

Оптические свойства и критические точки наноструктурированных тонких пленок PbSe

© М.Г. Гусейналиев¹, С.Н. Ясинова¹, Д.Н. Джалилли², С.И. Мехтиева²

¹ Институт природных ресурсов Нахичеванского отделения Национальной академии наук Азербайджана, Az-7000 Нахичевань, Азербайджан

² Институт физики Национальной академии наук Азербайджана, Az-1143 Баку, Азербайджан

E-mail: msalimascience@gmail.com

Поступила в Редакцию 3 февраля 2020 г.

В окончательной редакции 13 февраля 2020 г.

Принята к публикации 13 февраля 2020 г.

Для изучения оптических свойств наноструктурированных тонких пленок PbSe, полученных методом химического осаждения, был использован метод спектроскопической эллипсометрии. Для лучшего разрешения структуры межзонных переходов и определения критических точек используется функция $d^2\varepsilon/d\omega^2$, полученная путем численного дифференцирования экспериментальных данных диэлектрической функции ε/ω . Теоретическая подгонка была проведена с помощью программы „Graphical Analysis“. Наилучшая подгонка получена для двумерной (2D) формы критической точки ($m = 0$), для области энергий $E = 2-3$ эВ и была определена одна критическая точка, соответствующая $E_g = 2.5$ эВ. Это значение относится к переходу $L_4 \rightarrow L_6$ зоны Бриллюэна.

Ключевые слова: спектроскопическая эллипсометрия, зона Бриллюэна, химическое осаждение, селенид свинца, диэлектрическая функция, анализ критических точек.

DOI: 10.21883/FTP.2020.06.49379.9362

1. Введение

Халькогенидные соединения свинца с узкой запрещенной зоной (PbX, X = S, Se, Te), (0.2–0.41 эВ), являются одними из наиболее изученных соединений за последние десятилетия из-за их широкого технологического применения, и их интересных и необычных физических свойств. Тонкие слои этих соединений широко используются в производстве фотодиодов, солнечных элементов, лазеров, термоэлектрических преобразователей [1–4]. Вместе с семейством халькогенидов CdX (CdS, CdSe, CdTe) системы PbX используются для получения гетерогенных нанокристаллов с новыми физическими свойствами [5–8].

Одна из причин такого широкого изучения соединений PbX заключается в том, что в отличие от всех других полупроводников температурный коэффициент их запрещенной зоны — положительный (например, для PbSe $\beta = 5.1 \cdot 10^{-4}$ эВ/К).

Соединения селенида свинца имеют прямую узкую энергетическую щель (0.28 эВ) в точке L зоны Бриллюэна и характеризуются высокой диэлектрической проницаемостью и большим радиусом экситона Бора.

Поскольку ширина запрещенных зон этих полупроводников в значительной степени зависит от размеров кристаллитов, они считаются подходящими материалами в качестве поглотителей в солнечных элементах.

Имеются сообщения о получении солнечных элементов на основе нанокристаллов PbS, PbSe и PbS_xSe_{1-x} [9–11] и между нанокристаллами PbX [12–14].

Данная работа посвящена изучению результатов эллипсометрических измерений наноструктурированных

тонких пленок PbSe, полученных методом химического осаждения на стеклянные подложки.

Определение критических точек, которые соответствуют разрешенным прямым межзонным переходам полупроводника, является основной задачей в физике полупроводников. Спектроскопическая эллипсометрия наилучшим образом подходит для этой задачи, так как мнимая часть диэлектрической функции соответствует плотности состояний. Для определения критических точек проводилась подгонка теоретических функций к экспериментальным кривым. Для выполнения процесса подгонки многие исследователи используют сложные вычисления [15], алгоритмы Савицкого-Голея и SA [16,17].

Для выполнения анализа критических точек использовались вторые производные диэлектрической функции. Подгонка осуществлялась в программной среде „Graphical Analysis“.

