

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова

С. П. Зимин  
Е. С. Горлачев

# **НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ СВИНЦА**

Ярославль 2011

УДК 539.21:541.182  
ББК В 379  
3 62

*Рекомендовано  
Редакционно-издательским советом университета  
в качестве научного издания.*

Рецензенты:

Гременок В. Ф., д-р физ.-мат. наук, заведующий лабораторией физики твердого тела ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»; кафедра физики и прикладной математики Владимирского государственного университета имени А. Г. и Н. Г. Столетовых

**Зимин, С. П. Наноструктурированные халькогениды свинца:**  
3 62 монография / С. П. Зимин, Е. С. Горлачев; Яросл. гос. ун-т им. П. Г. Демидова. – Ярославль: ЯрГУ, 2011. – 232 с.  
ISBN 978-5-8397-0861-7

В монографии излагается современное состояние науки о формировании, исследовании и свойствах наноструктурированных полупроводников халькогенидов свинца PbX (X = Te, Se, S). Рассмотрены размерные эффекты в изучаемых материалах, подробно обсуждены новые подходы создания низкоразмерных систем на основе электрохимических и плазменных процессов.

Книга предназначена для специалистов в области микро- и нанoeлектроники, полупроводникового материаловедения, физики твердого тела, для студентов и аспирантов соответствующих специальностей.

Ил. 105. Библиогр.: 353 назв.

*Издание осуществлено при финансовой поддержке Аналитической ведомственной целевой программы  
«Развитие научного потенциала высшей школы  
на 2009–2011 годы (проекты 2.1.1/466 и 2.1.1/13083)».*

УДК 539.21:541.182  
ББК В 379

ISBN 978-5-8397-0861-7

© Ярославский государственный  
университет им. П. Г. Демидова, 2011

# СОДЕРЖАНИЕ

<b>Введение.....</b>	<b>7</b>
<b>Глава 1. Физические характеристики халькогенидов свинца в объемном состоянии. Методы синтеза нанокристаллов и нанонитей .....</b>	<b>11</b>
<b>1.1. Свойства объемных полупроводников PbTe, PbSe, PbS .....</b>	<b>11</b>
<b>1.2. Методы формирования низкоразмерных систем на основе халькогенидов свинца.....</b>	<b>15</b>
1.2.1. Формирование моодисперсных нанокристаллов халькогенидов свинца.....	16
1.2.1.1. Синтез квантовых точек в матрицах на основе полимеров .....	17
1.2.1.2. Синтез квантовых точек в стекляннх матрицах.....	22
1.2.1.3. Формирование квантовых точек в пористых матрицах (цеолиты, золь-гели).....	27
1.2.1.4. Синтез квантовых точек гидротермальным методом .....	29
1.2.1.5. Получение коллоидных моодисперсных нанокристаллов халькогенидов свинца в водных растворах.....	32
1.2.1.6. Получение коллоидных моодисперсных нанокристаллов халькогенидов свинца методом высокотемпературного синтеза .....	34
1.2.1.7. Выращивание квантовых точек халькогенидов свинца методом молекулярно-лучевой эпитаксии .....	45
1.2.2. Формирование нанонитей халькогенидов свинца .....	53
1.2.2.1. Коллоидный синтез нанонитей.....	54
1.2.2.2. Гидротермальный метод формирования нанонитей .....	60
1.2.2.3. Химическое осаждение .....	61

1.2.2.4. Эпитаксиальный рост нанонитей халькогенидов свинца по механизму «пар – жидкость – кристалл» .....	64
1.2.2.5. Электрохимическое осаждение .....	66
1.2.2.6. Принц-технология .....	68

## **Глава 2. Размерные эффекты при переходе халькогенидов свинца в нанометровый диапазон ..... 71**

<b>2.1. Величина боровского радиуса экситона в халькогенидах свинца .....</b>	<b>73</b>
<b>2.2. Ширина запрещенной зоны наноструктурированных халькогенидов свинца .....</b>	<b>79</b>
<b>2.3. Изменение знака температурной зависимости ширины запрещенной зоны .....</b>	<b>87</b>
<b>2.4. Изменение диэлектрической функции для халькогенидов свинца.....</b>	<b>89</b>
<b>2.5. Теплопроводность наноструктурированных халькогенидов свинца .....</b>	<b>90</b>
<b>2.6. Осцилляции кинетических коэффициентов в квантовых ямах.....</b>	<b>95</b>
<b>2.7. Изменение постоянной решетки .....</b>	<b>98</b>
<b>2.8. Размерный эффект в испарении и кристаллизации .....</b>	<b>101</b>
<b>2.9. Размерный эффект в просветлении.....</b>	<b>103</b>
<b>2.10. Другие размерные эффекты в халькогенидах свинца .....</b>	<b>105</b>
<b>2.11. Области применения наноструктурированных халькогенидов свинца .....</b>	<b>108</b>
2.11.1. Устройства альтернативной энергетики.....	109
2.11.2. Применение в устройствах опто- и наноэлектроники .....	119
2.11.3. Применение в медицине и биологии .....	129



<b>Глава 3. Электрохимические и плазменные методы наноструктурирования халькогенидов свинца .....</b>	<b>132</b>
<b>3.1. Формирование наноструктурированных пористых слоев халькогенидов свинца методом анодной электрохимической обработки .....</b>	<b>132</b>
3.1.1. Методика проведения анодной электрохимической обработки слоев халькогенидов свинца на кремниевых подложках .....	134
3.1.2. Морфология пористых пленок и нанопористых многослойных систем PbX на кремнии .....	138
3.1.2.1. <i>Пористые слои PbTe</i> .....	139
3.1.2.2. <i>Пористые слои PbSe</i> .....	143
3.1.3. Структурные и физические параметры наноструктурированных пористых слоев халькогенидов свинца.....	148
3.1.3.1. <i>Величина пористости и геометрические параметры пор</i> .....	148
3.1.3.2. <i>Модификация элементного состава, электрических и оптических характеристик при формировании нанопористых халькогенидов свинца с низкоразмерными структурами</i> .....	154
<b>3.2. Формирование наноструктурированных халькогенидов свинца методами плазменной обработки .....</b>	<b>162</b>
3.2.1. Методика плазменной обработки пленочных структур со слоями халькогенидов свинца.....	162
3.2.2. Скорости распыления халькогенидов свинца в аргоновой плазме .....	164
3.2.3. Эффект микромаскирования при плазменной обработке эпитаксиальных пленок PbX.....	174
3.2.4. Морфологические свойства наноструктур PbX, формируемых при обработке в аргоновой плазме.....	182
3.2.5. Исследование влияния внешних воздействий на параметры наноструктур халькогенидов свинца, получаемых методом плазменной обработки .....	186

3.2.5.1. Влияние термического отжига на морфологические параметры наноструктур халькогенидов свинца.....	187
3.2.5.2. Влияние электронного облучения на процессы наноструктурирования поверхности поликристаллических пленок халькогенидов свинца в плазме .....	189
3.2.6. Формирование массивов нанонитей халькогенидов свинца под маской травления методом плазменной обработки .....	192
<b>Заключение .....</b>	<b>199</b>
<b>Литература .....</b>	<b>200</b>

## Введение

Бинарные соединения халькогенидов свинца  $PbX$  ( $X = Te, Se, S$ ) и твердые растворы на их основе являются в настоящее время базовыми полупроводниковыми материалами для систем инфракрасной оптоэлектроники и термоэлектрических устройств. Исторически это были одни из первых активно изучаемых полупроводниковых материалов, исследования которых заложили основы физики полупроводников и полупроводниковых приборов. Стефан (Stefan) в 1865 г. при изучении природных кристаллов галенита ( $PbS$ , *galena*) впервые наблюдал различные знаки термоэдс, соответствующие электронной и дырочной проводимости полупроводников. В 1874 г. Брауном (Braun) было описано явление выпрямления на точечном контакте галенита и металла, положившее начало развитию науки о контактных явлениях в твердотельной электронике. В 1888 г. Шаперон (Shaperon) получил высокие значения коэффициента термоэдс в кристаллах сульфида свинца в широком интервале температур, что позволило в дальнейшем разработать на основе  $PbX$  эффективные термоэлектрические устройства. Первые фотосопротивления с рабочей длиной волны около 3 мкм на основе галенита создал в университете Берлина в 1933 г. Кутцер (Kutzscher), дав импульс развитию инфракрасной оптоэлектроники на основе халькогенидов свинца. В годы Второй мировой войны подобные приборы применялись немецкой стороной для регистрации излучения нагретых моторов самолетов.

За прошедшие полтора века пройден большой путь технологических разработок, накоплен богатый материал о структурных, электрофизических, оптических, термоэлектрических и других параметрах бинарных соединений  $PbTe$ ,  $PbSe$ ,  $PbS$  и твердых растворов на их основе, о применении кристаллов и пленок халькогенидов свинца в устройствах различного назначения. В начале 50-х гг. XX в. были разработаны эффективные методы роста монокристаллов  $PbTe$ ,  $PbSe$ ,  $PbS$ , позволившие целенаправленно управлять электрофизическими и структурными параметрами и перейти от естественных кристаллов к искусственным. Через два десятилетия на смену монокристаллам пришли пленочные структуры, на основе которых формировались сначала однослойные

приборные системы, а затем и многослойные структуры (сверхрешетки, структуры с квантовыми ямами) с уникальными физическими свойствами. Эти сведения детально систематизированы в отечественных и зарубежных монографиях разных лет [1–8 и др.], позволяя специалисту найти необходимую информацию о данном классе узкозонных полупроводниковых материалов.

В последние годы интерес к халькогенидам свинца резко возрос в связи с новыми возможностями, появляющимися при переходе материалов в область нанометровых размеров. Специфические особенности халькогенидов свинца, связанные с малыми эффективными массами носителей, высокими значениями диэлектрической проницаемости делают этот класс материалов перспективным для реализации условий размерного квантования и локализации носителей. Переход к квантовым размерным эффектам осуществляется в данных материалах уже при размерах 30–50 нм, в то время как для кремния необходимо достигнуть размеров менее 4–5 нм. Первыми публикациями по созданию низкоразмерных систем PbX и изучению квантовых размерных эффектов следует считать статьи 1980 г. [9, 10] по формированию свехрешеток на основе теллурида свинца методами горячей стенки и лазерного напыления. Через несколько лет появляются важные работы по созданию одиночных квантовых ям селенида свинца и теллурида свинца для лазеров ИК-диапазона [11]. Параллельно с этим особый интерес вызывают публикации австрийских [12] и советских [13, 14 и др.] групп по формированию и исследованию сверхрешеток. За прошедшие годы появилось большое число литературных источников о наноразмерных объектах халькогенидов свинца, однако отсутствуют обобщение и систематизация полученных теоретических и экспериментальных исследований. Среди обзоров последних лет только работы [6–8] касаются проблем создания и изучения халькогенидов свинца в условиях нанометровых размеров.

Согласно определению, данному В. Ю. Киреевым [15], под термином **«наноструктурирование»** будем понимать **«создание в структуре материала физических или химических фаз субнанометровых размеров, которые следует рассматривать как своеобразные наночастицы, отделенные от остальной структуры поверхностями раздела»**. К наноструктурированным материалам, по мнению автора [15], относятся «диспергированные нанопо-

рошки, нанокристаллические зерна, наноразмерные полиморфные фазы, наноразмерные структурные дефекты, поверхностные наноструктуры (наноямки, нановыступы, наноканавки, наностенки), объемные наноструктуры (нанопоры и нанокапилляры), наноразмерные химические фазы, наноразмерные структуры (нанонити, наностержни), пленки разных веществ нанометровой толщины (сформированные в периодической последовательности) и т. д.».

Авторы в данном издании ставят своей целью на основании литературных данных и результатов собственных исследований провести промежуточный анализ состояния проблемы формирования и изучения свойств наноструктурированных объектов халькогенидов свинца. Из рассмотрения целенаправленно исключены разделы, описывающие формирование и свойства сверхрешеток и квантовых ям, подробно рассмотренные, например, в [6, 7, 16]. Обращаем внимание читателя на важную особенность при чтении книги. Поскольку в тексте использованы оригинальные графические зависимости из различных источников, то одно обозначение может соответствовать различным физическим величинам. Например, обозначение  $R$  используется и как радиус частицы, и как ее размер (диаметр), и как универсальная газовая постоянная. В этом случае необходимо смотреть на расшифровку этого обозначения в соответствующем фрагменте текста.

Авторы отдают себе отчет в существующей трудности работы в условиях большого потока новых публикаций по рассматриваемой теме, но считают необходимым выполнение этой работы для предварительной систематизации имеющихся данных. В первой главе будут рассмотрены вопросы формирования наноструктурированных полупроводников  $PbX$ , описаны основные методы синтеза нанокристаллов и нанонитей. Вторая глава посвящена свойствам наноразмерных объектов, характеристике возникающих размерных эффектов и анализу возможных областей применения. В третьей главе описаны предложенные авторами новые методики наноструктурирования изучаемых материалов, показана возможность получения пористых квантово-размерных пленок халькогенидов свинца, рассмотрены процессы наноструктурирования поверхности  $PbX$  и формирования нанонитей халькогенидов свинца по механизму «пар – жидкость – кристалл» методами плазменной обработки.

Данная монография предназначена для инженеров и научных работников, специализирующихся в области твердотельной электроники и термоэлектрических систем. Надеемся, что книга будет полезна аспирантам и студентам, выполняющим научные разработки по данной тематике. Авторы выражают глубокую признательность всем коллегам, кто принимал участие в выполнении совместных исследований и обсуждении полученных результатов. Особенно нас поддерживало внимание со стороны д-ра Ханса Цога (H. Zogg) из Швейцарского национального института технологий, участвовавшего в проведении ряда совместных работ. Слова признательности авторы выражают д-ру физ.-мат. наук И. И. Амирову, канд. физ.-мат. наук В. В. Наумову, канд. физ.-мат. наук Э. Ю. Бучину, аспирантам нашей группы, без которых проведение экспериментальных исследований и издание данной книги были бы невозможны.

# **Глава 1. Физические характеристики халькогенидов свинца в объемном состоянии. Методы синтеза нанокристаллов и нанонитей**

В данной главе будет проведен обзор существующих методов формирования наноструктурированных полупроводников халькогенидов свинца  $PbX$  на примерах управляемого синтеза ансамблей нанокристаллов и нанонитей. В начале книги, чтобы дать читателю возможность сравнивать в дальнейшем характеристики нанометровых объектов с соответствующими данными для объемных материалов, приводится краткое описание основных параметров халькогенидов свинца  $PbTe$ ,  $PbSe$  и  $PbS$  в массивном состоянии [1–8, 17, 18].

## ***1.1. Свойства объемных полупроводников $PbTe$ , $PbSe$ , $PbS$***

Халькогениды свинца  $PbX$  относятся к классу полупроводниковых соединений  $A^{IV}B^{VI}$  и являются узкозонными материалами с шириной запрещенной зоны менее 0,5 эВ. В зарубежной научной литературе данные бинарные соединения имеют еще одно название – бинарные «соли свинца» (lead salts). В природе материалы существуют в виде минералов алтаита ( $PbTe$ ), клаусталита ( $PbSe$ ) и галенита ( $PbS$ ), однако для приборных применений эти минералы в настоящее время не используются. По внешнему виду кристаллы халькогенидов свинца непрозрачны и обладают характерным металлическим блеском. Все они отличаются большой хрупкостью. Способность к раскалыванию тем больше, чем ниже температура кристалла. Раскалывание исчезает с повышением температуры (для  $PbS$  – при температуре выше 700°C, для  $PbSe$  – выше 350°C и для  $PbTe$  – выше 300°C).

Кристаллы  $PbX$  обладают кубической гранецентрированной решеткой типа  $NaCl$  (структурный тип  $B1$ , пространственная группа  $Fm\bar{3}m - O_h^5$ ). Величина постоянной решетки в ряду  $PbS$ - $PbSe$ - $PbTe$  увеличивается от 5,94 Å до 6,46 Å (табл. 1). Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) для всех материалов примерно одинаков и находится в интервале (19,4–

$19,8) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Важной особенностью халькогенидов свинца является высокая температура плавления (1193–1351 К) по сравнению с температурой плавления свинца (510 К). Этот эффект будет играть свою положительную роль при формировании наноструктур  $\text{PbX}$  по методу «пар – жидкость – кристалл».

Таблица 1

**Свойства бинарных полупроводников  $\text{PbX}$  [1–8, 17, 18]**

Параметр	$\text{PbS}$	$\text{PbSe}$	$\text{PbTe}$
Кристаллическая структура (система, группа)	Кубическая, $\text{O}_h^5$	Кубическая, $\text{O}_h^5$	Кубическая, $\text{O}_h^5$
Постоянная решетки (300 К), Å	5,94	6,12	6,46
ТКЛР (300 К), $\text{K}^{-1}$	$19,4 \cdot 10^{-6}$	$19,4 \cdot 10^{-6}$	$19,8 \cdot 10^{-6}$
Плотность, $\text{г/см}^3$	7,6	8,3	8,2
Температура плавления, К	1387	1355	1190
Молярная масса	120	143	168
Энергия сублимации (300 К), ккал/моль	56,7	54	53,5
Энергия диссоциации молекул газа (300 К), ккал/моль	81,8	70,0	54,7
Ширина запрещенной зоны $E_g$ (300 К), эВ	0,41	0,29	0,32
Ширина запрещенной зоны $E_g$ (77 К), эВ	0,31	0,19	0,22
Ширина запрещенной зоны $E_g$ (4,2 К), эВ	0,29	0,17	0,19
Статическая диэлектрическая проницаемость (77 К)	178–184	227	1300
Высокочастотная диэлектрическая проницаемость (77 К)	18–40	24	33–35
Показатель преломления ( $\lambda = 3 \text{ мкм}$ , 300 К)	4,1	4,6	5,3
Эффективная масса электронов $m_{n1}/m_0$ (4,2 К) $m_{n2}/m_0$ (4,2 К)	0,105 0,080	0,070 0,040	0,240 0,024
Эффективная масса дырок $m_{p1}/m_0$ (4,2 К) $m_{p2}/m_0$ (4,2 К)	0,105 0,075	0,068 0,034	0,310 0,022
Концентрация собственных носителей (300 К), $\text{см}^{-3}$	$2 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{16}$	$1,5 \cdot 10^{16}$
Коэффициент теплопроводности (300 К), $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	3,0	1,7	2,3



Химическая связь в халькогенидах свинца в значительной степени обусловлена ковалентной составляющей. Важная особенность термодинамических параметров бинарных солей свинца состоит в том, что теплота сублимации значительно меньше или сравнима с энергией диссоциации молекул. Это приводит к тому, что при сублимации, эффузии или при радиационной обработке халькогенидов свинца поверхность в основном покидают молекулы  $PbX$  и их комплексы, что будет обсуждаться в последующих главах. Бинарные соли свинца имеют способность к окислению в атмосфере воздуха, что требует процессов защиты открытых участков поверхности и представляется особенно актуальным при переходе в область нанометровых размеров.

В халькогенидах свинца абсолютный минимум зоны проводимости и абсолютный максимум валентной зоны находятся на краю зоны Бриллюэна в направлениях  $\langle 111 \rangle$  ( $L$ -точках). Поэтому в них имеется четыре максимума и четыре минимума, а материалы относятся к полупроводникам с прямой запрещенной зоной. Поверхности постоянной энергии вблизи дна зоны проводимости и потолка валентной зоны имеют форму эллипсоидов вращения.

