вып. 2. – С. 19-23.

5. Исследование процессов самоорганизации квантовых точек сульфида свинца / Тарасов С. А., Александрова О. А., Максимов А. И., Мараева Е. В., Матюшкин Л. Б., Менькович Е. А., Мошников В. А., Мусихин С. Ф. // Известия высших учебных заведений России. Электроника. – 2013. – Вып. 3. – С. 28-32.

6. Модели формирования оксидных слоев в наноструктурированных материалах на основе халькогенидов свинца при обработке в парах кислорода и иода / Мараева Е. В., Мошников В. А., Таиров Ю. М. // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т. 47, Вып. 10. – С. 1431-1434.

7. Исследование удельной поверхности перспективных пористых материалов и наноструктур методом тепловой десорбции азота / Леньшин А. С., Мараева Е. В. // Известия СПбГЭТУ "ЛЭТИ". – 2011. – Вып. 6. – С. 9-16.

8. Особенности формирования металлооксидных пористых структур в золь-гель системах $SiO_2 - SnO_2$ и $SiO_2 - CoO$ / Левицкий В. С., Леньшин А. С., Максимов А. И., Мараева Е. В., Мошников В. А. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12, Вып. 5. – С. 725-733.

9. Состав и реакционная способность нанопорошков пористого кремния / Леньшин А. С., Кашкаров В. М., Голощанов Д. Л., Середин П. В., Полуместная К. А., Мараева Е. В., Солдатенко С. А., Юраков Ю. А., Домашевская Э. П. // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48, Вып. 10. – С. 1091-1096.

статьи из других источников:

10. X-ray diffraction analyses as a control method for the formation of photoluminescence nano-structured layers (Применение метода рентгеновского дифракционного анализа для контроля процессов формирования фотолюминесцентных наноструктурированных слоев) / Maraeva E. V., Chesnokova J. B., Moshnikov V. A. // Annual proceedings the Technical University of Varna. – 2010. – P. 131-133.

11. Получение и исследование нанодисперсных и наноструктурированных халькогенидов свинца / Мараева Е. В., Матюшкин Л. Б. // Молодой ученый. – 2012. – № 7 (42). – С. 33-36.

свидетельство о регистрации программы для ЭВМ:

12. Мараева Е. В., Мошников В. А., Гамарц А. Е. Определение состава твердых растворов методом моделирования рентгеновских дифракционных линий. Свидетельство № 2010615473 о государственной регистрации программы для ЭВМ.

соавторство в учебном пособии:

13. Диагностика материалов методами сканирующей зондовой микроскопии / Под ред. проф. Мошникова В. А. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2012. – 172 с.