

Размерные эффекты: «Влияние среднего размера частиц тонких пленок PbS на электрооптические свойства»

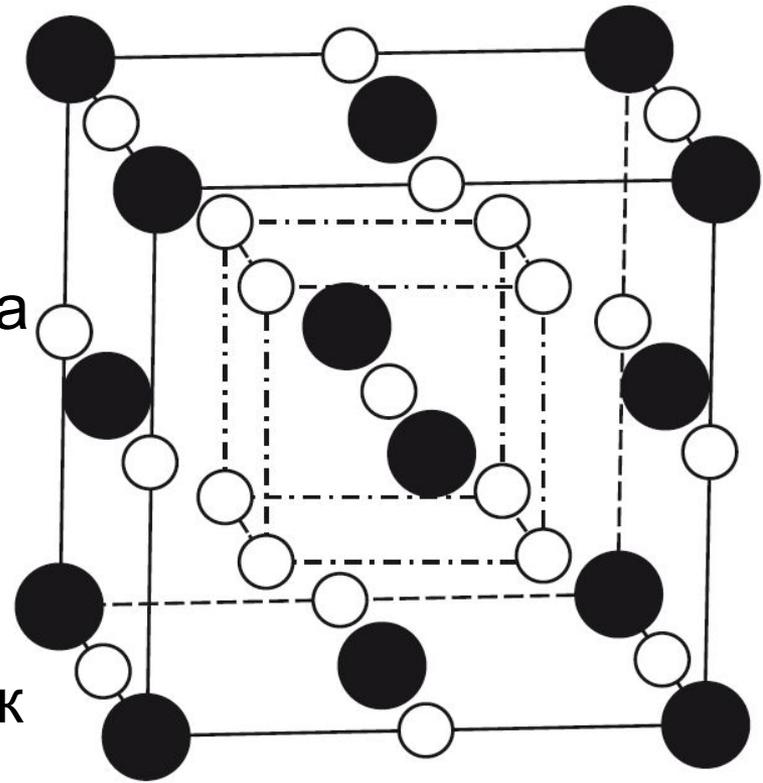
Терещенко
А.

Оптические свойства наноструктурированных плёнок сульфида свинца с кубической структурой типа $D03$
© С.И. Садовников, Н.С. Кожевникова, А.И. Гусев (Физика и техника полупроводников, 2011, том 45, вып. 12)

Исследуемое вещество:

- PbS – узкозонный полупроводник (с кубической структурой)
- При температуре 300К ширина запрещенной зоны монокристаллического сульфида свинца и поликристаллических крупнозернистых (bulk) пленок PbS равна 0.41–0.42 эВ

Сульфид свинца — хороший материал полупроводниковой техники, фотоприемников и детекторов ИК-диапазона.



Позиции атомов свинца (темный кружок) и серы (светлый кружок) в структуре пленки PbS (пр.гр. $Fm\bar{3}m$). Степени заполнения позиций 4(b) и 8(c) атомами серы составляют ~ 0.84 и ~ 0.08 соответственно. Позиции 8(c) соединены внутри элементарной ячейки штрихпунктирными линиями.

В чем размерный эффект?

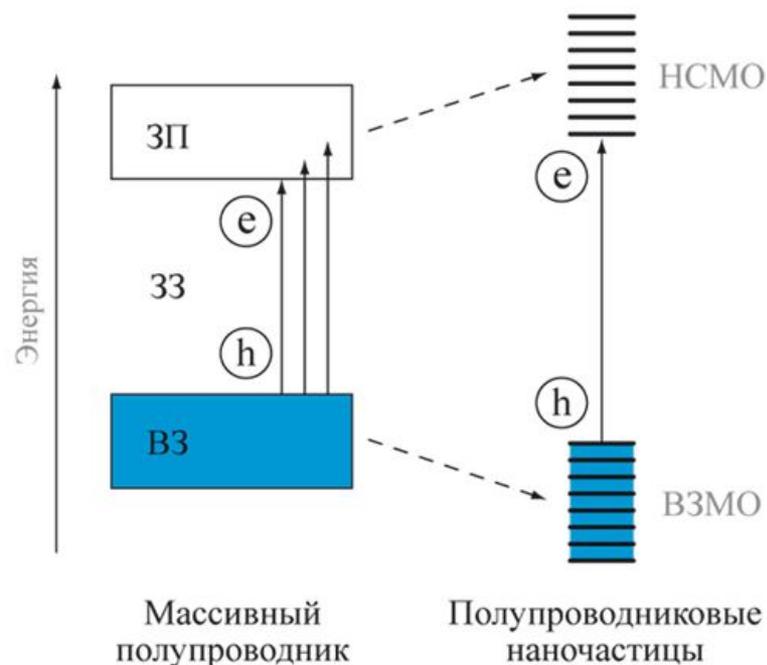
При уменьшении размера частиц (зерен) PbS до нескольких десятков нанометров и менее происходит значительное изменение его свойств:

- Сдвигается край поглощения в коротковолновую область (blue shift)
- Увеличивается ширина запрещенной зоны

Сульфиды кадмия и ртути, например, также проявляют подобные свойства. Подобный эффект характерен для полупроводниковых НЧ.

В чем заключается изменение свойств?

- При уменьшении среднего размера наночастиц пленок ширина запрещенной зоны E увеличивается от 0.85 до 1.5 эВ, что больше ширины зонь крупнозернистого PbS, равно 0.41 эВ.



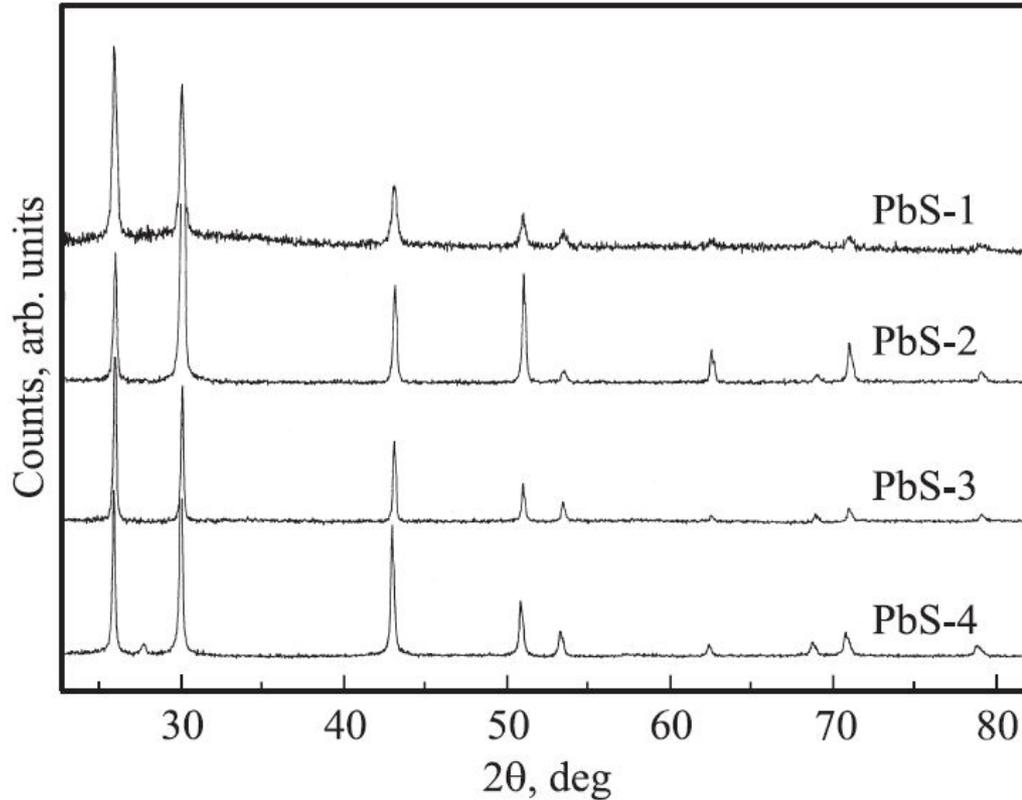
Это указывает на синее смещение полосы оптического поглощения в изученных наноструктурированных пленках

Как проводилось исследование?

- 1) Кристаллическую структуру нанопленок PbS и размеры зёрен изучали методом рентгеновской дифрактометрии (**XRD**) *in situ*.
- 2) Микроструктуру, химический состав пленок и распределение зерен по размерам изучали методом сканирующей электронной микроскопии (**SEM**).
- 3) Оптические свойства всех пленок PbS исследовали методом пропускания в диапазоне длин волн от (дальний УФ-диапазон) **200** до **3270** (ближний ИК) нм на ультрафиолетовом спектрофотометре при температуре 300К.
- 4) Толщину *H* пленок определяли на микроинтерферометре МИИ-4.