Ширина запрещенной зоны  $E_g$  при комнатной температуре составляет 0,41 эВ для  $PbS$ , 0,29 эВ для  $PbSe$  и 0,32 эВ для  $PbTe$ . При понижении температуры величина  $E_g$  для всех составов уменьшается. Для определения величины запрещенной зоны при разных температурах  $T$  применима эмпирическая формула

$$E_g(T) = E_1 + \sqrt{E_2^2 + \alpha^2(T + \Theta)^2}, \quad (1)$$

где значения вспомогательных параметров  $E_1$  равны 263, 125, 171,5 мэВ,  $E_2$  составляют 20, 20, 12,8 мэВ,  $\alpha$  соответствуют 0,506, 0,506, 0,440 мэВ/К,  $\Theta$  принимаются равными 0, 0 и 20 К для  $PbS$ ,  $PbSe$  и  $PbTe$  соответственно. Поскольку в интервале температур 4,2–300 К энергетический зазор соответствует энергии квантов ИК-излучения и, кроме того,  $PbX$  являются прямозонными полупроводниками, халькогениды свинца представляют собой основной рабочий материал для создания фотоприемников и излучателей инфракрасного диапазона на длине волны 2–6 мкм.

Важной особенностью халькогенидов свинца является чрезвычайно высокая статическая диэлектрическая проницаемость ( $10^2$ - $10^3$ ) и большая (по сравнению с другими полупроводниками) высокочастотная диэлектрическая проницаемость (табл. 1). Кристаллическая решетка солей свинца, во-первых, эффективно экранирует возможные зарядовые флуктуации. Во-вторых, как будет показано ниже, указанные значения высокочастотной диэлектрической проницаемости приводят к высоким значениям боровского радиуса экситона, что определяет сравнительно большие размеры нанообъектов, соответствующие условиям размерного квантования. Высоким значениям боровского радиуса экситона способствуют также малые эффективные массы электронов и дырок. В табл. 1 приведены эти значения для продольных ( $m_l$ ) и поперечных ( $m_t$ ) составляющих по отношению к массе свободного электрона  $m_0$ .

Малая ширина запрещенной зоны бинарных соединений PbX приводит к высокой собственной концентрации носителей заряда, которая при комнатной температуре составляет  $2 \cdot 10^{15}$ – $3 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Электрические свойства халькогенидов свинца во многом определяются отклонениями от стехиометрии. Избыток атомов свинца вызывает электронную электропроводность, а избыток халькогена – дырочную. Только за счет отклонения от стехиометрии можно целенаправленно варьировать концентрацию электронов и дырок в материале вплоть до значений  $10^{18}$ – $10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Малые значения эффективных масс носителей определяют высокие величины подвижностей носителей заряда, которые возрастают с понижением температуры. В результате этого, например, подвижность носителей заряда в PbTe при 4,2 К достигает значений порядка  $10^2$  м<sup>2</sup>/(В·с).

Халькогениды свинца обладают высокими коэффициентами термоэдс, малой теплопроводностью и поэтому являются эффективными материалами для создания промышленных полупроводниковых термоэлементов. Наиболее высокие показатели с точки зрения термоэлектрической эффективности имеют широко применяемые устройства на основе теллурида свинца, работающие при температурах 300–700°С.

До начала 90-х гг. XX в. считалось, что параметры, приведенные для PbX в табл. 1, являются неизменными. В следующих

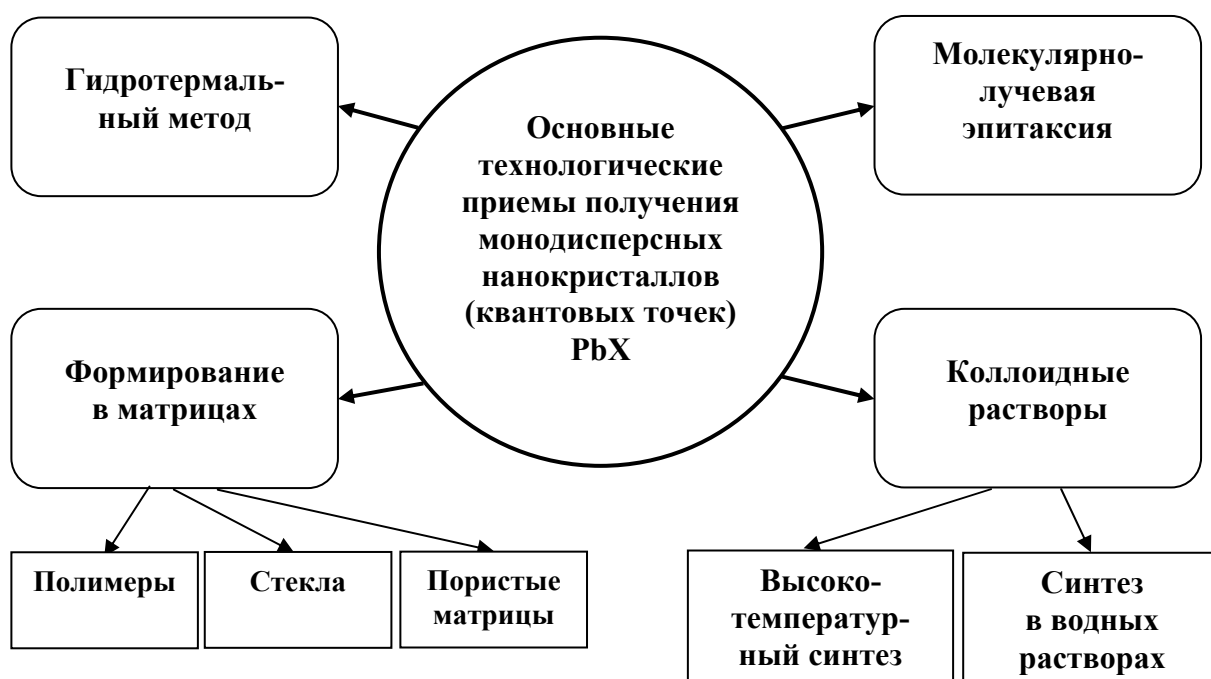
разделах будет показано, что процессы наноструктурирования халькогенидов свинца способны целенаправленно изменить свойства материалов, придать им новые положительные качества. При этом значительно расширяются области применения. Наряду с решением базовых задач по улучшению параметров устройств ИК-оптоэлектроники и термоэлектрических систем, появляются новые перспективные направления использования халькогенидов свинца, простирающиеся от систем телекоммуникаций до медико-биологических применений.

## ***1.2. Методы формирования низкоразмерных систем на основе халькогенидов свинца***

В последнее время большое внимание уделяется улучшению функциональных характеристик полупроводниковых материалов халькогенидов свинца (таких как термоэлектрическая добротность, спектры пропускания, спектры отражения и пр.) путем нанесения на подложку или введения в газообразную среду, жидкую фазу или твердую матрицу элементов  $PbX$  нанометровых размеров. Если размеры этих кристаллических элементов по всем трем направлениям меньше 100 нм, то они относятся к нанокристаллам. При условии, что эти размеры меньше боровского радиуса экситона  $a_B$  для данного материала (см. главу 2), такие объекты имеют право называться квантовыми точками (объектами с нулевой размерностью, 0D системой). По аналогии с этим определением ясна разница между нанонитями (размер в двух направлениях меньше 100 нм) и квантовыми нитями (размер в двух направлениях меньше  $a_B$ , 1D система), между пленками с нанометровой толщиной (толщина менее 100 нм) и квантовыми плоскостями (толщина менее  $a_B$ , 2D система). Полупроводниковые 0D, 1D и 2D наноструктуры обладают уникальными свойствами, определяющими их использование в интегральных устройствах различного назначения. С этой точки зрения разработка новых методов синтеза наноструктур  $PbX$  является актуальной и востребованной задачей современной технологии. Вниманию читателя предлагается обзор технологических приемов создания нанокристаллов и нанонитей  $PbTe$ ,  $PbSe$  и  $PbS$ . Методы роста тонких пленок  $PbX$  хорошо описаны в монографиях [6, 7, 16], технологические приемы формирования нанокристаллических пленок

методами химического, электрохимического и вакуумного осаждения на неориентированные и охлаждаемые подложки широко известны [19, 20, 21, 22 и др.]. Поэтому методики синтеза наноструктурированных пленок PbX в книге не приводятся, а их свойства (как квантовых плоскостей, так и пленок с нанокристаллической структурой) будут рассмотрены ниже.

### **1.2.1. Формирование монодисперсных нанокристаллов халькогенидов свинца**



*Рис. 1. Диаграмма-классификация основных методов формирования монодисперсных нанокристаллов халькогенидов свинца*

В данном разделе мы остановимся на анализе современных методов контролируемого синтеза и управления размерами нанокристаллов PbX, рассмотрим наиболее важные результаты по созданию нанокompозитных материалов на их основе. К настоящему времени разработано несколько подходов к формированию нанокристаллов халькогенидов свинца. На рис. 1 представлена базовая систематизация существующих методов. Далее на конкретных примерах будут рассмотрены каждый из указанных подходов и проведен анализ работ, внесших наиболее весомый вклад в данную область нанотехнологии. Необходимо отметить, что практически все рассматриваемые здесь подходы относятся к

технологической группе «*bottom-up*» в которой низкоразмерные структуры создаются при постройке из отдельных элементов (атомов, молекул, кластеров) в ходе индуцированных различными способами процессов самоформирования. Принципиально новые «*top-down*» подходы к наноструктурированию халькогенидов свинца, разработанные авторами книги, будут детально изложены в последней главе.

#### **1.2.1.1. Синтез квантовых точек в матрицах на основе полимеров**

Полупроводниковые нанокристаллы в оптически прозрачной матрице представляют в последнее время значительный интерес в силу большого потенциала их использования в нелинейной оптике, например в фотонных переключателях. Органические материалы, такие как полимеры и неорганические стекла, традиционно используются в качестве матриц для полупроводниковых наноструктур. Полимеры служат хорошими матрицами для наноструктурированных материалов за счет того, что они легко поддаются технологической обработке и демонстрируют долгосрочную стабильность. Хотя размер кластера в полимерных пленках не так хорошо определен, как, например, в цеолитах, он может изменяться от мономолекулярного состояния до объемного материала, чтобы покрыть практически весь диапазон.

Первой работой, в которой были получены квантовые точки халькогенидов свинца в матрице полимера, была работа Ванга [23]. Был использован полимер этилен-15%, сополимер метакриловой кислоты (*E-ММА*). Процедура синтеза представляла собой внедрение ионов  $Pb^{2+}$  в полимерную пленку и последующую реакцию с сероводородом  $H_2S$ . Размер кластеров  $PbS$  при этом может задаваться путем вариации используемых концентраций  $Pb^{2+}$  и последующих термических процессов обработки. Собственным механизмом изменения размеров в пленке иономера является ионная агрегация. Ионы  $Pb^{2+}$  существуют в виде ионных доменов в полиэтиленовой пленке, координируемых отрицательно заряженными карбоксильными группами. В ходе реакции с  $H_2S$  кластеры  $PbS$  формируются внутри данных ионных доменов и остаются относительно локализованными. Нагрев может мобилизовать эти кластеры и вызвать агломерацию в более крупные частицы. На рис. 2

приведены спектры поглощения в зависимости от диаметра частиц. Видно, что по мере уменьшения среднего размера нанокластеров (для его определения использовались рентгеновские методы) край поглощения смещается в сторону более высоких энергий – с длины волны 3200 нм для объемного материала до 530 нм для очень малых частиц. Рентгеновские измерения показали, что кубическая структура каменной соли объемного PbS сохраняется примерно до 25 Å. Край поглощения для кластеров размером менее 13 Å относительно независим от температуры в диапазоне от 298 до 4 К. Это отличается от наблюдаемой температурной зависимости объемного PbS, где ширина запрещенной зоны смещается в сторону меньших энергий при понижении температуры. Подобная нечувствительность к температуре и появление дискретных полос поглощения указывают на то, что кластеры PbS размером менее 13 Å являются молекулярными по своей природе.

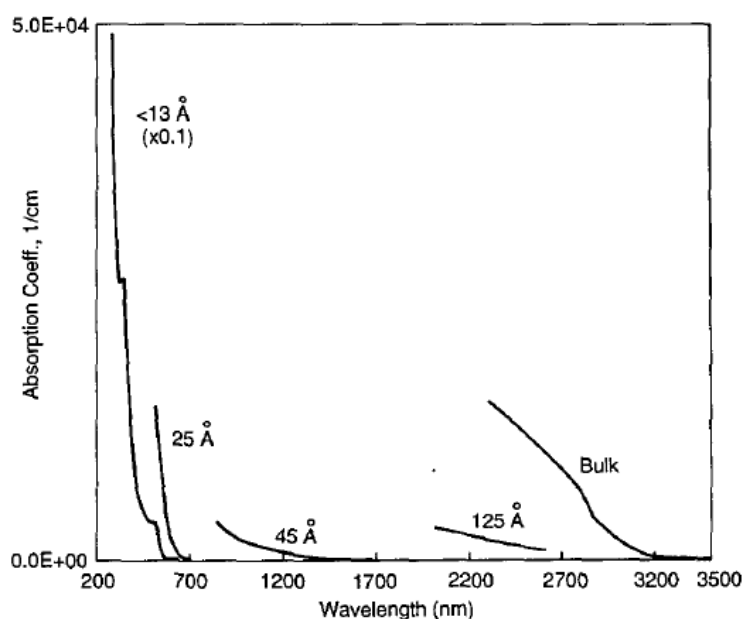


Рис. 2. Спектры поглощения наночастиц PbS в пленке полимера при вариации размера [23]

Авторы [24] показали синтез нанокластеров PbS в микрофазно-разделенных пленках диблок сополимеров, содержащих карбоновые кислоты в одном из блоков. Свинец выборочно поглощался содержащими кислоту доменами при обработке полимерных пленок тетраэтилсвинцом. PbS формировался в ходе последующей обработки пленок  $H_2S$ . Полученные нанокластеры PbS были характеризованы методами рентгеновской дифракции, просвечиваю-

щей электронной микроскопии (ПЭМ), и УФ-спектроскопии. Авторы [24] установили, что размер кластера можно контролировать, изменяя параметры обработки, такие как температуру, наличие координирующих баз и время экспозиции в  $H_2S$ .

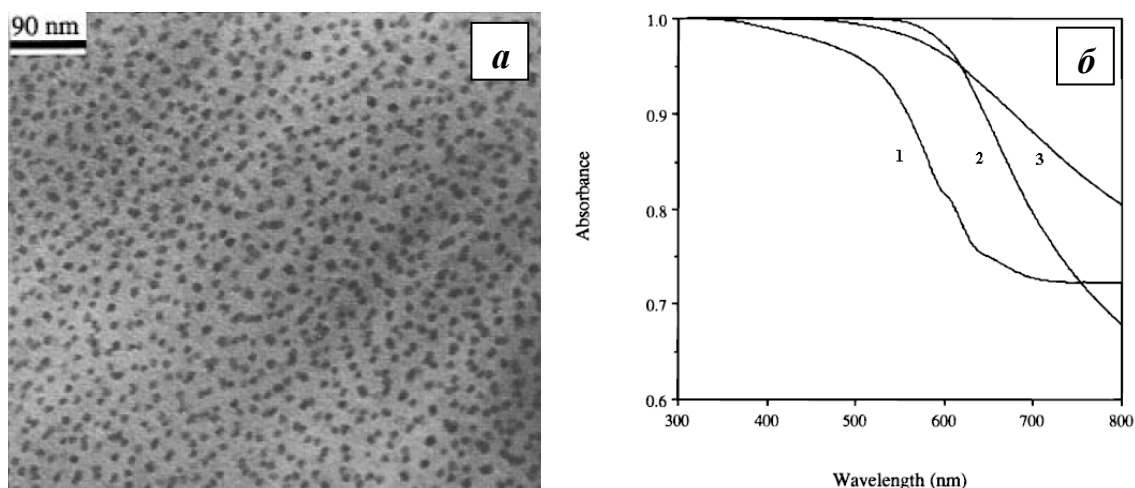


Рис. 3. а – просвечивающая электронная микроскопия полимерного слоя со сформированными нанокластерами Pb; б – спектры УФ-поглощения для пленок диблок сополимера со сферическими нанокластерами PbS: (1) одна обработка, (2) две обработки, (3) обработка с добавлением пиридина [24]

Наименьшие нанокластеры (рис. 3,а) формировались при комнатной температуре при однократном проведении процесса синтеза. Исследования методом УФ-спектроскопии в видимой области показали, что для данных образцов край поглощения соответствует наименьшей длине волны (рис. 3,б). Второй проход через этот процесс приводит к увеличению размера кластера и в результате к смещению края поглощения в длинноволновую область. Синтез в присутствии пиридина приводит к еще большему увеличению размера кластера и, следовательно, к большему красному смещению края полосы поглощения. Для оценки размера кластера от порога поглощения была использована теоретическая модель, и рассчитанные размеры кластеров в 1,7 и 2 нм для случаев одно-и двухшаговой обработок находились в том же диапазоне, что и данные ПЭМ.

В работе [25] в качестве матрицы для квантовых точек PbS использовался катионообменный полимер *Nafion*, доступный по коммерческим поставкам в виде прозрачных листов. Сухие полимерные пленки толщиной 18 мкм опускались в раствор уксусной

тригидрата на 24, 12 и 1 ч и после этого подвергались воздействию  $\text{H}_2\text{S}$  в вакууме. В результате были получены образцы с нанокластерами  $\text{PbS}$  со средним диаметром 15 нм. На спектрах оптического поглощения наблюдался характерный значительный сдвиг в коротковолновую область по сравнению с объемным материалом, находящийся в согласии с расчетами в рамках модели сильной связи. В работе [26] синтез наночастиц  $\text{PbS}$  проводился в матрице полиакриламида (*ПАМ*). Метод основан на полимеризации мономера в присутствии комплексов  $\text{Pb}$ . Прекурсорный комплекс выбирался таким образом, чтобы имела место термически индуцированная декомпозиция при температуре полимеризации, приводящая к формированию наноразмерных частиц сульфида свинца. Полученные нанокристаллы  $\text{PbS}$  с размерами от 2 до 6 нм были однородно распределены в полимерной основе, и, несмотря на их малое весовое содержание в матрице (1,3%), наночастицы существенно изменяли ее свойства. Так, имел место характерный сдвиг оптического поглощения в видимую область спектра, говорящий о появлении квантово-размерных эффектов.

В работе [27] нанокристаллы  $\text{PbS}$  и  $\text{PbSe}$  были получены в ядрах поли-4-винил пиридин самоформирующихся сополимерных мицелл полистерен-блок-поли-4-винил пиридин (*PS-P4VP*). Мицельный раствор готовился путем растворения блок сополимера *PS-P4VP* в толуоле при комнатной температуре и при  $70^\circ\text{C}$ . В качестве прекурсора в раствор добавлялся  $\text{PbCl}_2$  в высокой концентрации (молярное отношение  $\text{PbCl}_2$  к мономеру винил пиридин = 60). Полученный гетерогенный раствор далее перемешивался при комнатной температуре более 24 ч до момента его потемнения, которое определенно указывает на формирование нанокристаллов  $\text{PbX}$ . ПЭМ-исследования высокого разрешения показали, что полученные образцы содержат наночастицы высокого кристаллического совершенства (рис. 4). Анализ методом энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДРА) подтвердил присутствие элементов свинца и халькогена в данных образцах (рис. 4,в). Интенсивность фотолюминесценции образцов с нанокристаллами значительно усиливалась одновременно с небольшим сдвигом пика в длинноволновую область, указывая на проявление квантово-размерных эффектов.