2. Образцы и методика эксперимента

Раствор, используемый для получения тонких пленок PbSe методом химического осаждения, готовили путем смешивания взятых в равных по объему (13 мл) количествах каждого из следующих растворов: 0.07 М ацетат свинца ($Pb(CH_3COO)_2$), 0.3 М гидроксид натрия (NaOH), 0.06 М триэтанолламин ($C_6H_{15}NO_3$) и 0.17 М селеносульфат натрия (Na_2SeSO_3). Селеносульфат натрия (Na_2SeSO_3) готовили путем кипячения в колбе с обратным холодильником 0.425 г порошка селена и 1.245 г

безводного сульфата натрия (Na_2SO_3) в 100 мл дистиллированной воды в течение 7 ч при 90°C . Нерастворенные частицы селена отфильтровывали после охлаждения раствора до комнатной температуры [18].

Тонкие пленки PbSe были получены в 60-миллилитровом стакане, на очищенных в кислой среде стеклянных подложках. Стеклянная подложка была погружена в стакан вертикально. В течение всего процесса раствор хорошо перемешивали магнитом. Температура ванны поддерживалась на уровне 40°C . После периода осаждения 20 мин подложки вынимали из стакана, промывали дистиллированной водой и высушивали.

После этих процессов на стеклянной подложке была получена темно-коричневая, однородная тонкая пленка PbSe с хорошей адгезией.

Рентгенографические исследования тонких пленок PbSe были проведены на дифрактометре „D-8 ADVANCE“ для значений 2θ в диапазоне от 20 до 70° для CuK (1.54 \AA) излучения.

Морфологические и микроструктурные свойства тонких пленок PbSe, полученных на стеклянных подложках, были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа „Hitachi TM-3000“. Оптические свойства исследованы на спектроскопическом эллипсометре J.A.WOOLLAM M2000DI. Спектроскопическая эллипсометрия позволяет определить оптические параметры, такие как диэлектрическая функция из главных углов эллипсометрии Ψ и Δ . Измерения проведены в углах от 60 до 75° с шагом 5° в спектральном диапазоне $0.74\text{--}6.45 \text{ эВ}$. Угол 60° использован для моделирования, в качестве модели выбрана система тонкая пленка–полубесконечная подложка.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показан рентгеновский дифракционный спектр тонкой пленки PbSe, полученной химическим осаждением. Как видно из спектра, положения и интенсивности всех пиков тонкой пленки PbSe совпадают со стандартами PbSe.

На рис. 2 представлено изображение наноструктурированной тонкой пленки PbSe. Как видно, тонкая пленка PbSe состоит из наностержней длиной $5\text{--}6 \text{ мкм}$ и шириной 150 нм .

На рис. 3 даны главные углы эллипсометрии Ψ и Δ , кругами показаны данные эксперимента, а сплошными линиями показаны расчетные данные, полученные из модели. Как видно из рисунка, имеется хорошее согласие эксперимента с расчетными данными, средняя квадратичная ошибка составляет 9.8 , в эллипсометрии приемлемой считается величина < 20 .

Из построенной модели было установлено, что толщина тонкой пленки составляет 239.36 нм , а шероховатость поверхности составляет 27.59 нм .

На основе построенной модели для тонкой пленки PbSe извлечены действительная ϵ_1 и мнимая части ϵ_2 диэлектрической функции. Извлеченные компоненты спек-

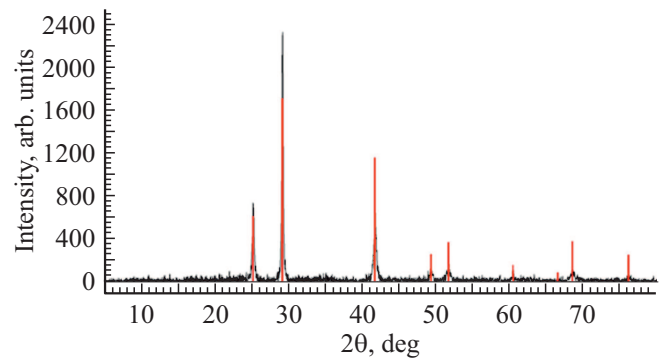


Рис. 1. Рентгенодифракционный спектр тонких пленок PbSe, полученных методом химического осаждения.