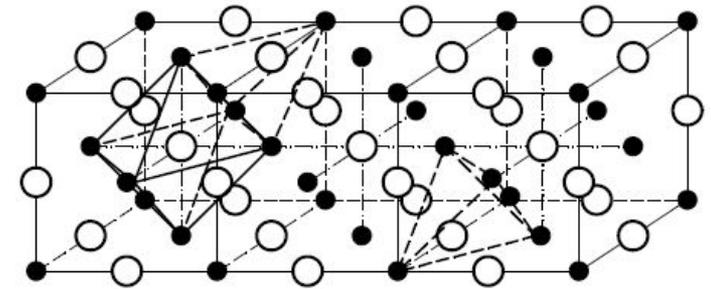
Исследовались поликристаллические наноструктурированные пленки PbS, синтезированные методом химического осаждения на стеклянной подложке толщиной от 120 до 400 нм.

Определение кристаллической структуры

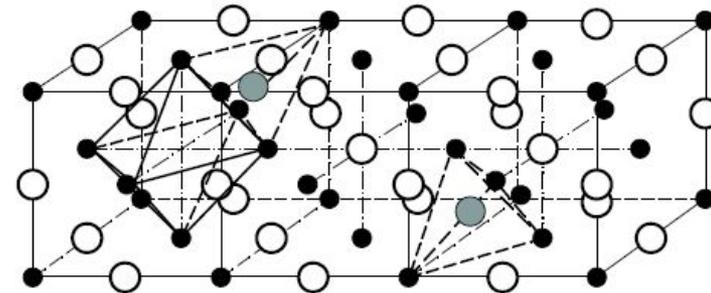


Рентгенограммы наноструктурированных пленок сульфида свинца PbS-1, PbS-2, PbS-3 и PbS-4. Все пленки содержат только кубический (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) сульфид свинца со структурой типа $D0_3$. Излучение $CuK\alpha_{1,2}$.