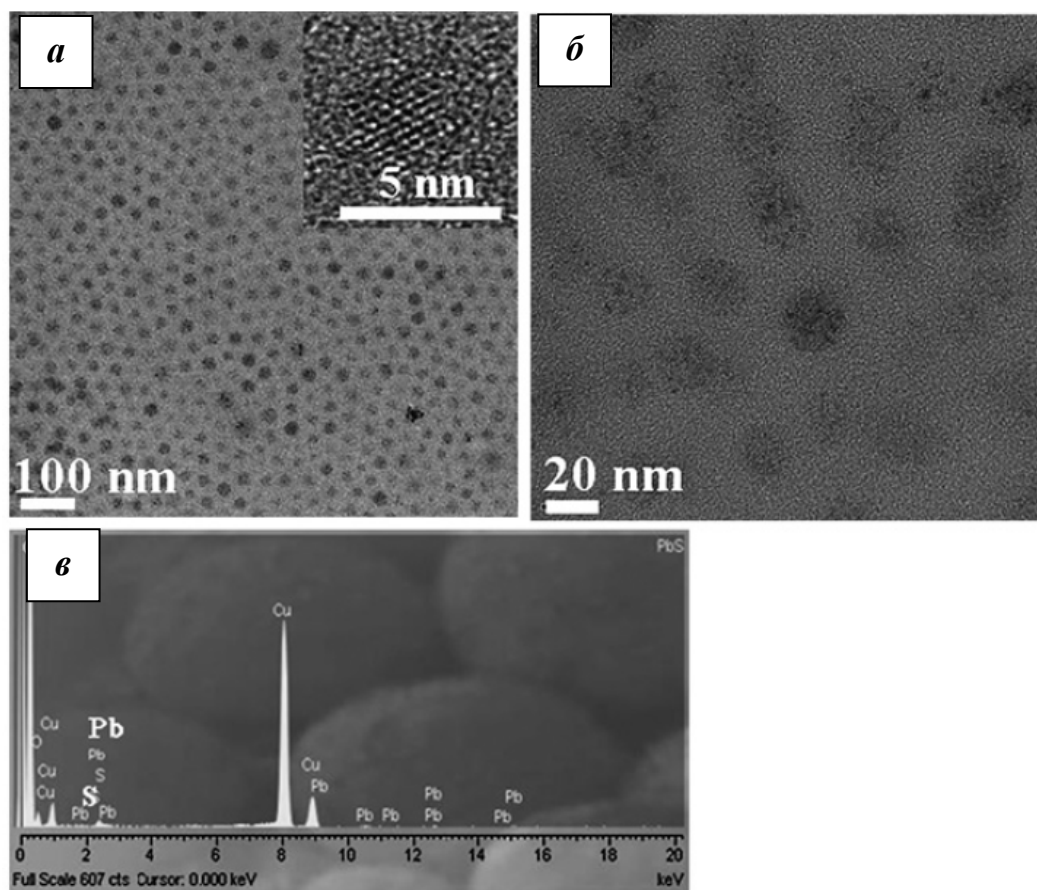


Рис. 4. ПЭМ-изображения на различных масштабах (а, б) и ЭДРА-спектр (в) образца нанокристаллов PbS в полимерной матрице [27]

Авторами [28] был предложен альтернативный подход к синтезу нанокристаллов PbS в полимерной основе, заключающийся в применении карбоксилата свинца и недорогих экологически безопасных прекурсоров серы, стабилизированных олеиламином. Такой синтез может проходить без декомпозиции при невысоких температурах. Карбоксилат свинца и олеиновая кислота  $C_{18}H_{34}O_2$  (OA) смешивались с растворителем 1-октадеценом (ODE) и нагревались до  $150^{\circ}C$  в атмосфере аргона в течение получаса. Сера растворялась в OA в ультразвуковой ванне и инжестировалась в раствор с комплексами прекурсора свинца при  $70\text{--}220^{\circ}C$ , который после этого поддерживался при данной температуре в течение 1 ч. Для преципитации нанокристаллов PbS добавлялся этанол. Размер получаемых нанокристаллов зависел от температур инъекции и был минимален при  $120^{\circ}C$ , составляя 5,6 нм с относительно небольшим разбросом ( $\pm 15\%$ ) (рис. 5).

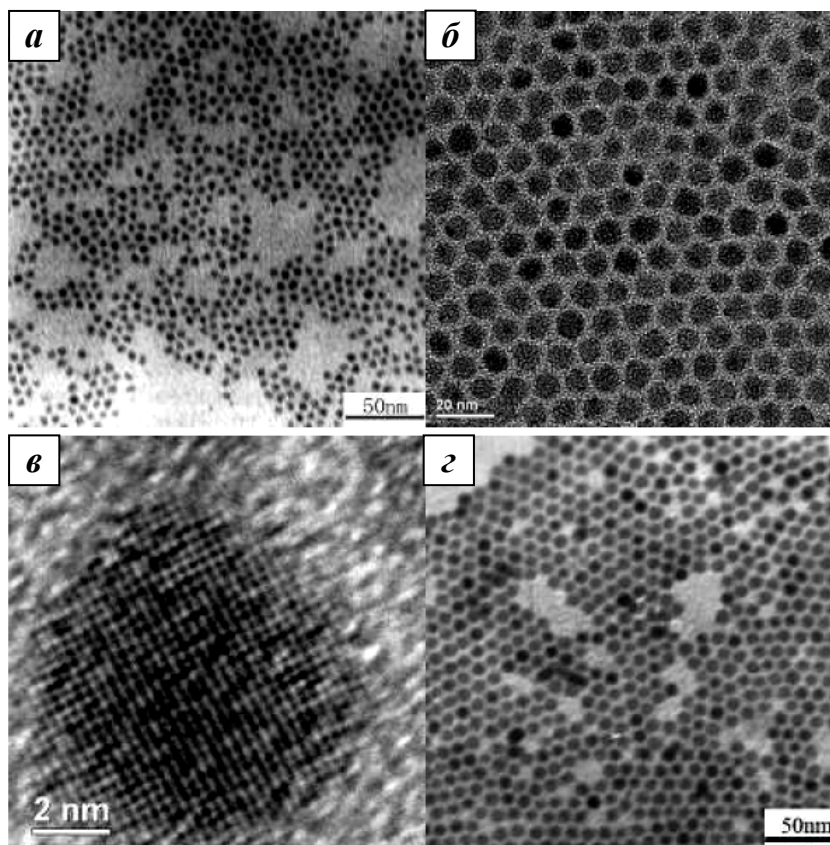


Рис. 5. ПЭМ-изображения нанокристаллов PbS различного размера в полимере:  
 (а) нанокристаллы PbS со средним диаметром 5,6 нм, полученные при 120°C;  
 (б, в) нанокристаллы PbS со средним диаметром 8,9 нм, полученные при 180°C;  
 (г) нанокристаллы PbS со средним диаметром 11 нм, полученные при повышенной концентрации олеиновой кислоты при 180°C [28]

#### 1.2.1.2. Синтез квантовых точек в стеклянных матрицах

Первой работой, в которой были сформированы обладающие квантово-размерными эффектами нанокристаллы халькогенидов свинца в стеклянной матрице, является публикация [29]. Нанокристаллы PbTe формировались в стеклах двух составов:  $\text{SiO}_2\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ , которые легировались 1,5% PbO и металлическим Te. Данные компонентные материалы спекались при 1350°C в течение 50 мин. Нанокристаллы PbTe в стекле синтезировались в ходе последующего термического отжига при более низкой температуре, в ходе которого их размер управлялся с помощью вариации температуры и длительности обработки. При выборе соответствующей матрицы стекла и контроля термообработки (температуры и времени) мог меняться размер квантовых точек PbTe. Радиусы нанокристаллов, полученные с помощью приближения эффективной массы, составили 40,8, 42,6, 42,9,

44,5 и 47,8 Å для 20, 30, 45, 60 и 90 мин обработки при 525°C. В работе [30] путем отжига при 450°C оксидного стекла, полученного при 1350°C, были сформированы квантовые точки PbS. Нуклеация нанокристаллов происходит при первоначальном отжиге, когда PbO и S реагируют в восстановительной реакции образования PbS, а вторичная термообработка при более низкой температуре вызывает их дальнейший рост. Было установлено, что размер нанокристаллов может контролироваться путем применения второго низкотемпературного отжига стекол, содержащих PbS. Общая зависимость состояла в том, что квантовые точки меньших размеров были получены при более длительной и низкотемпературной первоначальной термической обработке и короткой, но более высокотемпературной вторичной термической обработке. Нанокристаллы с минимальным размером 6,6 нм были получены при термообработках 450°C в течение 87 ч и затем при 525°C в течение 1 ч. На рис. 6 приведены спектры поглощения при комнатной температуре для стекол, легированных квантовыми точками PbS различных размеров. Размерное квантование отчетливо наблюдается в сдвиге края поглощения на более высокие энергии (короткие волны) с уменьшением размера частиц.

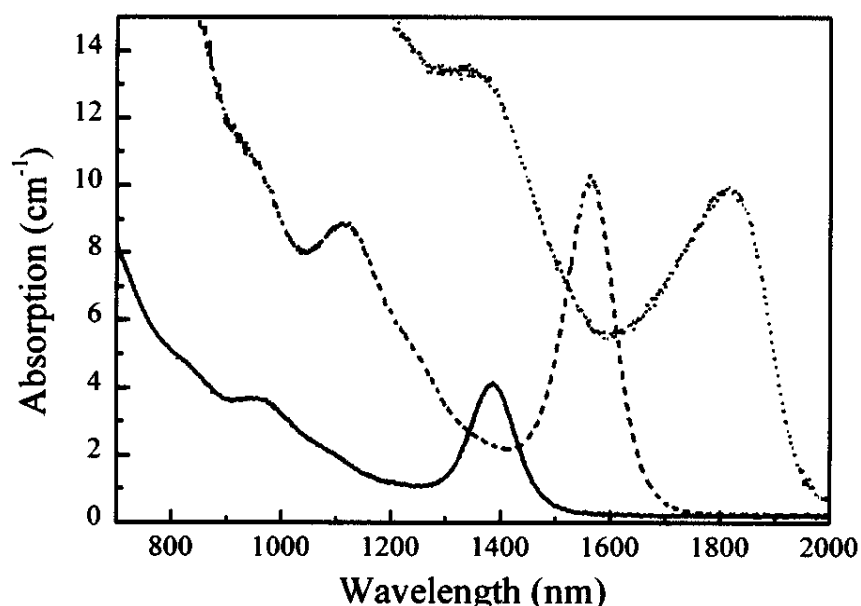


Рис. 6. Спектры поглощения при комнатной температуре для стекол с квантовыми точками PbS диаметром 6,6 нм (сплошная кривая), 7,5 нм (штриховая кривая), 9,3 нм (пунктирная кривая) [30]

Управляемый синтез нанокристаллических квантовых точек PbSe с узким распределением по размерам проводился путем фазовой декомпозиции PbSe в матрице фосфатного стекла авторами [31]. Проблемой при подготовке легированных полупроводниками стекол является сложность достижения высокой концентрации полупроводника в получаемых образцах. Это происходит из-за низкой растворимости полупроводников в традиционно используемых стеклянных расплавах и высокой летучести халькогенидов при типичных температурах формирования стекол ( $\sim 1600^\circ\text{C}$ ). С целью добиться повышенной концентрации полупроводника авторы [31] разработали новый тип состава на основе фосфатного стекла с повышенной растворимостью халькогенидов  $\text{P}_2\text{O}_5\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--ZnO--AlF}_3\text{--Na}_2\text{O}$ . С целью уменьшения потерь PbSe за счет испарения состав стекла был выбран таким образом, чтобы температура плавления шихты составляла  $1150^\circ\text{C}$ , что на  $400^\circ\text{C}$  ниже, чем для вышеописанных силикатных стекол. Режимы отжига варьировались в интервале  $95\text{--}430^\circ\text{C}$  и 1–2 ч, чтобы получить набор образцов с нанокристаллами с размерами в интервале 2–15 нм с узким распределением по размерам (рис. 7). Авторы установили, что в соответствии с известными закономерностями размер частиц растет с увеличением длительности и температуры отжига.

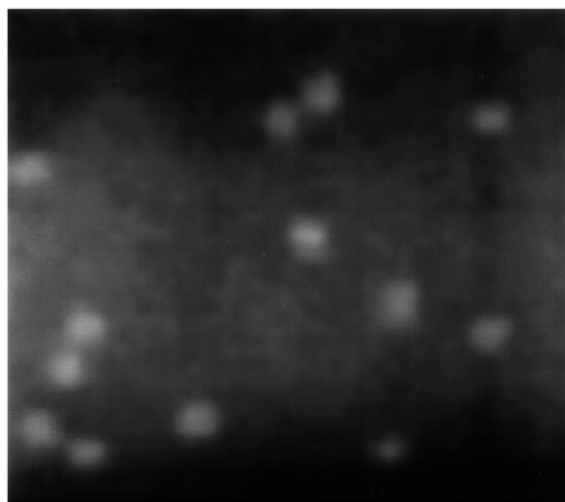


Рис. 7. ПЭМ-изображение квантовых точек PbSe в стеклянной фосфатной матрице. Полный размер снимка по горизонтали 90 нм [31]

В работе [32] было проведено *in situ* исследование процессов формирования нанокристаллов PbTe в силикатном стекле с использованием малоуглового рентгеновского рассеяния в ходе

раннего этапа изотермического отжига. Состав исходного стекла был  $59\text{SiO}_2\text{-}15\text{Na}_2\text{O-}15\text{ZnO-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{F-}2\text{PbO-}2\text{Te}$  (весовых %), спекание стекла проводилось при  $1300^\circ\text{C}$  (в соответствии с методикой [29]). Подготовленное стекло сначала подвергалось предварительному отжигу при  $500^\circ\text{C}$  в течение 19 ч для нуклеации нанокристаллов и затем исследовалось рентгеновскими методами в ходе отжига при  $520^\circ\text{C}$ . Теоретическая функция, основанная на модели сферических нанокристаллов PbTe, окруженных обедненной Pb и Te оболочкой, хорошо подходит для всех экспериментальных кривых. Зависимости радиуса нанокристаллов и размера оболочки от длительности согласуются с предсказаниями теории нуклеации и роста по классическому механизму диффузии индивидуальных атомов свинца и теллура. Представленные результаты показали, что структура изученного нанокompозита может быть смоделирована как сферические нанокристаллы PbTe с резкой границей кристалл-стекло, окруженные гладкой обедненной оболочкой и встроенные в однородную матрицу стекла.

Авторам [33, 34] удалось выработать методику получения квантовых точек PbS со строго заданными размерами в стеклянных матрицах. Использовались синтетические силикатные стекла  $66\text{SiO}_2\text{-}8\text{B}_2\text{O}_3\text{-}18\text{K}_2\text{O-}4\text{BaO-}4\text{ZnO}$  с добавкой PbS и  $55\text{SiO}_2\text{-}35\text{Na}_2\text{O-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}8\text{ZnO-}2\text{ZnS}$  с добавкой PbO. После смешивания исходные порошки сплавлялись при температуре  $1400^\circ\text{C}$  в течение 90 мин на воздухе. Формирование и радиус квантовых точек PbS контролировались путем термического отжига и вариации состава стеклянной матрицы. Так, отжиг при  $600\text{--}650^\circ\text{C}$  в течение 20–40 ч позволял получать квантовые точки PbS с радиусом 2–5 нм (рис. 8,а). Модификация состава стеклянной основы путем добавления ZnO улучшала возможность контролировать размер квантовых точек PbS.

Полученные образцы нанокompозитов демонстрировали фотолюминесценцию в интервале 1–2 мкм, который включает важное окно для телекоммуникаций. Легированные квантовыми точками PbS стекла представляют широкие возможности нового надежного материала для широкополосных волоконно-оптических усилителей. Широкие полосы поглощения, непосредственно связанные с образованием нанокристаллов PbS, были сформированы на длинах волн 1050, 1180, 1450 нм для образцов, термообрабо-

танных при 600°C в течение 20 ч, 600°C и 50 ч, 620°C и 20 ч соответственно. Средний радиус квантовых точек PbS, оцененный из спектров поглощения, был 2,3–4,7 нм и типично увеличивался по мере роста температуры и продолжительности термообработки. Фотолюминесценция термически обработанного стекла также изменялась. По мере увеличения размеров квантовых точек PbS пик смещается в длинноволновую область. Важно отметить, что длины волн фотолюминесценции квантовых точек PbS могут варьироваться путем термической обработки для достижения усиления во всем интервале длин волн систем телекоммуникаций (рис. 8,б).

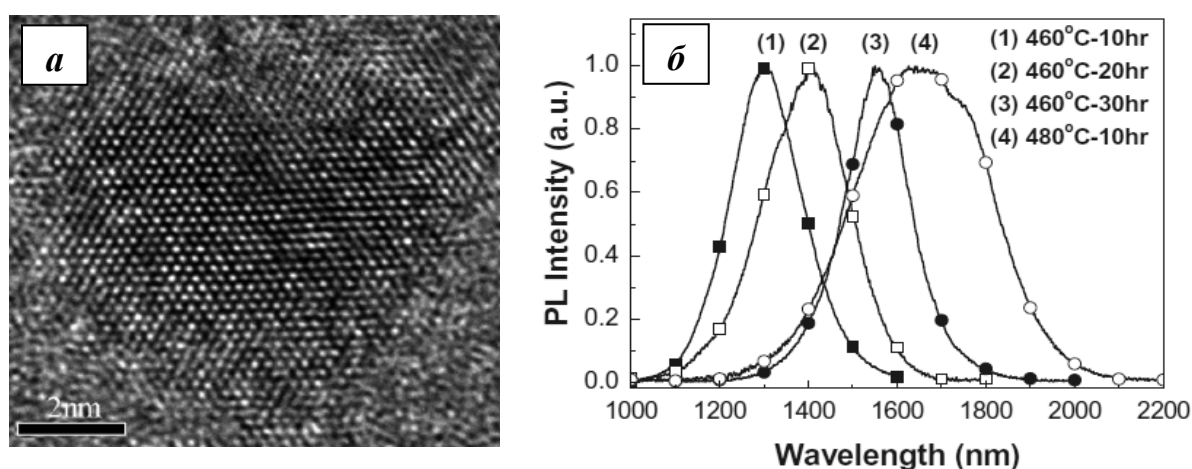


Рис. 8. а – ПЭМ-изображение нанокристалла PbS, синтезированного в стекле при отжиге 600°C в течение 50 часов [33].