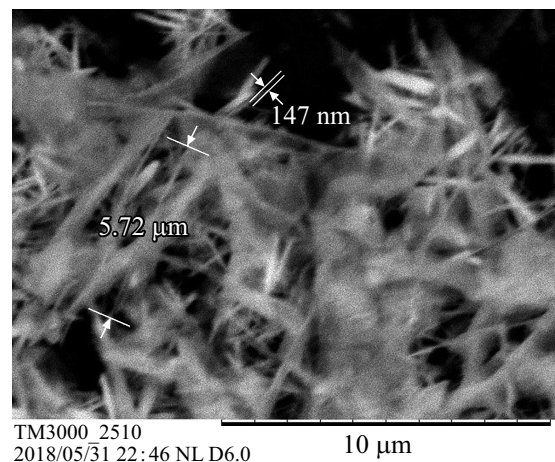


Рис. 2. Наностержни в тонкой пленке PbSe.

тральной зависимости диэлектрической функции приведены на рис. 4.

Для проведения анализа критических точек были получены вторые производные $d^2\epsilon_1(\omega)/d\omega^2$ и $d^2\epsilon_2(\omega)/d\omega^2$ экспериментальных зависимостей $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$ с помощью программы „Graphical analysis“.

Для проведения подгонки, использована вторая производная аналитического выражения комплексной диэлектрической функции [19], написанная в тригонометрической форме:

$$\frac{d^2\epsilon}{d\omega^2} = A^1(\Omega)^{m-2/2} \left\{ \cos \left[(m-2) \arccos \left(\frac{\omega-E}{\Omega^{1/2}} \right) + \theta \right] + i \sin \left[(m-2) \arcsin \left(\frac{\omega-E}{\Omega^{1/2}} \right) + \theta \right] \right\}, \quad (1)$$

где A — амплитуда, E — критическая точка, Γ — уширение, θ — угол экситонной фазы, $A^1 = -m(m-1)A$ и $\Omega = (\omega-E)^2 + \Gamma^2$. В зависимости от типа критической точки параметр m в выражении (1) может принимать следующие значения: $\frac{1}{2}$, 0 , $-\frac{1}{2}$ и -1 для трехмерной (3D), двухмерной, одномерной и экситонной критических точек соответственно.