Пространственная $Fm\bar{3}m$



B1-type cubic (space group $Fm\bar{3}m$) structure of PbS

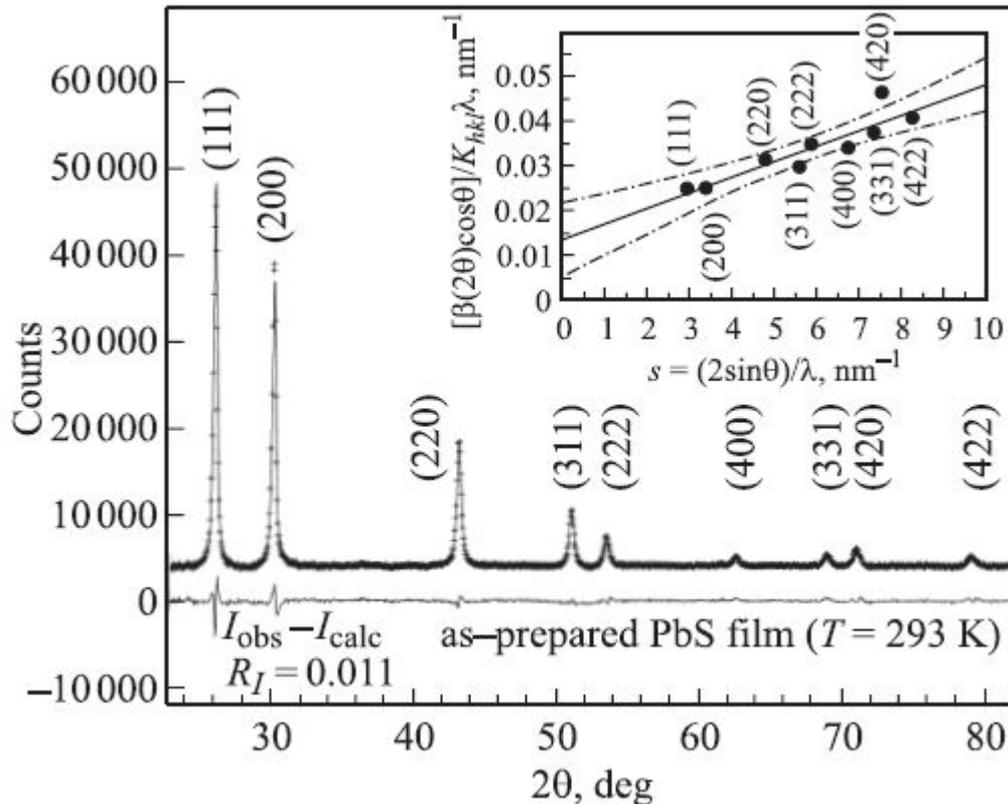


Model of cubic (space group $Fm\bar{3}m$) structure of PbS nanofilm

● Pb ○ S_{octa} ● S_{tetra}

$a = 0.59395 \pm 0.00005 \text{ nm}$.

Определение размеров частиц (XRD)



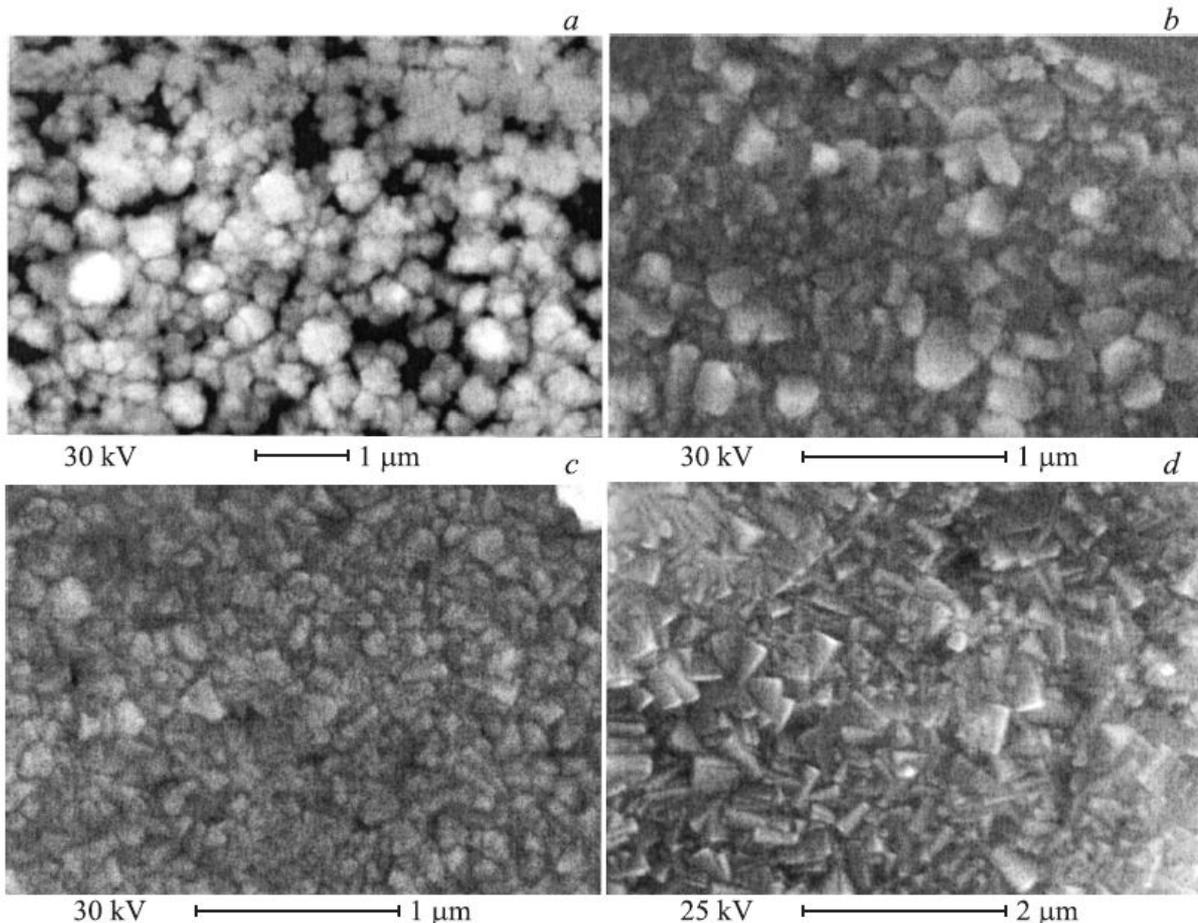
Оцененный по уширению дифракционных отражений средний размер частиц:

в синтезированной пленке PbS-1 равен **$70 \pm 10 \text{ нм}$** (после отжига до **80 нм**)

в пленках PbS-2, PbS-3 и PbS-4 **75 ± 15 , 65 ± 15 и $90 \pm 15 \text{ нм}$** соответственно.