Радиус квантовой точки составляет 2,3 нм; б – спектры фотолюминесценции стекол с квантовыми точками сульфида свинца, сформированными при различных технологических режимах, при возбуждении лазером длиной волны 800 нм при комнатной температуре [34]

Продолжая использование вышеописанной методики, в рамках одного из самых последних экспериментов авторы [35] применили эти силикатные стекла с системой дополнительных 1–1,5 мольных % PbS. При использовании ZnS-PbO вместо PbS в качестве прекурсора квантовых точек PbS распределение по размерам квантовых точек PbS в стеклах становится более равномерным. Квантовые точки PbS со средним диаметром 3–8 нм и варьруемым инфракрасным свечением от 1100 до 2200 нм были получены путем контроля состава стеклообразных матриц и режимов термообработки. Было исследовано оптическое усиление в окнах связи 1,55 мкм и 1,33 мкм, показавшее, что использование

ZnS-PbO демонстрирует большее оптическое усиление. Исходя из того, что оптическое усиление достигается при экситонных переходах основного состояния, можно сделать вывод, что оптическое усиление в сверхшироком интервале длин волн может быть достигнуто в легированных PbS стеклах при контроле размеров квантовых точек.

Таким образом, вышеописанный подход позволяет формировать наноккомпозиты стекло-PbX, предназначенные для практического применения. Нанокристаллы, выращенные в стеклянной матрице, по своей форме близки к сферической и обладают более или менее узким распределением по размерам в зависимости от термической истории образца. Стеклянная матрица при этом структурно однородна и обладает очень низким коэффициентом поглощения в видимой и ближней инфракрасной области спектра, что делает такие образцы перспективными для применений в оптоэлектронных устройствах ИК-диапазона.

### **1.2.1.3. Формирование квантовых точек в пористых матрицах (цеолиты, золь-гели)**

Цеолиты – это микропористые алюмосиликатные материалы, широко используемые в роли адсорбентов. Пористая структура синтетических цеолитов получается путем медленной кристаллизации гелей алюмосиликатов в присутствии щелочей и органических шаблонов. Одним из важных процессов синтеза цеолитов является золь-гель технология. Золь-гель процесс – это жидкостная химическая методика, которая широко используется в области материаловедения и керамической техники. Такие методы используются в основном для изготовления материалов (как правило, оксидов металлов), начиная от коллоидного раствора (золь), который выступает в качестве прекурсора для интегрированной сети (или геля), либо отдельных частиц или сетчатых полимеров.

Пионерской работой по формированию наночастиц PbS в цеолите типа Y является [36]. Авторы на основании отсутствия сдвигов в спектрах поглощения сделали вывод, что в цеолите сульфид свинца существует в основном в качестве молекулярных комплексов и что увеличенные нанокластеры не образуются даже при высокой концентрации элементов. Позже авторами [37] была

показана возможность образования нанокластеров PbS в цеолите Y. Сульфидирование проводилось путем реакции цеолита с ионами  $Pb^{2+}$  с  $Na_2S$  при комнатной температуре в течение 25 ч. Образцы высушивались при температуре  $100^{\circ}C$  в вакууме в течение 2 ч. Синее смещение наблюдалось как для пиков поглощения, так и для края поглощения по мере увеличения концентрации PbS. Это позволило сделать вывод о том, что нанокластеры PbS были сформированы в матрице цеолита. Оценки в рамках кластерной модели сильной связи показали, что цеолит содержит ячейки содалита размером 5 Å и суперячейки размером 13 Å, т. е. кластеры PbS, которые инкапсулируются в порах, должны быть меньше, чем 13 Å.

Используя золь-гель процесс, авторы [38] получили тонкие пленки  $SiO_2-TiO_2$ , легированные различными концентрациями квантовых точек PbS (молярное соотношение PbS/оксид от 5% до 25%). Сульфидные частицы образовывались в результате реакции ацетата свинца  $(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O$  в метаноле с тиацетамидом  $CH_3CSNH_2$  (TA). Раствор  $70SiO_2-30TiO_2$  смешивали с золю PbS, термообработка проводилась в атмосфере азота при температуре  $300^{\circ}C$  в течение 1 ч. Получаемые таким образом нанокристаллы PbS имели средний диаметр в диапазоне 2,3–3,5 нм с узким распределением по размерам. Данный метод синтеза, который включает в себя отдельную подготовку коллоидной суспензии PbS и золь-матрицы, дает простой способ контроля роста и распределения по размерам нанокристаллов PbS и допускает присутствие высоких концентраций примесей.

В работах [39, 40] нанокристаллы PbS формировались в тонких пленках оксида циркония и диоксида титана по золь-гель технологии. Для матриц  $ZrO_2$  формирование нанокристаллитов размерами 2–8 нм имело место при относительно низкой концентрации PbS (5–35 мольных %) в золь-гель прекурсор. Повышение концентрации PbS (>40 мольных %) при отжиге  $200^{\circ}C$  привело к спонтанному формированию островковой и затем сплошной пленки сульфида свинца. Для матриц  $TiO_2$ , когда концентрация PbS составляла 20 мольных %, формировались квантовые точки с диаметром 2 нм. При более высокой концентрации PbS (40 мольных %) в матрице диоксида титана нанокластеры PbS и их скопления создаются не только в пределах слоя



TiO<sub>2</sub>, но и на внешней поверхности TiO<sub>2</sub>. При увеличении концентрации PbS до 50 мольных % в пленке диоксида титана образуются нанокристаллы PbS диаметром 6–8 нм и кластеры PbS с площадью основания около 100 нм<sup>2</sup> и высотой до 20 нм на внешней поверхности слоя TiO<sub>2</sub>.

Нанокристаллы PbX в матрице SiO<sub>2</sub> золь-гель методом были получены в работе [41]. SiO<sub>2</sub>-гель формировался путем составления раствора тетраэтилортосиликата, этанола, азотной кислоты. Получившийся прозрачный раствор затем смешивался с Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>S для формирования геля SiO<sub>2</sub>:PbS. Гель сушился при комнатной температуре в течение 10 дней и затем отжигался при температуре 200°C в течение 2 ч. В результате были получены люминесцентные многогранные наночастицы PbS размерами от 10 до 50 нм.

#### **1.2.1.4. Синтез квантовых точек гидротермальным методом**

Гидротермальный метод, или метод химического осаждения из водных растворов, имеет преимущества перед другими известными методами синтеза халькогенидов свинца. Так, метод осаждения из водных растворов позволяет получать полупроводниковые нанокристаллы меньшего размера. Формирование зародышей и их рост в растворе при химическом осаждении, как правило, приводит к правильной симметричной форме нанокристаллитов в отличие от методов молекулярно-лучевой эпитаксии или электрохимического осаждения. Форма нанокристаллов очень важна с точки зрения достижения оптимального дискретного спектра энергетических уровней квантовых точек. Среди других преимуществ метода химического осаждения из водных растворов можно указать, что метод относительно дешев, позволяет наносить пленки на подложки различных размеров, обходиться без использования токсичных газовых прекурсоров, не требует дорогостоящего сложного оборудования и позволяет вести процесс при давлениях и температурах, близких к стандартным [42].

Одной из первых известных работ, в которой был успешно проведен гидротермальный синтез квантовых точек PbSe и PbTe, была [43]. С целью подготовки халькогенидов свинца использовались гидротермальные реакции селена или теллура с ацетатом

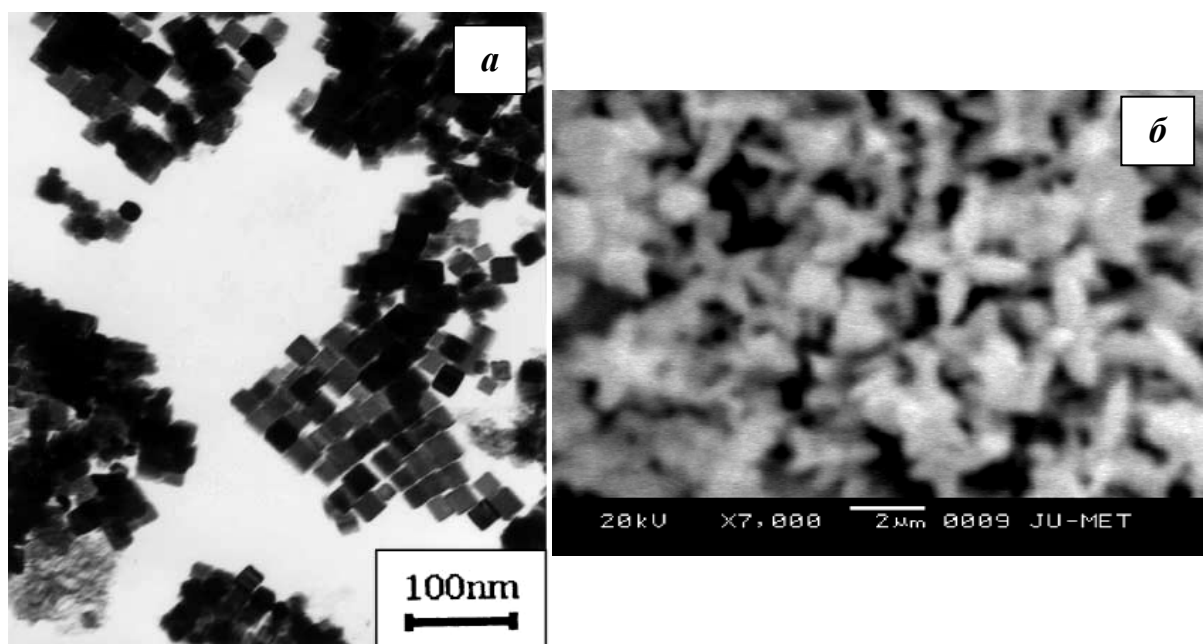
свинца в растворе гидроксида натрия в присутствии гидразин гидрата в качестве восстановителя. Образование халькогенидов свинца было основано на прямой реакции Se, ацетата свинца, NaOH, гидразин гидрата при 100–160°C в течение 18–72 часов. Были получены нанокристаллы с минимальным размером 23 нм с различной морфологией и экспериментально показано, что исходные материалы и температура реакции играют важную роль в формировании и морфологии нанокристаллов.

Гидротермальный метод был использован в [44] для формирования кубических нанокристаллов PbS. В качестве исходных материалов использовались  $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , в качестве сурфактанта –  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOK}$ . Данные три реагента растворялись в дистиллированной воде и запечатанный автоклав поддерживался при 180°C в течение 24 ч. В результате были получены монодисперсные кубические кристаллы с гранями {200} и длиной ребер 22,6 нм, которые при определенных условиях могли собираться в тетрагональную упаковку (рис. 9,а). ПЭМ-исследования высокого разрешения показали межатомную величину 0,291 нм, что соответствует плоскостям (002) решетки кубической фазы PbS. Было установлено, что размер нанокристаллов может управляться соотношением концентраций  $\text{Pb}_2^+$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

Для получения PbS в работе [42] применяли метод химического осаждения при комнатной температуре, основанный на взаимодействии растворимых комплексных соединений свинца или кадмия с тиамидами, такими как диамид тиюгольной кислоты и его производные. Размер областей когерентного рассеяния совпадает с размером частиц, образующихся в водном растворе при химическом осаждении, поэтому для оценки размера частиц был применен дифракционный метод. Исследование показало, что размер частиц сульфида свинца монотонно возрастает от 100 до 300 нм при увеличении химического сродства реакции образования сульфида металла от 31 до 39 кДж/моль.

В [45] нанокристаллы-тетраподы PbS формировались гидротермальным способом с реагентами  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и тиомочевинной и сурфактантом акриламидом (AA). Исследования методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) позволили определить характерные длину (1,5 мкм) и ширину (400–500 нм) тетраподов (рис. 9,б). Рентгеновская дифракто-

метрия показала присутствие высококристаллической кубической фазы PbS и предпочтительную ориентацию в направлении [220]. К формированию тетраподов приводит более высокая скорость роста для плоскостей {110} по сравнению с другими кристаллографическими плоскостями. Процесс роста кристалла может быть разделен на два этапа: начальный этап зарождения и последующие стадии роста. Первоначально нуклеация PbS является кинетически контролируемой. Поскольку растворимость PbS в приведенном выше синтетическом растворе при 140°C мала, достигается пересыщенное состояние и образуется большое число однородных небольших кубических частиц PbS, служащих затравками. Однако нанокубы PbS термодинамически неустойчивы, поскольку они имеют значительно увеличенную поверхностную энергию из-за их общей расширенной поверхности. При синтезе длительностью 10 ч кубы разрастались до тетраподной формы путем ориентированного присоединения, минимизируя таким образом поверхностную энергию.



*Рис. 9. СЭМ-изображения наноструктур различной морфологии, полученных гидротермальным методом:  
а – кубические нанокристаллы PbS [44], б – тетраподы PbS [45]*

### **1.2.1.5. Получение коллоидных монодисперсных нанокристаллов халькогенидов свинца в водных растворах**

Синтез нанокристаллов в водных растворах или перенос из органических сред в воду является крайне желательным для совместимости метода с медицинскими и биологическими применениями. Другими важнейшими особенностями данного способа синтеза коллоидных квантовых точек являются простота, использование нетоксичных растворителей и умеренные температуры реакции. С точки зрения свойств получаемого материала нанокристаллы для целей вышеупомянутых приложений должны иметь размер, варьируемый в ближней ИК-области спектра, высокий квантовый выход и стабильные узкие пики флуоресценции, без осуществления размерно-селективного осаждения. В работе [46] впервые были получены коллоидные растворы PbS, подготовленные путем контролируемого осаждения PbS в присутствии поливинилового спирта,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ .  $\text{H}_2\text{S}$  инжестировался в газовую фазу над раствором. Получаемые коллоидные частицы PbS имели средний диаметр 10-50 Å. Спектр поглощения этих частиц показал сдвиг в сторону более высоких энергий примерно на 1,4 эВ по сравнению с объемным материалом за счет эффектов квантования.

Группе Сарджента из университета Торонто [47] удалось выработать более простой одношаговый технологический процесс синтеза стабильных и PbS монодисперсных нанокристаллов на водной основе. Нанокристаллы PbS были подготовлены в водных растворах с использованием смеси тиолов в качестве стабилизирующего агента. Этот подход до этого не применялся: предыдущие работы по синтезу наночастиц PbS в водных растворах использовали поливиниловый спирт [46], поливинилпирролидон, желатин и ДНК в качестве стабилизаторов. Покрывающие агенты тиоглицерин (*TGL*) и дитиоглицерин (*DTG*) приводили к формированию нанокристаллов высокого качества (рис. 10, *a*). Полученные в [47] квантовые точки объединили эффективную, стабильную, спектрально перестраиваемую люминесценцию от 1000–1400 нм и одношаговый водный синтез. Эти материалы представляют собой новый простой и масштабируемый путь к разнообразным приложениям в биологической маркировке и

встроенным оптическим линиям коммуникации, что будет описано более подробно в последующих разделах книги.

Авторами [48] было обнаружено, что наночастицы сульфида свинца образуются при УФ-облучении водных растворов комплексов тиосульфата свинца. Выход и размер наночастиц сульфида свинца зависели от концентрации раствора и соотношения ионов свинца и тиосульфата в растворе. Изменения формы и роста коллоидных частиц PbS, образующихся в ходе фотолиза, были исследованы методами СЭМ. При облучении в начальный момент времени (~1,5 мин) на подложке образуются коллоидные пленки неправильной формы. С увеличением времени фотолиза до 5 мин имеет место появление темных участков (~10 нм) с ярко выраженным пространственным разделением, представляющим ячеистую структуру (рис. 10,б). Вероятно, эти темные участки являются затравками сульфида свинца. При облучении более чем 10 мин происходит образование новых частиц и их агрегация.

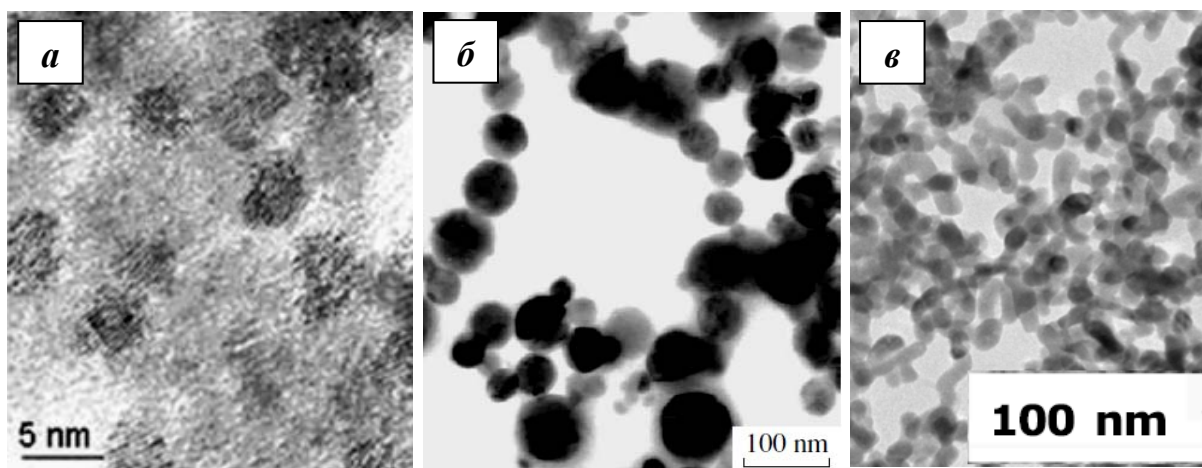


Рис. 10. Электронно-микроскопические изображения нанокристаллов PbS (а – [47], б – [48], в – [49]), полученных путем синтеза в водных растворах

В работе [49] было установлено, что термический отжиг покрытых тиолом коллоидных квантовых точек PbS обеспечивает возможность сужения распределения размеров наночастиц, увеличение размеров квантовых точек и содействие их коалесценции преимущественно вдоль кристаллографических направлений  $\langle 100 \rangle$ . Для исследования авторы [49] использовали коллоидные квантовые точки PbS, синтезированные в водном растворе по методу, впервые предложенному группой Сарджента [47]. Квантовые точки имели примерно сферическую форму и диаметр в диа-

пазоне 3–12 нм в зависимости от молярного отношения реагентов  $Pb^{2+}/S^{2-}$ . ПЭМ-изображение квантовых точек PbS после гидротермального отжига в водном растворе (90°C, 10 мин) приведено на рис. 10,в. Средний диаметр квантовой точки увеличился от первоначальных 4 нм до  $(6\pm1)$  нм, и распределение размеров наночастиц при этом стало более однородным. При более высоких температурах отжига смещение тиол-лиганд способствует слиянию близлежащих квантовых точек, что приводит к образованию взаимосвязанных нанокристаллов.