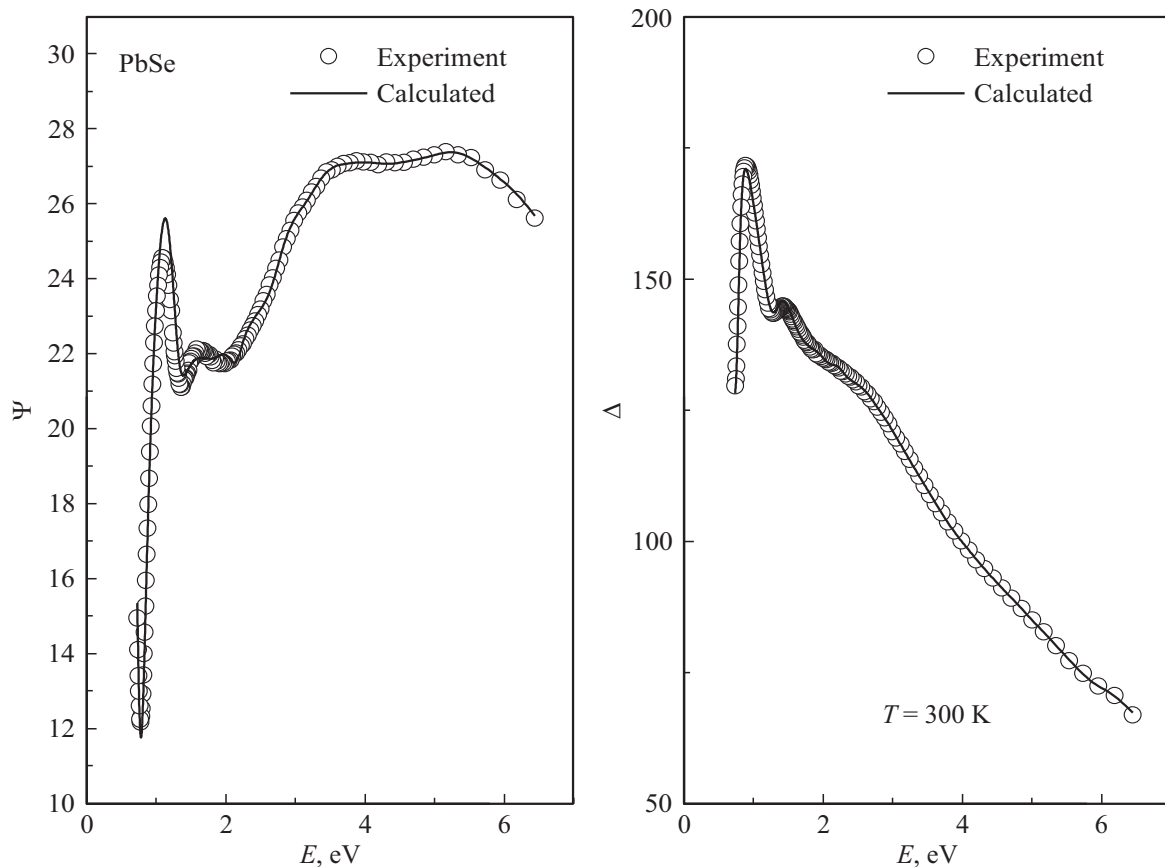


Рис. 3. Главные углы эллипсометрии Ψ и Δ .

Для случая $m = 0$, которое относится к типу двумерной (2D) критической точки, выражение (1) выглядит следующим образом:

$$\frac{d^2\varepsilon}{d\omega^2} = \frac{A}{\Omega} \left\{ -2\text{arc cos} \left(\frac{\omega - E}{\Omega^{1/2}} \right) + \theta \right\} + i \sin \left[-2\text{arc sin} \left(\frac{\omega - E}{\Omega^{1/2}} \right) + \theta \right]. \quad (2)$$

Для выполнения процесса подгонки используются действительные $d^2\varepsilon_1(\omega)/d\omega^2$ и мнимые $d^2\varepsilon_2(\omega)/d\omega^2$ компоненты функции (1) (для $m \neq 0$) или (2) (для $m = 0$).

Кривые $d^2\varepsilon_1(\omega)/d\omega^2$ и $d^2\varepsilon_2(\omega)/d\omega^2$, полученные из экспериментальной зависимости $\varepsilon_1(\omega)$ и $\varepsilon_2(\omega)$, сравниваются в процессе подгонки с кривыми $d^2\varepsilon_1(\omega)/d\omega^2$ и $d^2\varepsilon_2(\omega)/d\omega^2$, полученными с помощью функций (1) и (2), и для самой близкой подгонки определяются параметры подгонки A, E, Γ и θ .

Известно, что действительная и мнимая части диэлектрической функции связаны соотношением Краммерса-Кронинга, так называемый принцип причинности, данные соотношения соответствуют данному принципу.

На рис. 5 экспериментальные зависимости вторых производных $\varepsilon_1(\omega)$ (черные круги) и $\varepsilon_2(\omega)$ (синие круги) и теоретические кривые подгонки (черные и

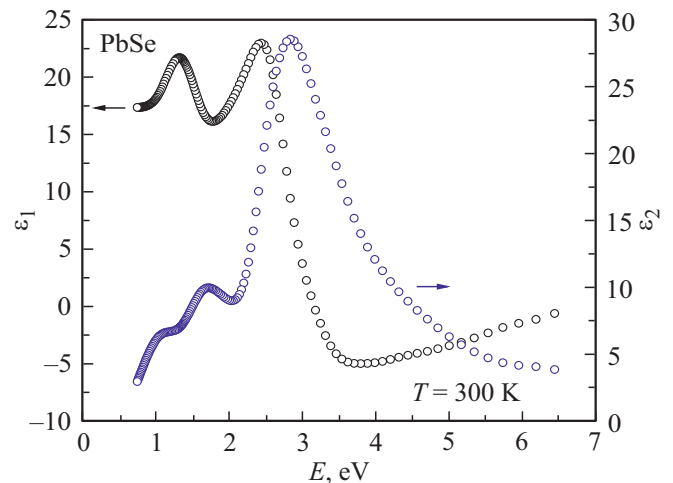


Рис. 4. Спектральные зависимости действительной ε_1 и мнимой ε_2 частей комплексной диэлектрической функции тонкой пленки PbSe.