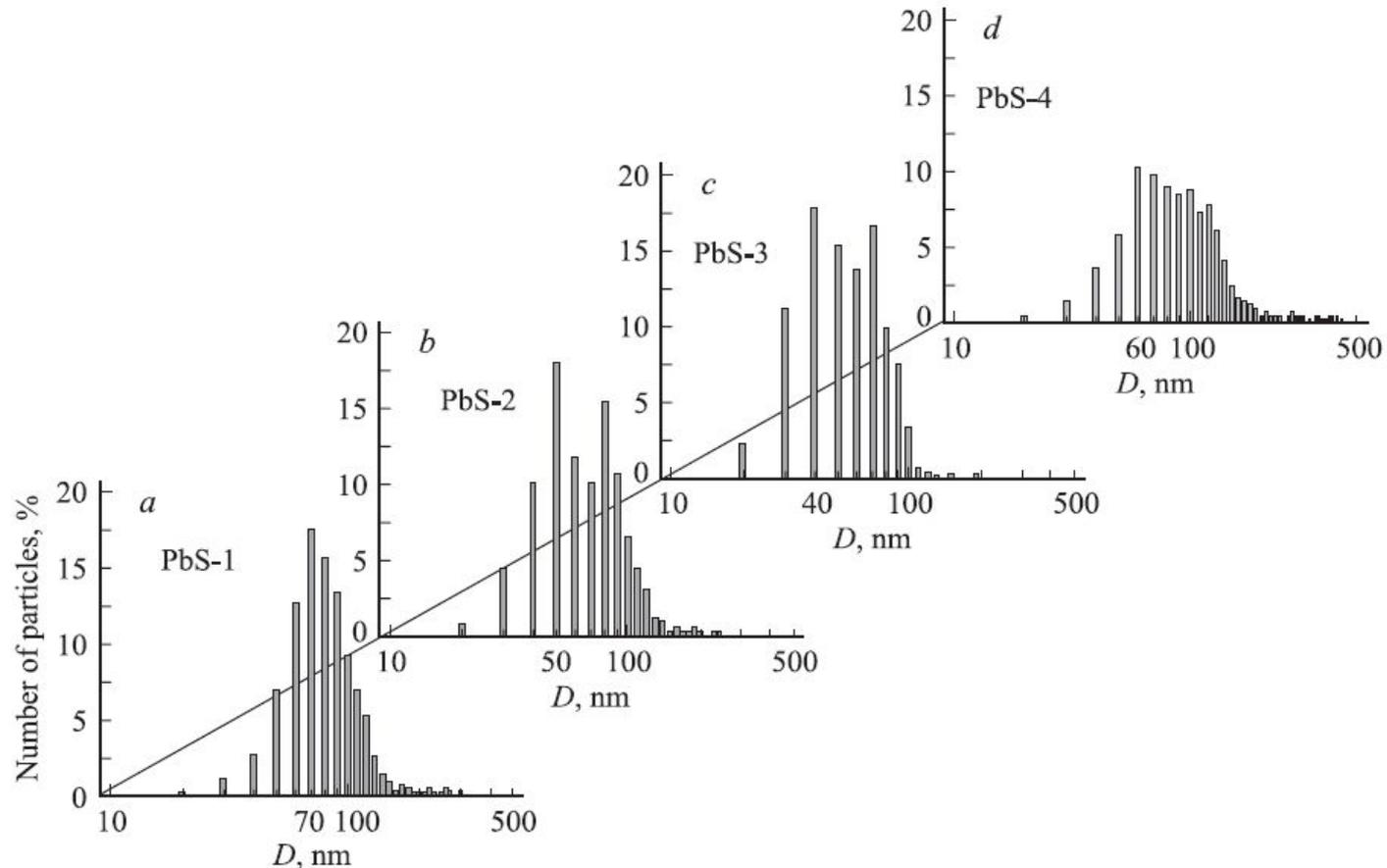
Разделение размерного и деформационного вкладов в уширение отражений и оценка среднего размера областей когерентного рассеяния, принимаемого как средний размер $\langle D \rangle$ частиц, выполнены экстраполяционным методом Вильямсона-Холла