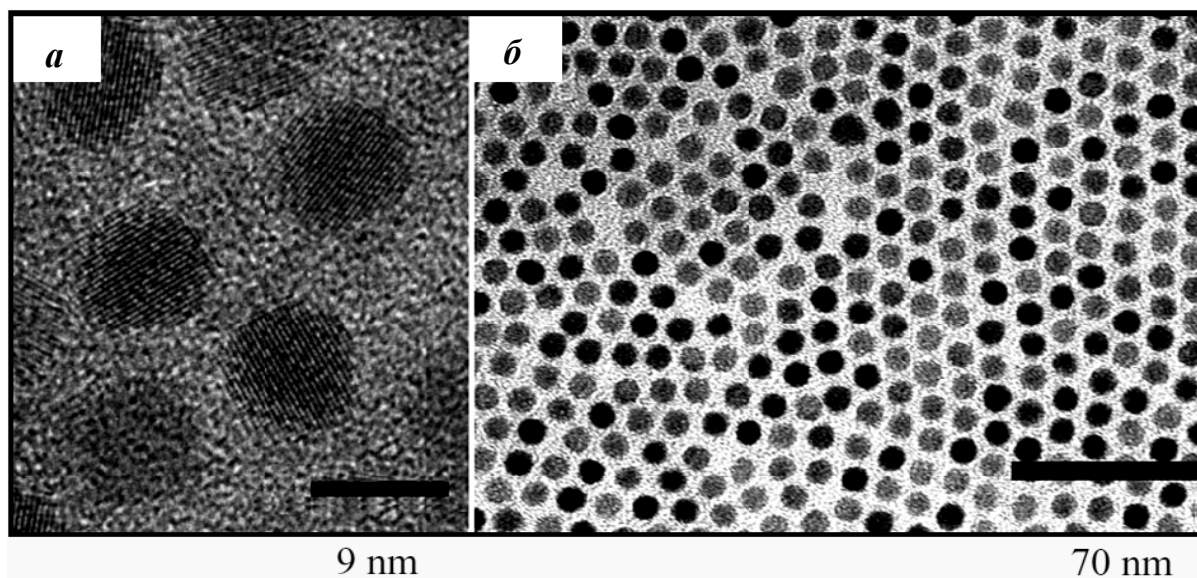
#### **1.2.1.6. Получение коллоидных монодисперсных нанокристаллов халькогенидов свинца методом высокотемпературного синтеза**

Если в первое время значительный интерес привлекал синтез коллоидных частиц в водных растворах, то сейчас представляется очевидным, что высокотемпературный синтез в органических растворителях (органометаллический метод) дает лучшие результаты с точки зрения монодисперсности подготовленных коллоидных нанокристаллов. Базовую методику такого синтеза квантовых точек PbX впервые предложил Мюррей [50]. В качестве растворителя был применен эфир с высокой температурой кипения (дифенилэфир), до этого уже успешно использовавшийся в синтезе наночастиц металла, в сочетании со олеатом свинца (подготовленным *in situ* из ацетата свинца и олеиновой кислоты) и при сохранении традиционного прекурсора Se три-*n*-октилфосфин селенида (*TOPSe*).

В основе механизма высокотемпературного коллоидного синтеза монодисперсных нанокристаллических образцов лежит одиночный непродолжительный по времени процесс нуклеации, за которым следует более медленный рост на существующих затравках. Это может быть достигнуто путем быстрого добавления реагентов в реакционный сосуд, содержащий горячий координирующий растворитель. Температура раствора должна быть достаточна для разложения реагентов, при этом образуются пересыщенные концентрации реагентов в растворе, которые снижаются путем зарождения нанокристаллов. После зарождения концентрация в растворе падает ниже критической концентрации зародышей, а в дальнейшем материал может только добавляться к

существующим затравкам. Нанокристаллы PbSe синтезировались при быстрой инъекции при комнатной температуре раствора олеата свинца и триоктилфосфин селенида в быстро перемешиваемый раствор, содержащий дифенилэфир при температуре 150°C. После инъекции зарождаются малые (<2 нм) нанокристаллы PbSe и начинают расти, даже когда температура раствора падает до 80°C из-за добавления реагентов комнатной температуры. Повышение температуры раствора ускоряло рост, и более высокие температуры использовались для подготовки крупных нанокристаллов селенида свинца. Для вариации размера нанокристаллов PbSe в широком диапазоне от 3,5 нм до 15 были применены температуры от 90 до 220°C.

ПЭМ-изображения характерных полученных авторами [50] квантовых точек PbSe приведены на рис. 11. Монодисперсные фракции, полученные после размерно-селективного осаждения, обладали размерно-зависимыми спектрами поглощения, состоявшими наряду с экситонным пиком, расположенным на 1200–2200 нм в зависимости от размера нанокристаллов, из нескольких четко определенных линий на более высоких энергиях.



*Рис. 11. ПЭМ-изображения нанокристаллов PbSe при высоком разрешении, демонстрирующие кристаллическую структуру квантовых точек (а) и ансамбль наноструктур (б) [50]*

В работе [51] проводился синтез нанокристаллов PbSe в соответствии с методикой Мюррея [50]. Для типичного синтеза

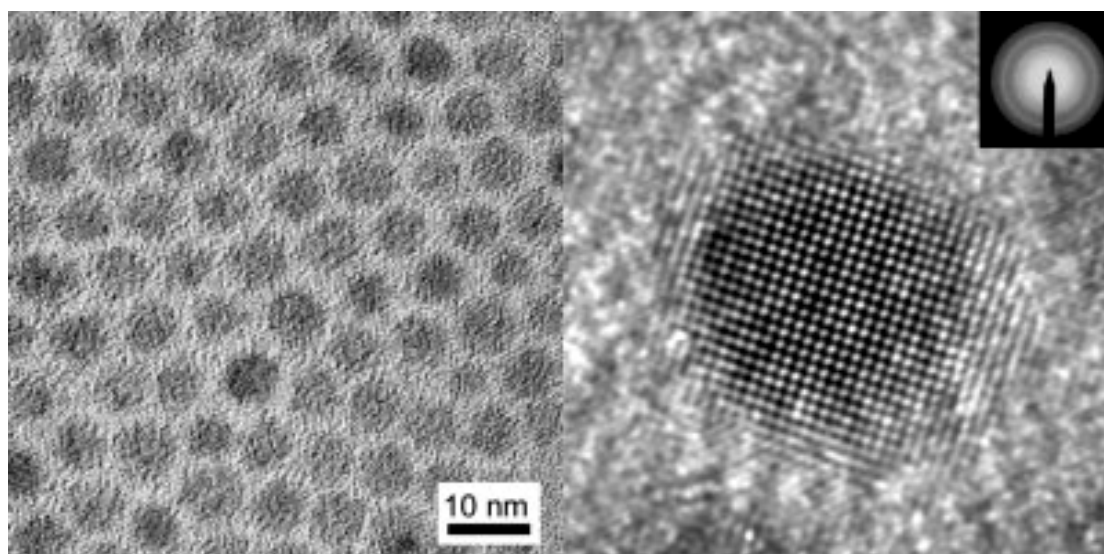
ацетат свинца и олеиновая кислота растворялись в фенил эфире. Реакционную смесь нагревали до 140°C в течение 1 ч при перемешивании под непрерывным потоком азота, а затем охлаждали. Когда температура раствора фенил эфира упала ниже 70°C, в колбу был добавлен *TOPSe*, образующий молекулярный раствор прекурсора. Прекурсор далее помещался в шприц объемом 50 мл и быстро вводился в колбу, содержащую энергично перемешиваемый фенил эфир под непрерывным потоком азота. Температуры инъекции и роста варьировались от 80 до 150°C для получения размера частиц от 3 до 8 нм. Было установлено, что получаемые коллоидные квантовые точки обладают высокими структурными параметрами и являются сопоставимыми по качеству с лучшими нанокристаллами  $A^{II}B^{VI}$  и  $A^{III}B^V$ . Они могут быть получены практически монодисперсными и обладать высоким квантовым выходом фотолюминесценции.

В 2003 г. Хинес и Сколз [52] сообщили о синтезе нанокристаллов PbS с использованием металлоорганических прекурсоров. Образцы демонстрировали сильную фотолюминесценцию в ближней ИК-области. Спонтанное сужение распределения частиц по размерам происходило после синтеза и распределения частиц в органическом растворителе. В этом случае некоординирующий растворитель *ODE* был применен в сочетании с олеиновой кислотой как стабилизатор, PbO и бис-триметилсилил-сульфид (*TMS*) как прекурсоры Pb и S соответственно. ПЭМ-изображения полученных коллоидных квантовых точек сульфида свинца приведены на рис. 12. Авторы установили, что для получаемых наносистем выраженный экситонный пик, видимый в спектрах поглощения, охватывает диапазон длин волн от 800 до 1800 нм в зависимости от размера нанокристаллов.

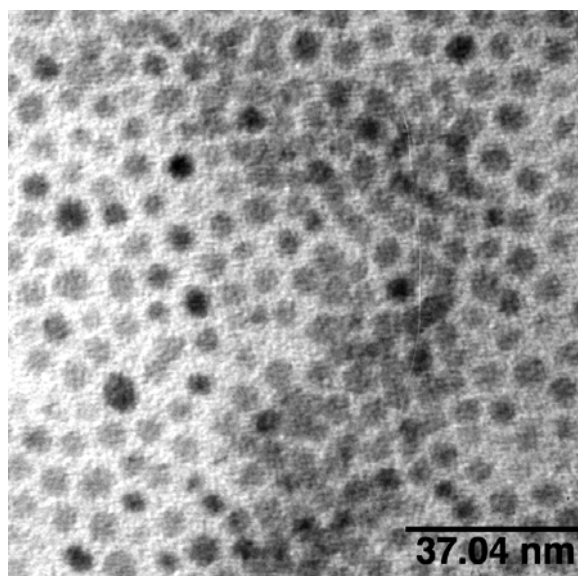
В [53] металлоорганическим методом были синтезированы коллоидные нанокристаллы PbS в лигандной оболочке. Оксид свинца PbO растворяли в олеиновой кислоте при 150°C в атмосфере аргона, куда инжестировался бис-триметилсилилсульфид и триоктилфосфин сульфид (*TOPS*). Получаемые таким образом нанокристаллы PbS были стабилизированы слоем олеат лиганд. Рис. 13 представляет ПЭМ-изображение нанокристаллов с C18 лигандами, растворенных в толуоле. Средний размер нанокристаллов составил 5 нм с разбросом 12%. Полимер-нанокристал-



лические композиты были получены путем смешения полимерного прекурсора с нанокристаллами в толуоле и отжига в вакууме при температуре 80°C. Результаты инфракрасной электролюминесценции нанокомпозитов PbS в матрице проводящего полимера указывают на возможность использования этой композитной системы для создания светоизлучающих структур для оптической связи фотонных интегральных схем в спектральной области 1000–1600 нм.



*Рис. 12. ПЭМ-изображения коллоидных квантовых точек сульфида свинца, синтезированных с использованием органометаллических прекурсоров [52]*



*Рис. 13. ПЭМ-изображение нанокристаллов PbS с покрытием лигандами C18 [53]*

Высококачественные монодисперсные коллоидные нанокристаллы теллурида свинца впервые были получены методом высокотемпературного синтеза в работе [54]. Сферические нанокристаллы PbTe формировались путем быстрой инъекции холодного раствора ( $\sim 10^\circ\text{C}$ ) ацетат тригидрата свинца и триоктилфосфин теллурида (*TOPTe*) в интенсивно перемешиваемый горячий фенил эфир в присутствии олеиновой кислоты при  $200^\circ\text{C}$  в трехгорловинной колбе в атмосфере аргона.

Нуклеация малых кластеров PbTe происходила в момент инъекции, и их рост до квантовых точек сферической формы (рис. 14,а, б) продолжался при стабилизации покрывающими лигандами (триоктилфосфин и олеиновая кислота) в течение 5 мин. Увеличение времени роста приводило к дальнейшему изменению морфологии кристаллов PbTe, для процесса длительностью 25 мин были получены кубические нанокристаллы. На рис. 14,в, г представлены ПЭМ-изображения отдельного кубического нанокристалла теллурида свинца высокого кристаллического совершенства и гексагонально упорядоченного ансамбля частиц.

В соответствии с известной закономерностью поверхность сферического однофазного кристалла с размером менее чем 10–20 нм должна представлять собой многогранник с гранями, соответствующими кристаллографическим плоскостям с высокими индексами, что может приводить к более высокой поверхностной энергии. Действительно, собственные свойства поверхностной энергии являются очень важными для скорости роста нанокристаллов. В случае структуры каменной соли кристаллографические плоскости  $\{111\}$  имеют более высокую поверхностную энергию, чем плоскости  $\{100\}$ . Таким образом, когда в [54] высокотемпературный рост проводился достаточно длительное время, формировались идеальные кубы, ограниченные плоскостями  $\{100\}$ , которые имеют относительно низкую энергию. Авторами [54] был сделан важный вывод о том, что в используемых экспериментальных режимах можно контролировать изменение формы квантовых точек PbTe простой вариацией продолжительности процесса их роста.

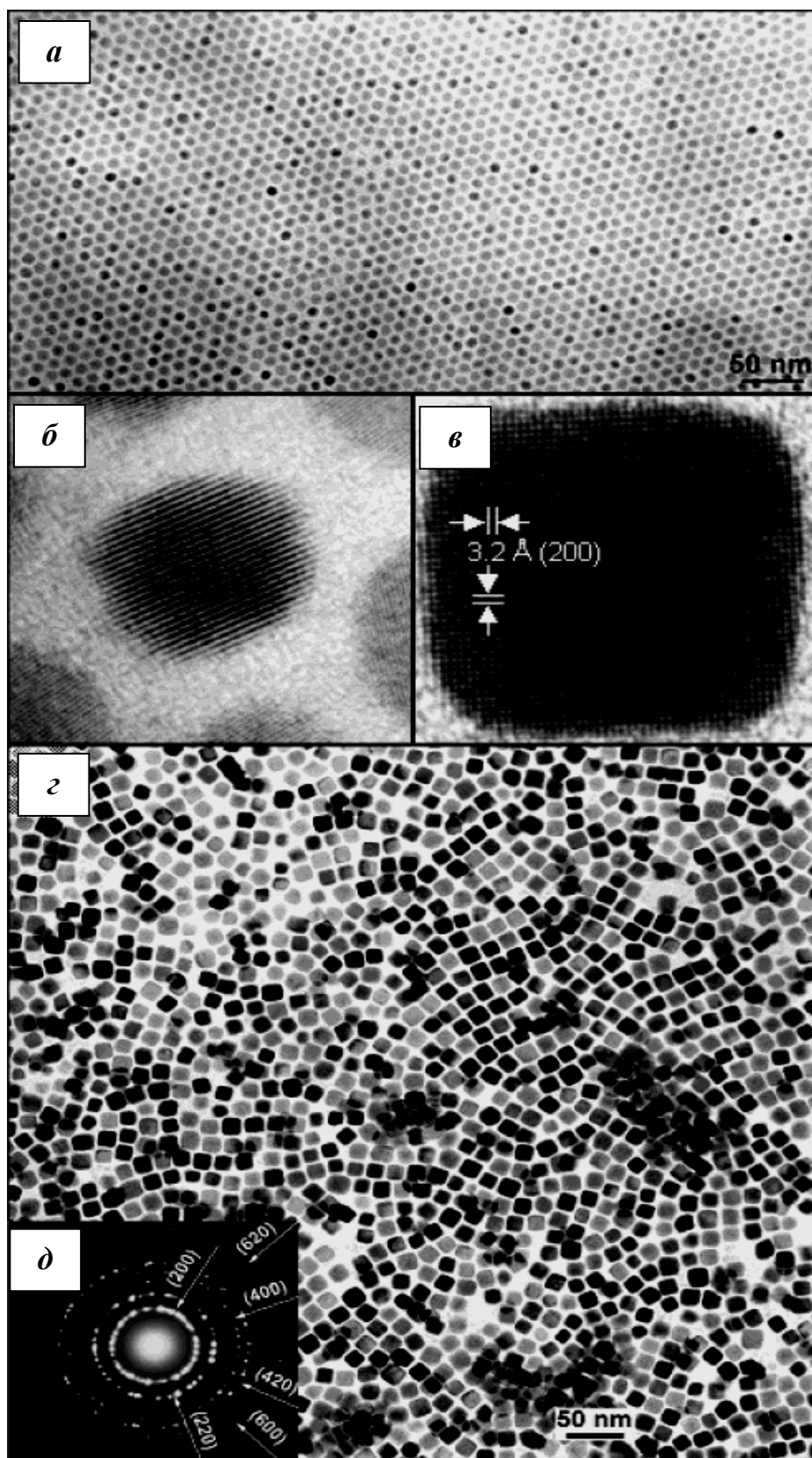


Рис. 14. ПЭМ-изображения монослоя сферических нанокристаллов PbTe (а), отдельной сферической (б) и кубической (в) квантовых точек PbTe, монослоя кубических нанокристаллов PbTe (з) и картина электронной дифракции последнего (д) [54]

Технология вышеописанного синтеза была позже изменена путем использования в качестве некоординирующего растворителя октадецена *ODE* [55]. Нанокристаллы PbSe были синтезированы в трехгорловинной колбе, снабженной магнитной мешалкой, термopарой и чехлом для нагрева. Смесь окиси свинца, олеиновой кислоты и *ODE* оставалась бесцветной при нагревании до 180°C. Затем раствор *TOPSe* быстро инжeктировался в этот горячий раствор и температура реакционной смеси понижалась до 150°C для роста нанокристаллов PbSe. Все шаги в реакции проводили в атмосфере аргона. В типичной реакции монодисперсные частицы размером 3,5 нм формировались уже после 10 с при 150°C, но выход этих мелких частиц был низким, поскольку значительная часть исходного материала оставалась непрореагировавшей. Большее время обработки, например 800 с, давало почти 100-процентный выход нанокристаллов размером 9,0 нм. ПЭМ-исследования образцов (рис. 15,а) показали, что нанокристаллы получаютсЯ высокомонодисперсными без необходимости применения процессов фракционирования, таких как размерно-селективное осаждение. Свежесинтезированные нанокристаллы PbSe как правило обладали сферической формой и распределение по размерам было очень узким – 5–7%, за исключением случаев, когда диаметр превышал 10 нм и стандартное отклонение возрастало до 10–15%. ПЭМ-изображения высокого разрешения нанокристаллов PbSe (рис. 15,б) показали, что они являются монокристаллическими, без выявленных дефектов упаковки или дефектов кристалла. В отличие от существующих сообщений о более крупных кристаллах PbSe, наночастицы остаются сферическими даже при крупных размерах (до 13 нм). Дифракция электронов и рентгеновские дифракционные спектры подтвердили, что нанокристаллы обладают совершенной структурой каменной соли.

Авторы [56] сообщили о синтезе коллоидных нанокристаллов PbTe при использовании некоординирующего растворителя *ODE*, а также оптических характеристиках этого материала (линейные спектры поглощения, квантовый выход фотолюминесценции, квантовый выход множественной генерации экситонов). Стандартный дифенил эфир был заменен более экологичным растворителем *ODE*, а тригидрат ацетат замещен PbO в качестве начального источника свинца для реакции. Такой однотоглевый

синтез не требует охлаждения прекурсоров и, следовательно, более удобен для эксперимента. В результате были синтезированы сферические нанокристаллы PbTe, имеющие малое распределение по размерам (~7%) и диаметр от 2,6 до 8,3 нм (рис. 16).