синие сплошные линии соответственно), полученные из выражения (2) на основе программы „Graphical analysis“.

В области 0.74–2 эВ полного согласия подгонки с экспериментом не получилось, тем не менее наблюдаются 3 критические точки 0.845, 1.326 и 1.907 эВ.

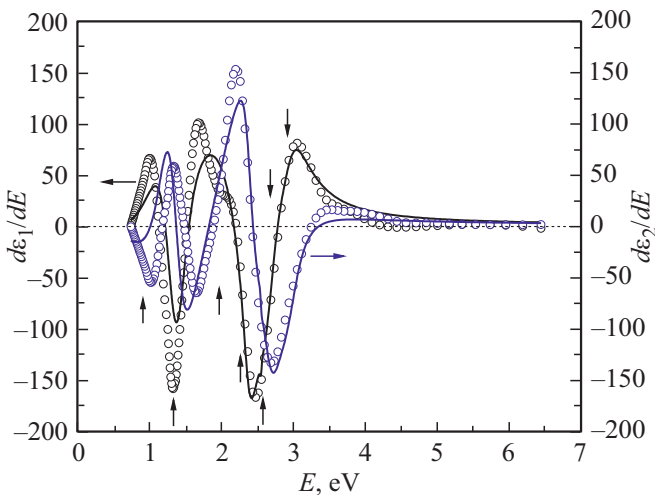


Рис. 5. Вторые производные экспериментальных зависимостей $\varepsilon_1(\omega)$ и $\varepsilon_2(\omega)$ отмечены кружками черного и синего цвета соответственно, кривые подгонки тонкой пленки PbSe — сплошными линиями. Вертикальными стрелками отмечено положение обнаруженных критических точек.

Тщательно проанализировав эти кривые, установлено, что хорошая подгонка получается в диапазоне 2–3 эВ, на рисунке эта область выделена серым цветом. В этой области также наблюдаются критические точки в энергиях 2.156, 2.381, 2.574, 2.674 и 2.916 эВ. Наилучшая подгонка в этой области была получена для двумерного (2D) типа критической точки ($m = 0$) и были определены константы, участвующие в теоретическом выражении: $A = 15$, $E = 2.38$, $\Gamma = 0.13$ и $\gamma = 0.5$.

Значение $E = 2.38$ эВ, найденное как критическая точка для тонкой пленки PbSe в результате подгонки, очень близко к теоретически рассчитанному $E = 2.3$ эВ и соответствует двумерному (2D) состоянию критической точки и переходу $L_4 \rightarrow L_6$ зоны Бриллюэна [20].

Область энергий фотона > 3 эВ соответствует высокоэнергетической (валентной) плазме, в данной области критические точки не могут наблюдаться, так как критические точки соответствуют межзонным переходам.

4. Заключение

Методом химического осаждения получены тонкие пленки PbSe, состоящие из наностержней длиной 5–6 мкм и шириной 150 нм. Извлечены действительная часть E_1 и мнимая часть диэлектрической функции.

Проводился анализ критических точек с помощью программы „Graphical analysis“. Наблюдались три критические точки 0.845, 1.320 и 1.907 эВ. Хорошая подгонка получилась в диапазоне 2–3 эВ. В этой области также наблюдаются критические точки при энергиях 2.156, 2.381, 2.574, 2.674 и 2.915 эВ. Наилучшая подгонка в этой области получена для двумерного (2D) типа критической точки ($m = 0$) и определены константы,

$A = 15$, $E = 2.38$, $\Gamma = 0.13$ и $\theta = 0.5$, участвующие в теоретическом выражении.