Микроструктура пленок (SEM)



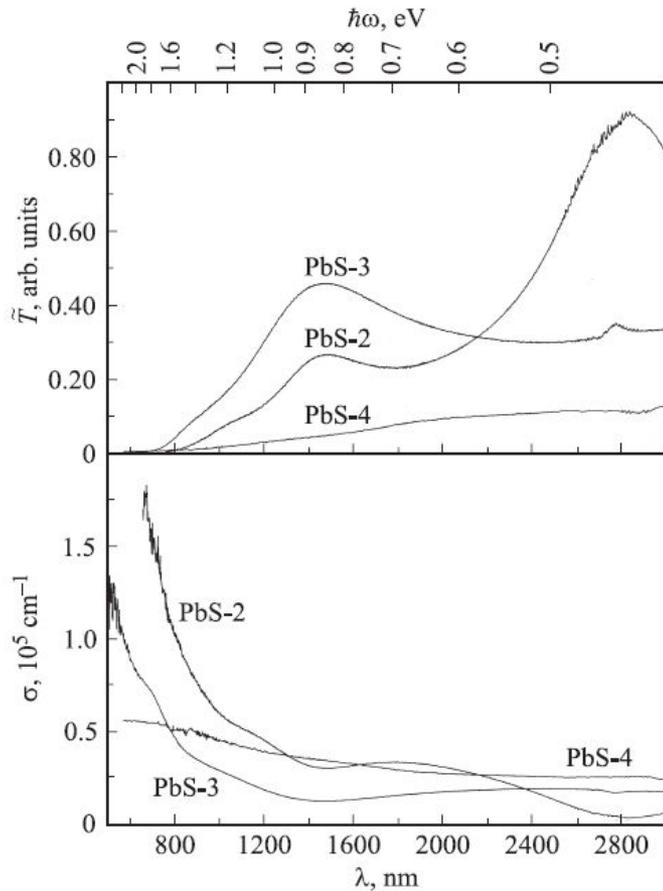
Микроструктура пленок PbS-1, PbS-2, PbS-3 и PbS-4 сульфида свинца: (a) в пленке PbS-1 наночастицы сульфида свинца с размерами менее 80–100 нм объединены в более крупные агломераты размером до 200–250 нм, степень сплошности пленки не превышает 80–85%; (b) пленка PbS-2 полностью покрывает подложку, наряду с мелкими зернами встречаются крупные зерна размером до 250 нм; (c) микроструктура пленки PbS-3 является наиболее однородной по размеру зерен; (d) зерна пленки PbS-4 хорошо огранены, более 65% всех зерен имеют размер менее 120 нм, ~ 6% зерен имеют размер от 250 до 400 нм.

Определение распределения по размерам частиц (SEM)



Размерные распределения наночастиц в пленках PbS-1, PbS-2, PbS-3 и PbS-4 сульфида свинца: (a) в пленке PbS-1 около половины всех частиц имеют размер от 60 до 80 нм; (b) пленка PbS-2 имеет бимодальное размерное распределение наночастиц с максимумами при 50 и 80 нм; (c) в пленке PbS-3 два максимума размерного распределения соответствуют частицам размером 40 и 70 нм; (d) в пленке PbS-4 наблюдается нечеткий максимум размерного распределения при 60 нм, около 50% всех частиц имеют размер в диапазоне $60 < D \leq 120$ нм.

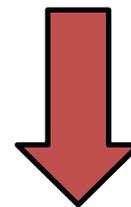
Оптические свойства плёнок PbS



Спектры пропускания $\tilde{T}(\lambda)$ (вверху) и поглощения $\sigma(\lambda)$ (внизу) плёнок PbS-2, PbS-3 и PbS-4, имеющих толщину 200 ± 20 , 300 ± 20 и 400 ± 20 нм соответственно.