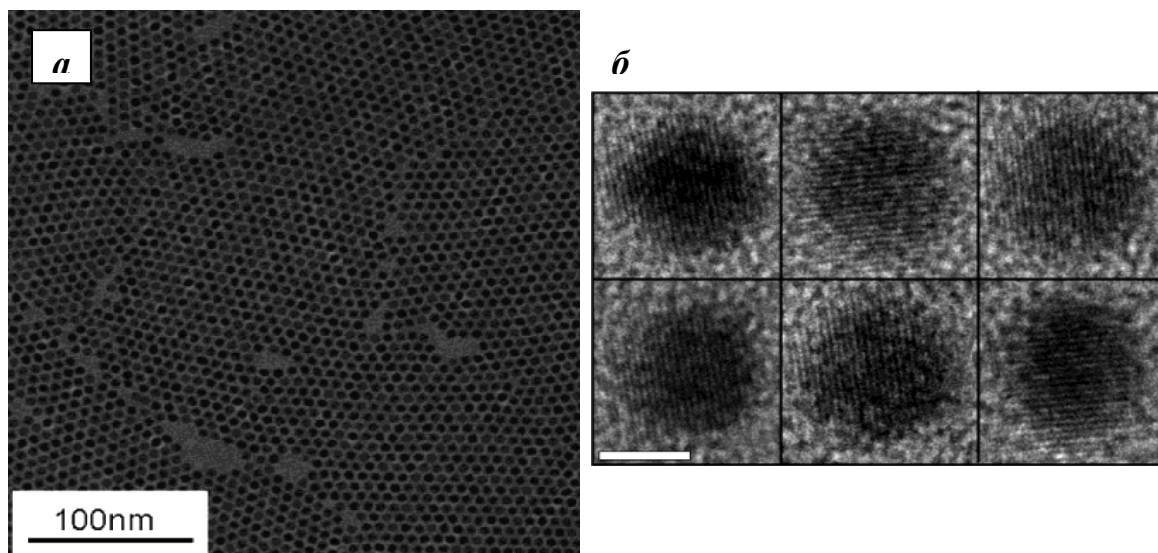


Рис. 15. а – ПЭМ-изображение ансамбля монодисперсных нанокристаллов PbSe со средним диаметром 6,8 нм и узким разбросом по размерам 6,2%; б – ПЭМ-изображение высокого разрешения отдельных нанокристаллов PbSe с очевидной монокристаллической структурой. Масштабная метка соответствует 5 нм [55]

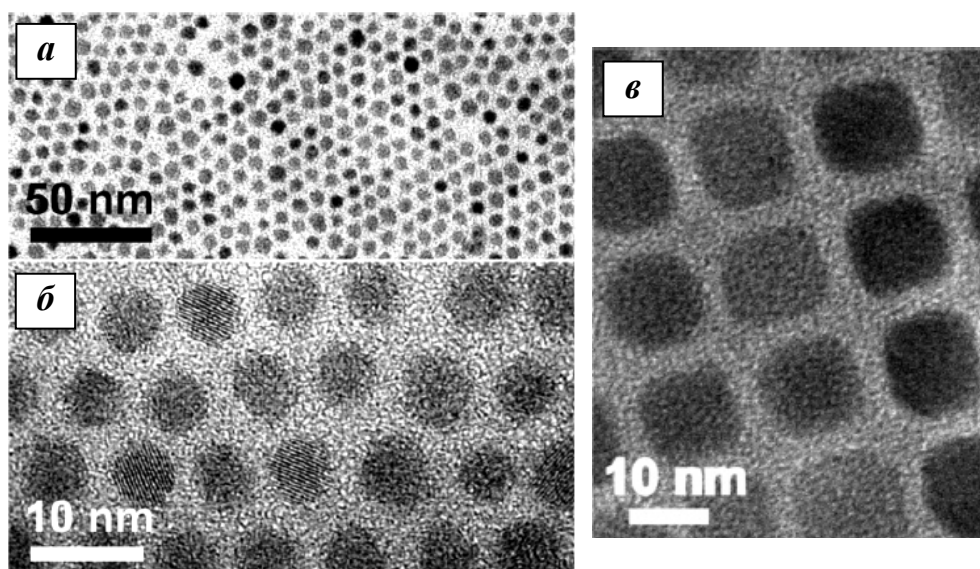


Рис. 16. а – ПЭМ-изображение ансамбля нанокристаллов PbTe со средним диаметром 5,8 нм и разбросом по размерам 8%; б – ПЭМ-изображение высокого разрешения нанокристаллов теллурида свинца в гексагональной упаковке; в – ансамбль кубических нанокристаллов PbTe со средним размером 14,3 нм [56]

Первый пик экситонного поглощения нанокристаллов составлял 1,3–1,6 мкм, соответствуя важному с практической точки зрения интервалу базовых длин волн для телекоммуникаций. Авторы установили, что в используемых условиях реакции для PbTe происходит переход от сферической к кубической форме при размере частиц ~9,3 нм. Поскольку такой переход происходит при меньших размерах нанокристаллов PbTe по сравнению с PbSe, авторы делают вывод о том, что разница в поверхностных энергиях между плоскостями {111} и {100} больше для PbTe, чем для PbSe, что приводит к быстрому росту в направлениях  $\langle 111 \rangle$  для PbTe и преобладанию граней {100} при меньших размерах.

В [57] монодисперсные коллоидные нанокристаллы PbSe со средним размером от 3 до 7 нм синтезированы с использованием оптимизированного варианта методики Мюррея [50], основанного на формировании PbSe из *TOPSe* и  $\text{Pb(OA)}_2$  в присутствии избыточных триоктилфосфина (*TOP*) и *OA* в инертной среде. Ядерная магнитно-резонансная спектроскопия раствора использовалась для определения состава органической оболочки коллоидных нанокристаллов PbSe, и было показано, что она состоит в основном из сильно связанных лигандов олеиновой кислоты. За счет этого контроль размера квантовых точек PbSe в ходе синтеза достигался путем вариации олеиновой кислоты в растворе. Авторами [57] была предложена структурная модель полупроводникового ядра в оболочке органических лигандов, где ядро является стехиометрическим, с обогащенной атомами свинца поверхностью. Обеднение поверхности атомами селена вызвано взаимодействием с лигандной оболочкой.

Авторами [58] описан высокотемпературный синтез монодисперсных нанокристаллов PbSe и PbS с использованием простого, менее токсичного и экономичного подхода. В данной работе в качестве халькогенидных прекурсоров использовались порошки Se и S, а не традиционные *TOPSe* и *TMS*, которые являются токсичными и дорогостоящими. Халькогенидные прекурсоры, используемые в этом методе, являются недорогими и воздушно-стабильными, что не только снижает затраты на эксперимент, но и упрощает процесс синтеза. Были получены монодисперсные нанокристаллы PbSe и PbS сферической и кубической формы с размером, целенаправленно варьируемым в широком диапазоне

6–25 нм для PbSe и 10–80 нм для PbS путем изменения концентрации олеиновой кислоты и олеиламина (*OAm*).

В одной из последних работ по данной тематике [59] был предложен метод быстрой инъекции для подготовки монодисперсных PbTe нанокристаллов в некоординирующем растворителе. Авторы [59] проводили быструю инъекцию *ODE* для резкого уменьшения температуры реагентов и эффективного разделения процессов зарождения и роста нанокристаллов. Такой уникальный процесс инъекции *ODE* обеспечил получение высокомонодисперсных квантовых точек PbTe, которые демонстрировали сильную интенсивность фотолюминесценции и большое смещение края поглощения.

Необходимо также указать на существование альтернативного подхода в рамках высокотемпературного синтеза, а именно на использование более сложных полимерных прекурсоров. В работе [60] нанокристаллы PbSe формировались путем химической реакции между прекурсорами свинец-циклогексан-бутират и три-бутил-фосфин-селен в растворителе три-октил-фосфин при 118°C. Увеличение концентрации прекурсоров, сопровождаемое дополнительным нагревом до 150°C в течение 10–60 мин, приводило к формированию монодисперсных сферических частиц со средним диаметром, варьируемым в интервале 50–500 нм.

Таким образом, к настоящему времени опубликован целый ряд технологических режимов высокотемпературного коллоидного синтеза. В табл. 2 [61] сведены экспериментальные параметры по основным рассмотренным работам. Необходимо подчеркнуть, что практически одинаковые процедуры могут быть использованы для формирования монодисперсных нанокристаллов всего ряда халькогенидов свинца PbTe, PbSe, PbS с малым распределением по размерам до ~5–10% [56].

Интересной особенностью вышеизложенных методов (коллоидные, гидротермальный) в приложении к материалам PbX является примечательная возможность получения наноструктур сложной и зачастую удивительной формы: нанокубов [62–66], нанокоробок [67], наносфер [68], нанозвезд [64, 68–72], наночеток [67, 73], а также сложных иерархических наноструктур [74, 75]. В литературе рассмотрены различные механизмы формирования структур разной морфологии [71, 76]. К сожалению, в

рамках данной книги мы не можем рассмотреть детально эти работы, поэтому ограничимся подборкой наиболее интересных изображений необычных наноструктур халькогенидов свинца (рис. 17).

Таблица 2

***Режимы высокотемпературного синтеза коллоидных квантовых точек халькогенидов свинца [61]***

Материал	Прекурсоры и стабилизаторы	Растворитель	Размер, нм	Форма	Ссылка
PbSe	Ацетат свинца $Pb(ac)_2$ , <i>OA</i> , <i>TOPSe</i>	Дифенилэфир <i>DPE</i>	1–15	Сферическая	[50]
PbSe	Циклогексилбутират свинца $Pb(chbt)_2$ , три- <i>n</i> -бутилфосфат селенид <i>TBPSe</i>	Триоктилфосфиноксид <i>TOPO</i>	50–500	Сферическая	[60]
PbSe	$PbO$ , <i>OA</i> , <i>TOPSe</i>	<i>ODE</i>	3–13	Сферическая	[55]
PbS	$PbO$ , <i>OA</i> , Триметилсилил сульфид $(TMS)_2S$	<i>ODE</i>	~6,5	Сферическая, многогранная	[52]
PbTe	$Pb(ac)_2$ , <i>OA</i> , <i>TOPTe</i>	<i>DPE</i>	8–14	Сферическая, кубическая	[54]
PbTe	$PbO$ , <i>OA</i> , <i>TOPTe</i>	<i>ODE</i>	2,6–18	Сферическая, кубическая	[56]
PbSe, PbS	Порошки Se и S, <i>OA</i>	<i>ODE</i>	6–80	Сферическая, кубическая	[58]



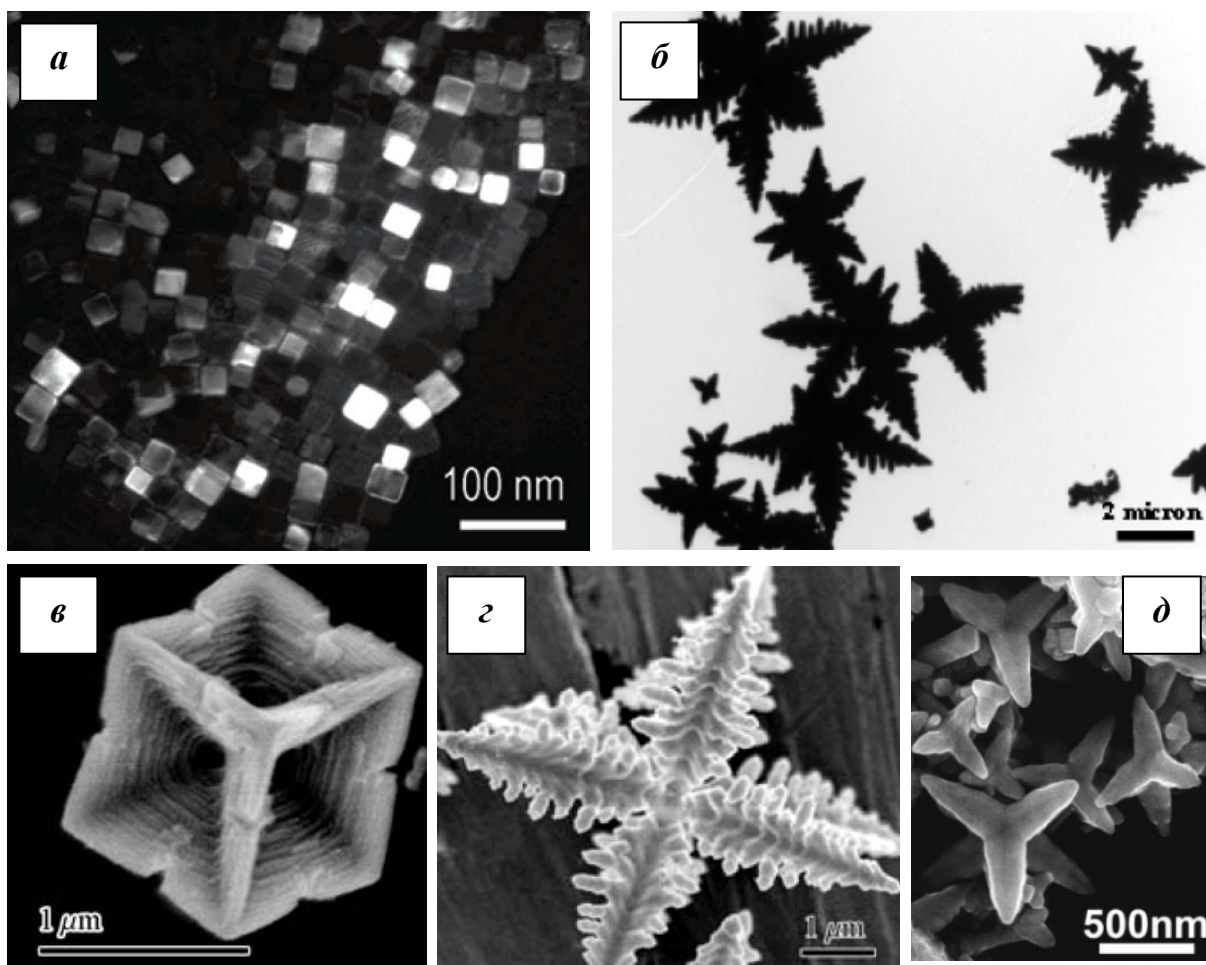


Рис. 17. СЭМ-изображения наноструктур халькогенидов свинца сложной формы, полученных коллоидным и гидротермальным методами:  
*а* – нанокубы PbSe [62], *б* – нанозвезды PbS [64], *в* – нанокоробка PbTe [67],  
*г* – наноцветок PbTe [67], *д* – нанозвезды PbS [72]

### 1.2.1.7. Выращивание квантовых точек халькогенидов свинца методом молекулярно-лучевой эпитаксии

Явление самоформирования островков на рассогласованной по параметру кристаллической решетки подложке в последние годы легло в основу одной из наиболее перспективных методик синтеза полупроводниковых квантовых точек [77]. Физически оно состоит в роли фундаментальной морфологической неустойчивости напряженных поверхностей, которая приводится в действие релаксацией упругой энергии отдельных островков, спонтанно зарождающихся на поверхности растущего эпитаксиального слоя после завершения смачивающего слоя. На ранних стадиях роста такие наноструктуры не обладают дислокациями и другими дефектами структуры. Они должны быть полностью когерентными к подложке. Таким образом, квантовые точки на требуемых

подложках могут быть получены *in situ*, что позволяет избавиться от затруднений, связанных, например, с переносом и осаждением коллоидных квантовых точек.

Группа Шпрингхольца из университета Линца в работе [78] впервые показала возможность самоорганизации пирамидальных островков PbSe по механизму роста Странского-Крастанова. Было установлено, что эпитаксиальный рост напряженных сверхрешеток PbSe/Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Te ( $x = 0,05-0,1$ ) сопровождается образованием квантовых точек. Структуры выращивались методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на буферных слоях PbTe толщиной несколько мкм на подложках BaF<sub>2</sub>(111). В ходе роста сверхрешеток состав слоев Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Te подбирался таким образом, чтобы растягивающие напряжения в слоях PbSe в точности компенсировались сжимающими напряжениями в Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Te. В подобных симметрично-напряженных сверхрешетках число бислоев может быть сколь угодно большим без образования дислокаций. За счет рассогласования постоянной кристаллической решетки в 25,5% между PbSe и PbTe на поверхности формировались когерентные островки PbSe после превышения критической толщины в 1,5 монослоя. Данные островки имели пирамидальную форму с треугольным основанием, что было установлено методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) (рис. 18,а). Боковые грани наклонены под углом 54,7° к плоскости роста (111) и образованы тремя кристаллографическими плоскостями {100} с наименьшей свободной энергией. Для одного слоя PbSe квантовые точки были случайным образом распределены по поверхности со средним расстоянием между ними ~61 нм, тогда как для сверхрешеток с числом периодов свыше 30 формировалась гексагональная упаковка структур (рис. 18,б).

В одной из последующих работ данной группы авторов [79] исследовалась температурная стабильность квантовых точек PbSe на подложках PbTe/BaF<sub>2</sub>(111). Обнаружено, что при увеличении времени отжига при температуре роста 350°C происходит спонтанное увеличение размеров островков и уменьшение их плотности. В то же время наблюдается переход от пирамидальной формы с гранями {100} [78] (рис. 18) к структуре с плоской вершиной, что объясняется созреванием по Освальду – неравновесным ростом объема квантовых точек.