Значение $E = 2.38$ эВ, найденное как критическая точка для PbSe в результате подгонки, очень близко к теоретически рассчитанному $E = 2.3$ эВ и соответствует двумерному (2D) состоянию критической точки и переходу $L_4 \rightarrow L_6$ зоны Бриллюэна.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Chatterjee, U. Pal. Opt. Eng., **32**, 2923 (1993).
- [2] T.K. Chaudhuri. Int. J. Eng. Res., **16**, 481 (1992).
- [3] H. Preier. Appl. Phys., **20**, 189 (1979).
- [4] Z. H. Dughaish. Physica B, **322**, 205 (2002).
- [5] H. Lee, H.C. Leventis, S.-J. Moon, P. Chen, S. Ito, S.A. Haque, T. Tores, F. Nüesch, T. Geiger, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Md.K. Nazeeruddin. Adv. Funct. Mater., **19**, 2735 (2009).
- [6] M. Casavola, M.A. van Huis, S. Bals, K. Lambert. Chem. Mater., **24**, 294 (2012).
- [7] H. Groiss, E. Kaufmann, G. Springholz, T. Schwarzl, G. Hesser, F. Schäffler, W. Heiss. Appl. Phys. Lett., **91**, 222106 (2007).
- [8] N.M. Ravindram, G. Preeti, C. Jinsoo. Inf. Phys. Technol., **50**, 21 (2007).
- [9] J. Tang, X. Wang, L. Brzozowski, D.A.R. Barkhouse. Adv. Mater. Weinheim, **22**, 1398 (2010).
- [10] J.M. Luther, M. Law, M.C. Beard, Q. Song. Nano Lett., **8**, 3488 (2008).
- [11] W. Ma, J.M. Luther, H. Zheng, Y. Wu, A.P. Alivisatos. Nano Lett., **9**, 1699 (2009).
- [12] S.W. Tsang, H. Fu, R. Wang, J. Lu, K. Yu, Y. Tao. Appl. Phys. Lett., **95**, 183505 (2009).
- [13] J.J. Choi, Y. Lim, M.B. Santiago-Berrios, M. Oh, B. Hyun, L. Sun. Nano Lett., **9**, 3749 (2009).
- [14] K.S. Leschkie, T.J. Beatty, M.S. Kang, D.J. Norris, E.S. Aydil. ACS Nano, **3**, 3638 (2009).
- [15] M. León, R. Serna, S. Levchenko, A. Nateprov, A. Nicorici, J.M. Merino, E. Arushanov. J. Appl. Phys., **101**, 013524 (2007).
- [16] M. Corana, C. Marchesi, Martini, S. Ridella. ACM Transactions on Mathematical Software, **13** (3), 262 (1987).
- [17] М. Кардона. Модуляционная спектроскопия (М., Мир, 1972) с. 416.
- [18] T.R. Kumar, M. Vedamalai. Int. J. Pure Appl. Mathematics, **119** (12), 6665 (2018).
- [19] P. Lautenschlager, M. Garriga, S. Logothetidis, M. Cardona. Phys. Rev. B, **35**, 9174 (1987).
- [20] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. Оптические свойства полупроводников (Киев, Наук. думка, 1987) с. 608.

Редактор Г.А. Оганесян

Optical properties and critical points of nanostructured PbSe thin films

M.H. Huseynaliyev¹, S.N. Yasinova¹, D.N. Jalilli²,
S.I. Mekhtiyeva²

¹Institute of Natural Resources
of the Nakhchivan Branch,
Azerbaijan National Academy of Sciences,
Az-7000 Nakhchivan, Azerbaijan

²Institute of Physics
of the Azerbaijan National Academy of Sciences,
Az-1143 Baku, Azerbaijan

Abstract Spectroscopic ellipsometry (SE) method has been used to investigate the optical properties of nanostructured PbSe thin films obtained by chemical bath deposition (CBD) method. For a better resolution of the structure of interband transitions and for determination of critical points, the function $d^2\varepsilon/d\omega^2$ obtained by numerical differentiation of the experimental data of the dielectric function $\varepsilon(\omega)$ is used. The theoretical fitting was carried out using the „Graphical Analysis“ program. The best fit is obtained with a 2D-critical point line shape ($m = 0$) for $E = 2-3$ eV energy region. One critical point corresponding to $E_g = 2.5$ eV have been determined. This value is attributed to the $L_4 \rightarrow L_6$ transition of the Brillouin zone.