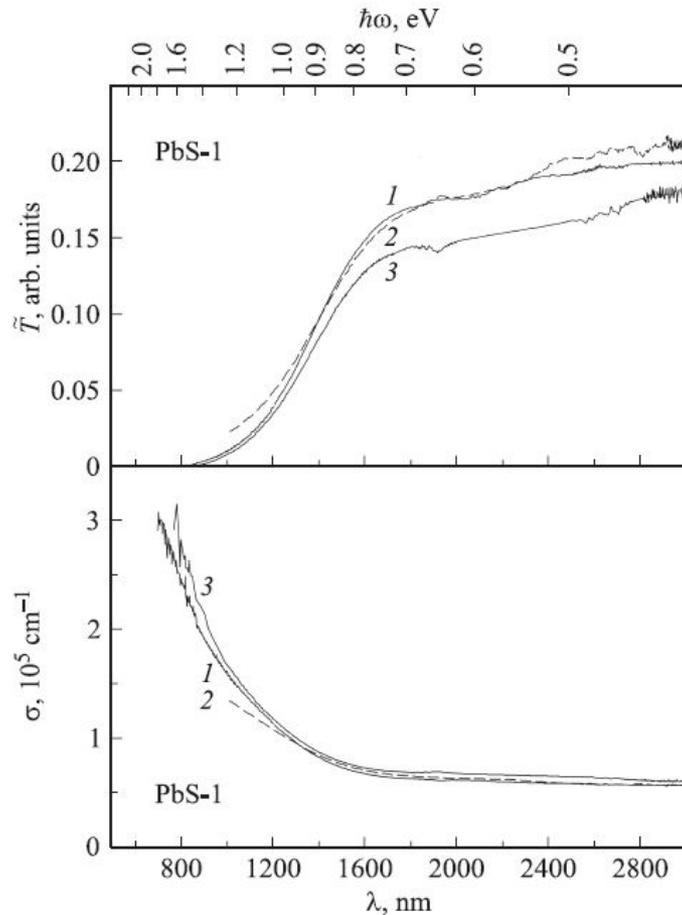
$E_g(\langle D \rangle) - ?$

$$\sigma(\omega) = \frac{A(\hbar\omega - E_g)^{1/2}}{\hbar\omega},$$



E_g

Оптические свойства плёнок PbS

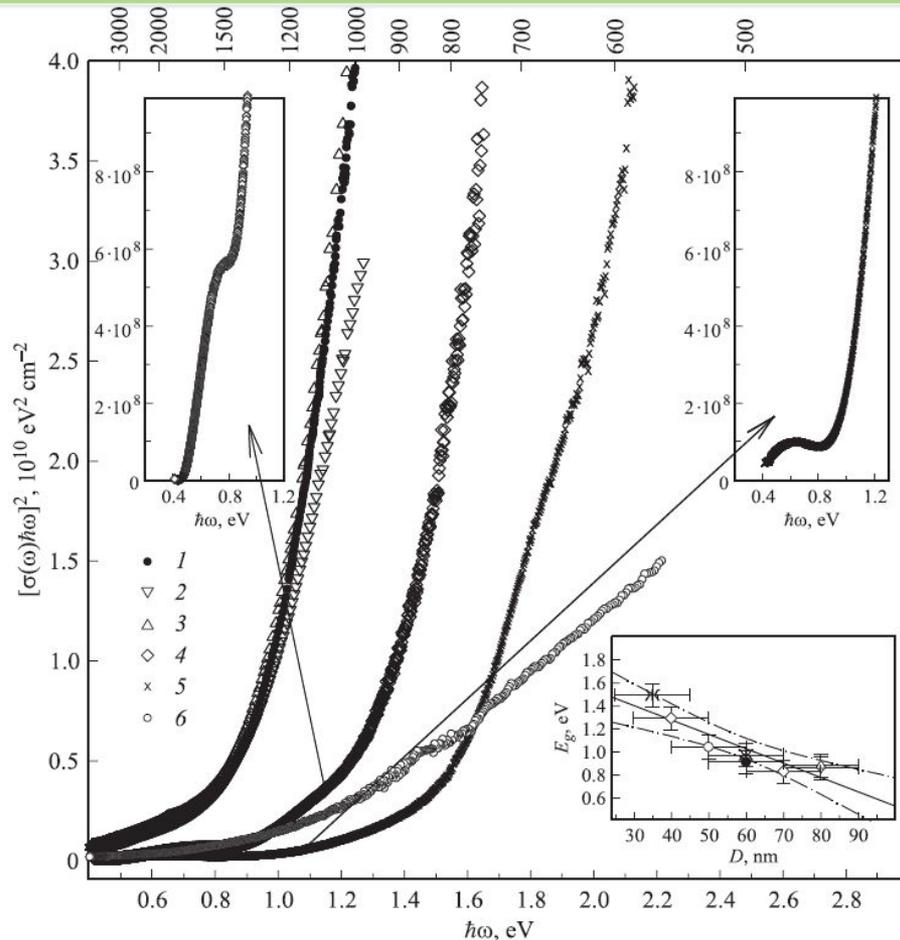


Спектры пропускания $\tilde{T}(\lambda)$ (вверху) и поглощения $\sigma(\lambda)$ (внизу) пленки PbS-1: 1 — синтезированная пленка PbS-1, 2 и 3 — пленка PbS-1, отожженная при температурах 473 и 523 К соответственно. Толщина всех пленок 120 ± 20 нм.