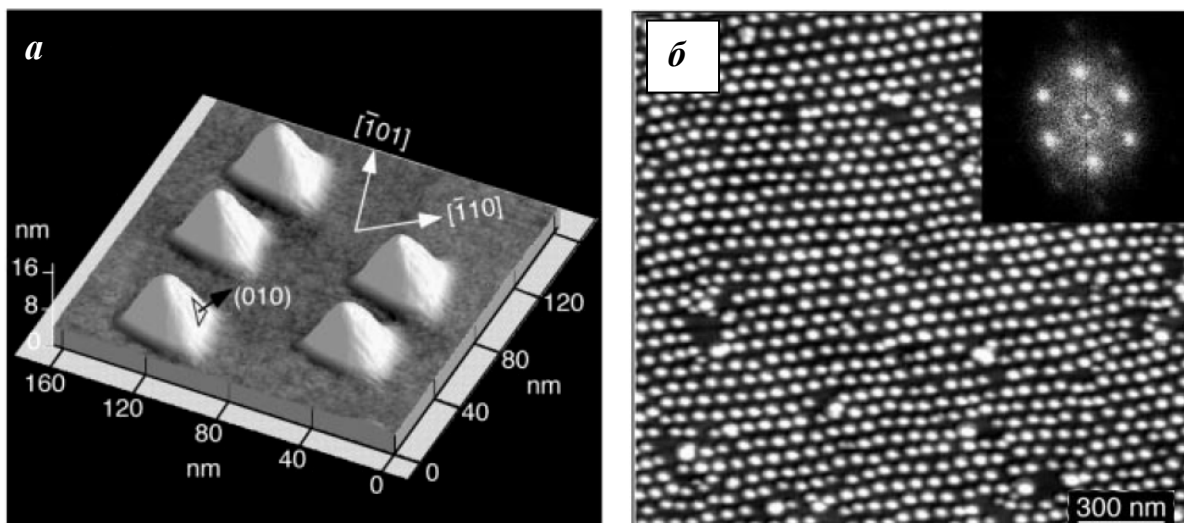


Рис. 18. а – АСМ-изображение пирамидальных квантовых точек PbSe с боковыми гранями  $\{100\}$  на подложке PbTe (111); б – СЭМ-изображение верхнего слоя квантовых точек PbSe 60-периодной сверхрешетки PbSe/Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Te, на вставке приведен двумерный Фурье-спектр [78]

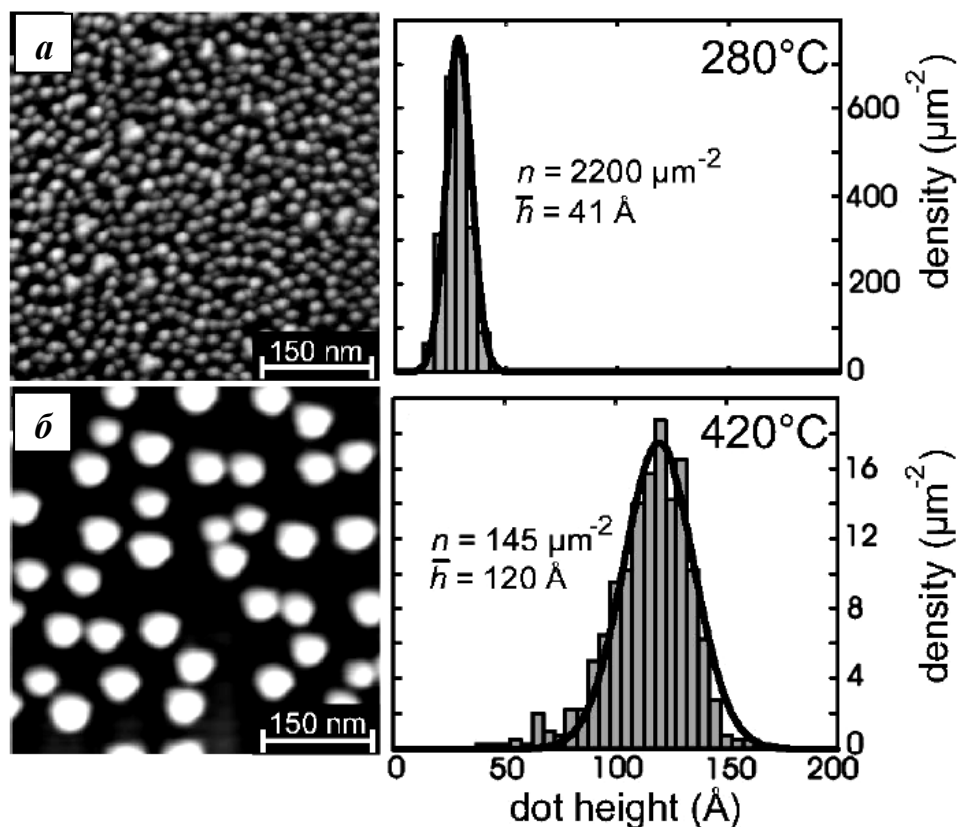


Рис. 19. АСМ-изображения ( $0,5 \times 0,5 \text{ мкм}^2$ ) квантовых точек PbSe толщиной 5 монослоев на подложке PbTe(111), сформированных при температуре подложки 280°C (а) и 420°C (б). В первой части показаны соответствующие гистограммы для распределения по высоте [80]

Данные факты указывают на то, что островки не являются равновесной системой, а их узкое распределение по размерам есть чисто кинетический эффект. Ключевым моментом успешного внедрения самоформирующихся массивов квантовых точек в технологию производства устройств является возможность строгого контроля их плотности и геометрических параметров. В последующей работе [80] исследовалась самоорганизация наноструктур PbSe, получаемых методом МЛЭ на PbTe(111) в зависимости от температуры роста и номинальной толщины осажденного слоя. Было показано, что при увеличении температуры от 240°C до 420°C плотность квантовых точек снижается, а высота увеличивается по логарифмическому закону (рис. 19), при этом толщина смачивающего слоя и форма наноструктур практически не меняются. При увеличении толщины слоя происходило только линейное увеличение высот квантовых точек. В результате авторам удалось получить систему параметров, позволяющих строго контролировать параметры массива наноструктур PbSe.

Для практического использования квантовые точки должны быть закрыты защитным слоем, чтобы предотвратить поверхностное окисление и безызлучательную рекомбинацию носителей. Такой слой одновременно служит широкозонной матрицей, локализуя носители в наноструктуре. В очередной работе Шпрингхольца [81] была исследована модификация квантовых точек PbSe/PbTe(111) в процессе их покрытия слоями PbTe и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ . В результате происходило значительное уменьшение высоты квантовых точек и округление их формы за счет диффузии. Однако такой эффект может быть значительно снижен путем применения барьерного слоя с содержанием европия, что объясняется большей энергией связи для EuTe по сравнению с PbSe и PbTe. Сверхрешетки со слоями квантовых точек PbSe/ $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$  были рассмотрены в работе [82]. Показано, что за счет симметричной картины напряжений сверхрешетки строго периодически расположенных квантовых точек могут быть сформированы с большим числом периодов без релаксации напряжений благодаря образованию дислокаций несоответствия.

В работе группы Абрамоф [83] квантовые точки PbTe формировались на подложках  $\text{BaF}_2(111)$  методом МЛЭ по механизму роста Фольмера – Вебера. Однородность полученных нанострук-

тур по размерам и величина их поверхностной плотности были сравнимы с величинами для вышеописанных результатов с режимом роста Странского – Крастанова, что указывает на перспективность применения данной методики.

Авторы [84] проводили эксперименты по получению квантовых точек PbTe на  $\text{BaF}_2(111)$  методом «горячей стенки», позволяющим выращивать слои в условиях, близких к термодинамическому равновесию при малых пересыщениях паровой фазы. АСМ-исследования (рис. 20) показали, что в таких условиях рост наноструктур PbTe происходит также по механизму Фольмера-Вебера, т. е. происходит прямое зарождение островков на подложке без присутствия смачивающего слоя. При рассогласовании параметров решеток и частичном смачивании это обусловлено тем, что удельная свободная энергия поверхности (111) для PbTe больше, чем для  $\text{BaF}_2$ .

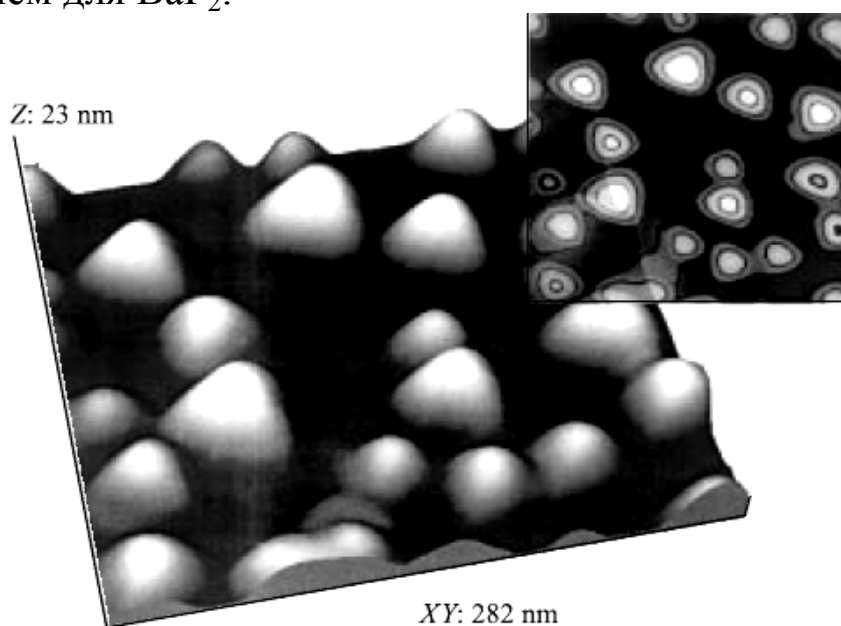


Рис. 20. АСМ-изображение квантовых точек PbTe на  $\text{BaF}_2(111)$  [84]

Образование трехмерных зародышей происходило непрерывно в течение первых минут процесса, что позволяло контролировать плотность островков. Авторы [84] указывают, что при отсутствии дефектов на поверхности (111)  $\text{BaF}_2$ , которые являются центрами зарождения, формирование островков носит случайный характер и сопровождается преодолением активационного барьера зародышеобразования. Повышение температуры стенки приводит к возрастанию молекулярного потока PbTe и увеличению пересы-

щения паровой фазы в зоне конденсации. Активационный барьер уменьшается, и плотность квантовых точек увеличивается. В работе той же группы [85] исследовались процессы роста квантовых точек PbTe на деформированных нагрузкой подложках BaF<sub>2</sub>. АСМ-измерения показали, что островки имеют классическую пирамидальную форму с гранями (100) и основанием (111). Эта форма островков соответствует минимальной свободной поверхностной энергии для материалов A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>(111).

В работе группы Цога из Швейцарского национального технологического института [86] исследовались массивы однородных квантовых точек PbSe, выращенные методом МЛЭ по механизму Странского – Крастанова на подложках PbTe/CaF<sub>2</sub>/Si(111). Средний латеральный размер пирамидальных наноструктур у основания составлял 75 нм, высота – 15–20 нм, плотность  $\sim 10^{10}$  см<sup>-2</sup>. Было показано, что нуклеация островков происходит на неоднородностях подложки, которыми естественным образом служат характерные для пленок PbX на кремнии ориентации (111) ступени нанотеррас. Квантовые точки при этом имеют форму пирамид с треугольным основанием соответственно ориентации (111) подложки (рис. 21). Аналогичный результат приводился и в [83, 84], где наблюдался рост квантовых точек на ступеньках BaF<sub>2</sub>. В [86] корреляция со структурой поверхности подложек приводила к весьма небольшому разбросу наноструктур по размерам. Для плотности  $1,1 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup> средняя высота составила 18,76 нм, среднее квадратичное отклонение по высоте равнялось 3,11%, для плотности  $0,85 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup> – 15,06 нм, среднее квадратичное отклонение – всего 2,08%. В работе [82] интервал составлял 7%, а в [84] – 26%. Причина образования однородных квантовых точек халькогенидов свинца в эксперименте [86] объясняется следующим образом. Как известно, поверхность полупроводников PbX на Si(111) характеризуется террасами и ямками выхода дислокаций [86]. Плотность пронизывающих дислокаций, выходящих на поверхность, находится в диапазоне  $10^7$ – $10^8$  см<sup>-2</sup>. Данные дислокации не могут объяснить синхронное образование однородных квантовых точек, поскольку их плотность, по крайней мере на два порядка меньше. Другими дефектами поверхности являются пресечения дислокационных линий, ступени нанотеррас. Авторами [86] было определено, что плотность выступающих краев

(апексов) треугольных нанотеррас соответствует плотности получаемых квантовых точек. Таким образом, уникально высокая однородность наноструктур PbSe по размерам имела место в связи с их зарождением вблизи моноатомных ступеней нанотеррас на поверхности PbTe(111) (рис. 21). В работе [84] зарождение островков по механизму Фольмера – Вебера при наличии свободных мест на подложке происходило непрерывно в процессе роста, что определяло большую дисперсию по размерам, по сравнению с наноструктурами халькогенидов свинца, выращенных по механизму Странского – Крастанова [84].

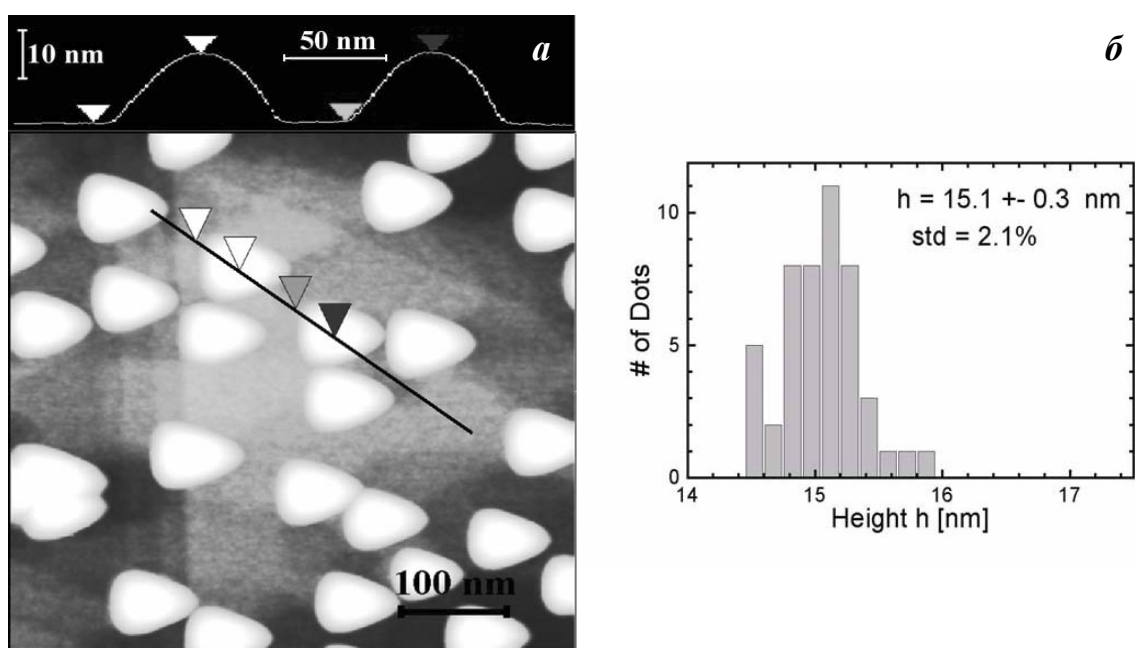


Рис. 21. АСМ-изображение (а) и гистограмма распределения по высоте (б) пирамидальных квантовых точек PbSe со средней высотой 15 нм и средним квадратичным отклонением 2% [86]

Подводя итог сказанному в разделе о формировании нанокристаллов халькогенидов свинца, очень важно указать, что к настоящему времени выработаны и обсуждаются еще несколько альтернативных методов, не вошедших в предложенную нами общую классификацию, но, тем не менее, весьма перспективных и интересных для конкретных задач. Это химическое [87] и электрохимическое [88] осаждение нанокристаллов, эпитаксиальный рост квантовых точек в широкозонной оболочке  $A^{II}B^{VI}$  (PbTe/CdTe) [89], микроволновый синтез [90], механохимический синтез [91], экологически чистые коллоидные методы [92], синтез



пленок Ленгмюра – Блоджетт с наночастицами PbX [93], осаждение нанокристаллов в пористые основания  $\text{TiO}_2$  [94–96], ультратонкие пленки, состоящие из отдельных нанокристаллитов [97–101], йодидный синтез [8]. Отдельно следует отметить привлекающие все больший интерес в последнее время лазерные методы, которые были освоены для PbX только относительно недавно: импульсное лазерное осаждение [102–104], импульсная лазерная фрагментация нанопорошков в водных растворах [105], лазерная обработка поверхности эпитаксиальных пленок для формирования регулярного нанорельефа [106, 107]. Ряд изображений наиболее интересных наноструктур халькогенидов свинца, полученных с применением данных методов, представлен на рис. 22.

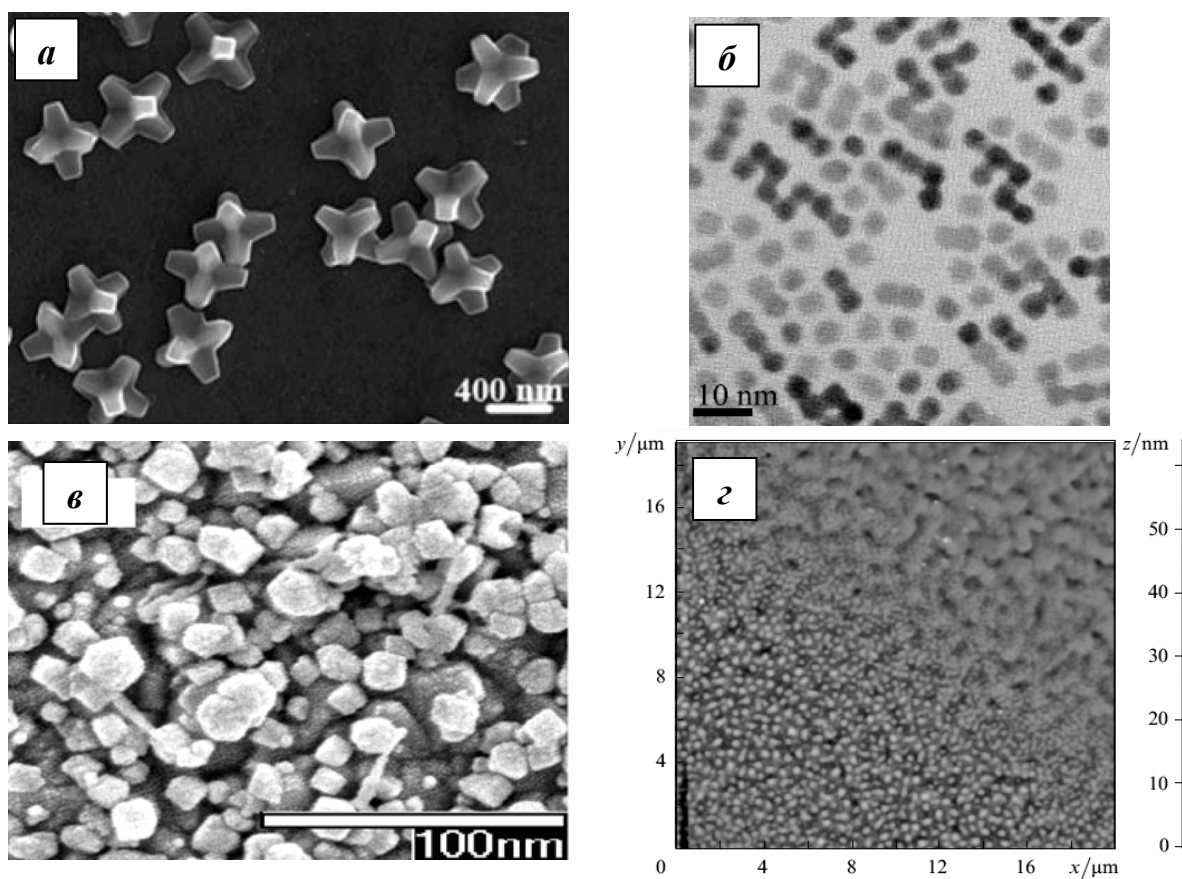


Рис. 22. Нанокристаллы халькогенидов свинца, полученные методами: электрохимического осаждения [88] (а), формирования пленок Ленгмюра – Блоджетт [93] (б) и ультратонких пленок [99] (в), лазерной обработки [107] (г)



### **1.2.2. Формирование нанонитей халькогенидов свинца**

Одномерные наноструктуры (квантовые нити) по сравнению с другими низкоразмерными системами обладают двумя квантово-ограниченными направлениями, а третье направление остается свободным для электрического переноса носителей. Это дает уникальную особенность для использования 1D систем в устройствах, где необходима электрическая проводимость в одном направлении. При появлении квантово-размерных эффектов в поперечном направлении размеры квантовых нитей вдоль их длины достаточно велики, чтобы они сохраняли монокристаллическую структуру, что позволяет проводить расчеты их свойств на основе данных для объемных материалов. В области наноструктурированных халькогенидов свинца формирование квантовых нитей, нанонитей (нанопроволок, наностержней) в силу несомненного потенциала их практических применений имеет большое значение, сравнимое с синтезом нанокристаллов. При этом приемы формирования нанонитей PbX во многом являются основанными на традиционных методах синтеза квантовых точек (коллоидный, гидротермальный методы и пр.), Кроме того, имеют место и специфические подходы для одномерных наноструктур (например, Принц-технология). На рис. 23 приведена краткая классификация основных методов формирования нанонитей халькогенидов свинца, которые будут рассмотрены ниже на примерах базовых работ. Как и в случае с нанокристаллами, подавляющая часть используемых методик относится к технологической концепции «*bottom-up*». Новые подходы к росту нанопроволок PbX при использовании методов плазменной обработки, разработанные авторами книги, будут рассмотрены отдельно в главе 3.