В идеальном случае $\sigma(\omega) \geq 0$ только при $\hbar\omega \geq E_g$ и экспериментальные результаты должны описываться **линейной** зависимостью.

В реальном эксперименте из-за размытия полосы поглощения зависимость вблизи края полосы **нелинейна**, поэтому ширину запрещенной зоны E_g определяют как величину отрезка, отсекаемого на оси $\hbar\omega$ касательной к линейной части экспериментальной кривой поглощения.

Оптические свойства плёнок PbS



Ширина запрещенной зоны изученных пленок при уменьшении среднего размера наночастиц от 80 до 35 нм растет от 0.8 ± 0.1 до 1.5 ± 0.1 эВ.

Спектры поглощения пленок сульфида свинца, построенные в энергетической шкале (для упрощения рисунка показана только каждая пятая экспериментальная точка): 1 — синтезированная пленка PbS-1; 2 и 3 — пленка PbS-1, отожженная при температурах 473 и 523 К; 4, 5 и 6 — синтезированные пленки PbS-2, PbS-3 и PbS-4 соответственно. На вставках сверху показано немонотонное изменение поглощения пленок PbS-2 и PbS-3 в области энергии $\hbar\omega = 0.4\text{--}1.1$ эВ. На вставке внизу показано изменение наблюдаемой ширины запрещенной зоны E_g в зависимости от размера D наночастиц в пленках сульфида свинца.

Ширина запрещенной зоны и размер наночастиц PbS

Для монодисперсных по размеру полупроводниковых наночастиц зависимость энергии экситона E от радиуса $R = D/2$:

$$E = E_b - \frac{\mu_{ex} e^4}{2n^2 \hbar^2} + \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2\mu_{ex} R^2} - \frac{1.78e^2}{\epsilon R}$$

Ширина запрещенной зоны крупнозернистого (bulk) кристалла

Энергия связи электрона и дырки

Кинетическая энергия экситона

Кулоновское взаимодействие электрона и дырки

Эффективная ширину запрещенной зоны для основного состояния ($n = 1$):

$$E_g(D) \sim \frac{1}{D^2}$$

$$E_g(R) = E_b + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu_{ex} R^2} - \frac{1.78e^2}{\epsilon R}$$

$\begin{matrix} \text{ЭВ} \\ = 0.41-0.42 \\ \sim 0.029 \text{ ЭВ} \end{matrix}$

Ширина запрещенной зоны и размер наночастиц PbS

Характеристики наноструктурированных пленок сульфида свинца PbS по толщине s , по размеру частиц D и ширине запрещенной зоны E_g

Пленка	Толщина $s \pm 20$ (нм)	Размер наночастиц			Ширина запрещенной зоны $E_g \pm 0.1$ (эВ)
		Рентгеновская дифракция $\langle D \rangle$ (нм)	Электронная микроскопия		
			* $D \pm 10$ (нм)	** $\langle D \rangle$ (нм)	
PbS-1 исходная	120	70 ± 10	70	60 (10–70)	0.92
PbS-1 (отжиг 473 К)	120	80 ± 10	–	–	0.87
PbS-1 (отжиг 523 К)	120	80 ± 10	–	–	0.89
PbS-2	200	75 ± 15	50	40 (10–50)	1.30
			80	70 (60–80)	0.84
PbS-3	300	65 ± 15	40	35 (10–40)	1.50
			70	60 (50–70)	0.98
PbS-4	400	90 ± 15	60	50 (10–60)	1.05

Зависимость ширины запрещенной зоны E_g от размера частиц PbS в наноструктурированных пленках определяли из спектров оптического пропускания синтезированных пленок PbS-1, PbS-2, PbS-3 и PbS-4, а также и на пленке PbS-1, отожженной при температурах 473 и 523К.