Рис. 23. Классификация основных методов формирования нанонитей халькогенидов свинца

### 1.2.2.1. Коллоидный синтез нанонитей

Как было рассмотрено выше, методы коллоидного синтеза являются одними из наиболее широко применяемых для синтеза квантовых точек халькогенидов свинца. Поэтому естественно, что данный подход оказался успешным и для формирования одномерных наноструктур. В работе [108] метод коллоидного высокотемпературного синтеза был использован для формирования нанонитей PbS с заданной величиной диаметра. Суть эксперимента состояла в том, что анизотропный рост сульфида свинца различной морфологии имел место в ходе стандартного высокотемпературного синтеза при добавлении в раствор наночастиц Au. Оксид свинца, гексадециламин, олеиновая кислота и наночастицы золота растворялись в фенил эфире. Полученная смесь нагревалась до 200°C в течение 15–30 мин в атмосфере аргона. Далее в горячий раствор инжестрировался *TOPS* и температура реакции поддерживалась при 200°C в течение 1 ч. В результате имело место формирование наноструктур различной формы, зависящей как от концентрации Au в коллоидном растворе, так и от соотношения прекурсоров свинца и серы (рис. 24).

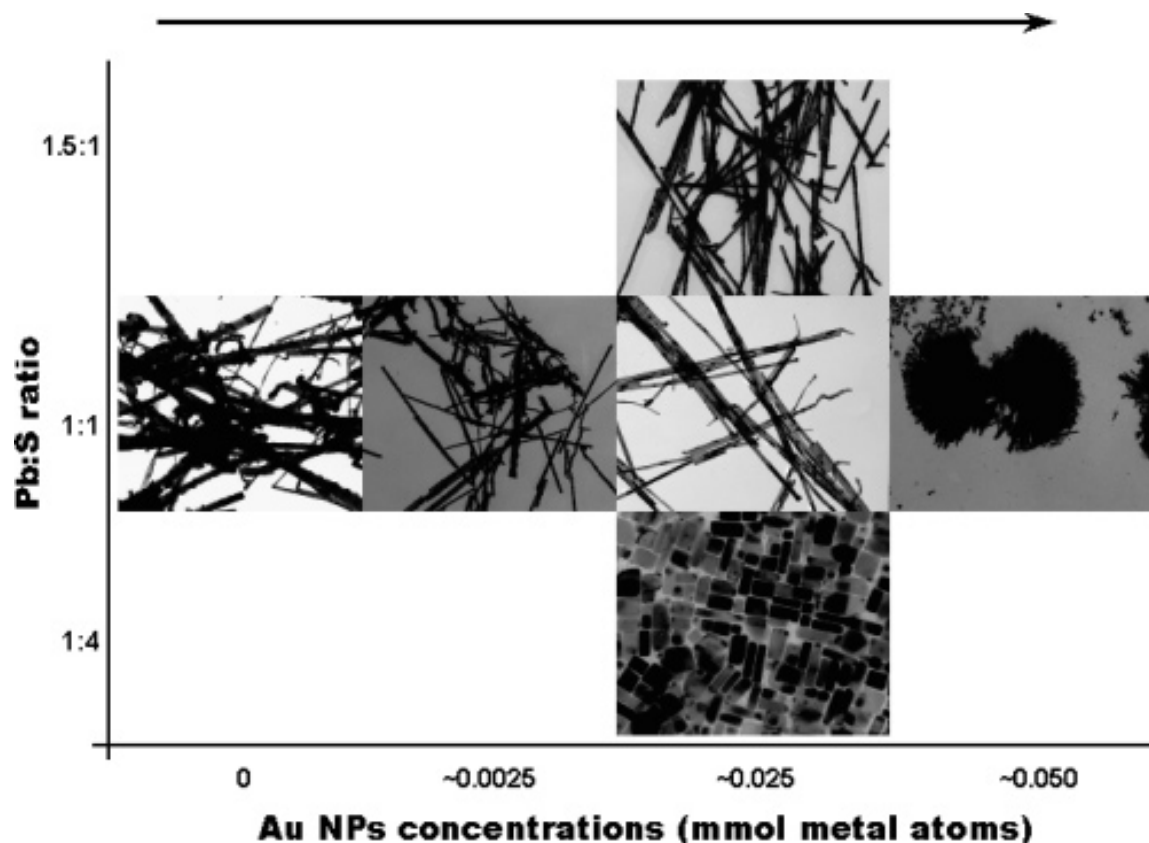


Рис. 24. Диаграмма для морфологии наноструктур PbS в зависимости от режимов синтеза: соотношения Pb:S и концентрации наночастиц Au [108]

Авторы [108] указывают, что введение наночастиц золота постепенно изменяет механизм роста от управляемого дипольно-ориентированной агрегацией до анизотропного с твердофазным катализатором. В подобных случаях рост нанонитей с затравками обычно может быть объяснен в рамках механизма «кристалл – жидкость – кристалл», который является вариацией механизма «пар – жидкость – кристалл», имеющего место при синтезе с использованием прекурсоров газообразной фазы. В обоих данных случаях один или более прекурсор растворяется в металлической частице-затравке (жидкой капле) и выталкивается, индуцируя рост нанонити, который идет под действием непрерывного цикла растворения прекурсора в капле и его кристаллизации на поверхности. Для того чтобы осуществлялся механизм «кристалл – жидкость – кристалл», в рассматриваемом случае необходим смешиваемый сплав Au-Pb-S с низкой температурой плавления. Однако известные данные указывают на то, что нанокристаллы Au диаметром 4 нм не будут плавиться при используемой в экс-

перименте температуре ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ). Авторы делают вывод, что основная роль затравочных частиц состоит в том, чтобы просто представить низкоэнергетическую поверхность для гетерогенной нуклеации нанокристалла PbS и дальнейшего его анизотропного роста. Такие нанокристаллы могут служить в качестве размерного шаблона для дальнейшего роста путем ориентированного присоединения нанокристаллов PbS, что приводит к формированию однородных нанонитей. Но в случае малой концентрации Au их морфология дегенерирует, представляя собой случайные скопления изогнутых неоднородных по диаметру нитей (рис. 24). С другой стороны, при повышении концентрации золотых частиц в растворе происходит появление разветвленных структур, состоящих более чем из 100 нанонитей, растущих из золотого ядра, эквивалентного по размерам 25–30 затравочным частицам (рис. 24). Наряду с этим в синтезе нанонитей важную роль играет и мольное соотношение Pb:S. Как правило, однородные нанонити PbS со средним диаметром  $\sim 35$  нм получались при соотношении Pb:S 1:1. Его увеличение до 3:2 приводило к росту более крупных нитей с диаметром до 55 нм. Когда соотношение снижалось до 1:4, формирования нанонитей не происходило, а имело место образование коллоидных кубических нанокристаллов.

В ходе высокотемпературных коллоидных процессов часто имеет место ориентированное собирание коллоидных наночастиц в нанонити более сложной формы. Так, группой Мюррея [109, 110] был рассмотрен рост в растворах монокристаллических нанонитей PbSe различной морфологии, образованных ориентированной агломерацией наночастиц. Проводился стандартный высокотемпературный синтез при температуре  $190\text{--}250^\circ\text{C}$ . Диаметр получаемых нанонитей варьировался в интервале 4–20 нм с длиной до 30 мкм при изменении режимов реакции. Авторы установили, что междипольное взаимодействие между отдельными коллоидными нанокристаллами PbSe собирает их в цепочки, как показано на рис. 25. При высокой температуре реакции ( $250^\circ\text{C}$ ) отдельные нанокристаллы спекаются и объединяются в монокристаллические нанонити. Добавочные сурфактанты могут изменять кинетику роста отдельных граней наночастиц и таким образом модифицировать форму нанонитей. Кристаллы PbSe соединяются между собой кристаллографическими плоскостями  $\{100\}$ ,

$\{110\}$ ,  $\{111\}$  в зависимости от типа сурфактанта, что приводит к возможности получения прямых, зигзагообразных, спиралевидных, разветвленных и конических нанонитей (рис. 25). Важным с практической точки зрения свойством явилось то, что данные коллоидные одномерные структуры могут быть ориентированы в растворе внешним электрическим полем, что должно упростить их интеграцию в приборные устройства. В перспективе подобные проводящие нанонити могут быть выращены из строительных элементов-нанокристаллов непосредственно на чипе.

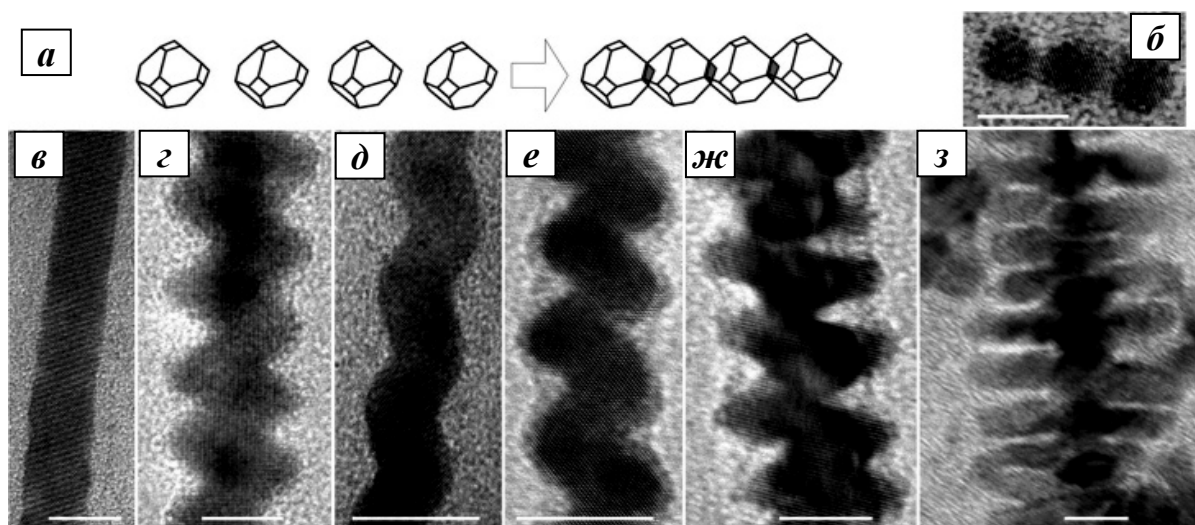


Рис. 25. Нанонити  $PbSe$ , сформированные при ориентированном соединении нанокристаллов  $PbSe$ : схематическое изображение процесса синтеза (а), ПЭМ-изображения примера на ранней стадии роста (б), нанонитей прямой (в), зигзагообразной (г), спиральной (д–ж) и разветвленной (з) морфологии. Масштабная метка соответствует 10 нм [110]

Формирование подобных сложных нанонитей было проведено для  $PbS$  в работе [111]. Ацетат тригидрат свинца и олеиновая кислота нагревались при  $150^{\circ}C$  до полного растворения ацетата свинца, в отдельной емкости *TOPS* смешивался с *OAm* и *ODE*. Затем серный раствор медленно инжестировался в горячий раствор олеата свинца при  $200\text{--}250^{\circ}C$  и реакция синтеза проводилась при  $175\text{--}200^{\circ}C$  в течение 1 ч. Полученные нанонити осаждались на подложку методом центрифугирования. Наименьшие по диаметру нанонити были получены при использовании меньших температур инъекции ( $200^{\circ}C$ ) и роста ( $175^{\circ}C$ ), а более крупные при повышенных температурах –  $250^{\circ}C$  и  $200^{\circ}C$  соответственно. За счет подавляемого олеиламином роста плоскостей  $\{111\}$  рост нанокристал-

лов проходил в основном для граней  $\{100\}$  и  $\{110\}$ , что приводило к формированию анизотропных звездообразных и восьмигранных нанокристаллов с острыми краями.

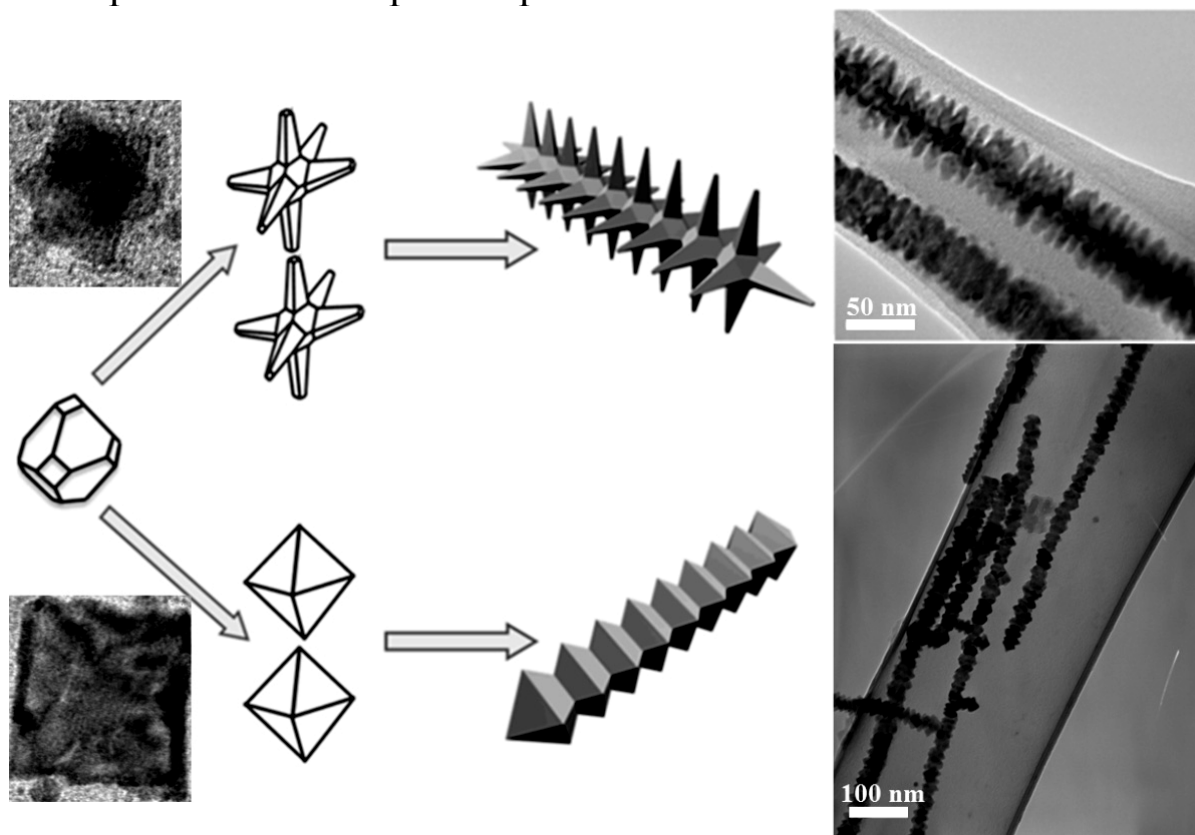


Рис. 26. Схематическая диаграмма процесса самосборки нанонитей сложной морфологии из нанокристаллов  $PbS$  [111]

Данные частицы служили строительными элементами для самоформирования нанонитей, которое связано с повышающейся поляризуемостью и движением диполей вдоль оси роста. Полностью данный процесс проиллюстрирован на рис. 26, из которого видно, как самосборка звездообразных нанокристаллов приводит к формированию нанонитей с крупными «ветками», а восьмигранных вдоль направления  $\langle 001 \rangle$  — к зигзагообразным.

В работе [112] был предложен метод одношагового синтеза сверхтонких коротких нанонитей путем декомпозиции только одного прекурсора — ксантогената гескадецил-свинца в лигандах в сурфактанте триоктиламине (*TOA*) при низкой температуре в атмосфере азота. В результате формировались покрытые *TOA* наноструктуры  $PbS$  длиной 12–15 нм и диаметром 1,7 нм. Спектры электронной дифракции показали строгую монокристалличность данных структур, оптические измерения — появление квантово-

размерных эффектов. В последующей статье данных авторов [113] был предложен метод контроля диаметра подобных нанонитей, заключающийся в вариации температуры инъекции органометаллического прекурсора. Для синтеза нанонитей PbS диаметром 1,7 нм ксантогенат добавлялся в *ТОА* при 65°C и процесс поддерживался при данной температуре в течение 40 мин. Для получения нанонитей диаметром 2,5 нм такой же объем прекурсора инжестировался при 90°C и реакция проводилась 15 мин при 100°C. На рис. 27,а представлено темнопольное ПЭМ-изображение наноструктур с диаметром 1,7 нм и длиной ~12 нм. Данные микроскопии указывают, что направление роста нанонитей соответствует кристаллографическому направлению  $\langle 110 \rangle$ . На рис. 27,б показана модельная структура нанонитей PbS, из которой видно, что торцами являются плоскости  $\{110\}$  или наклоненные к ним под углом 45° плоскости  $\{100\}$ .

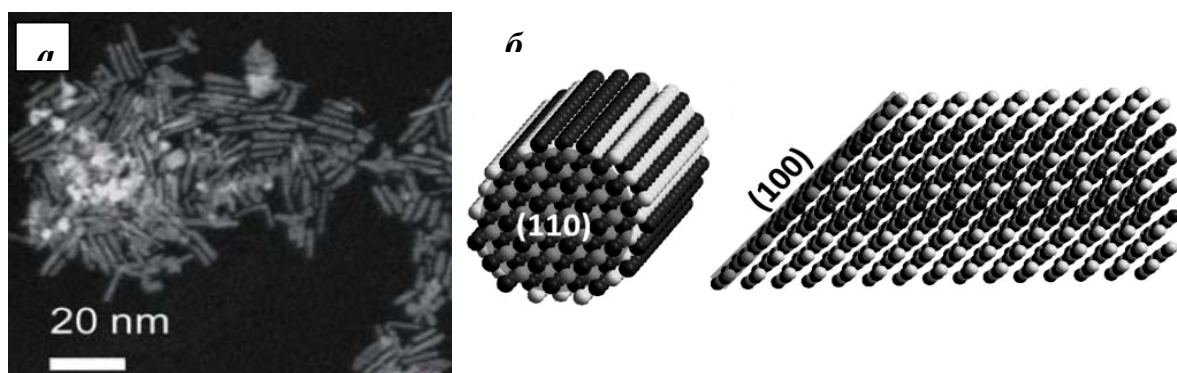


Рис. 27. ПЭМ-изображение (а) и модельная структура (б) сверхтонких нанонитей [113]

Успешное получение нанонитей PbTe со схожей морфологией было впервые проведено в 2010 г. авторами [114]. Был разработан новый двухшаговый коллоидный метод, позволяющий получать структуры заданной морфологии. Теллурид свинца синтезировался путем добавления водной взвеси соли свинца (хлорида, нитрата или карбоната) в свежеподготовленный раствор NaHTe. Твердый продукт реакции осаждался с помощью центрифугирования, растворялся в *ТОР* и инжестировался в горячий гексадециламин (*HDA*) при температуре 190, 230 или 270°C, и реакция поддерживалась при этой температуре в течение 2 или 4 ч. При более низких температурах происходило формирование ти-

пичных коллоидных кубических нанокристаллов, однако при 270°C в случае прекурсора  $\text{PbCO}_3$  имел место синтез коротких нанопроволок (рис. 28,а). Причиной такого перехода является то, что в данном случае плоскости  $\{111\}$  растут быстрее, чем плоскости  $\{100\}$ , что делает образование анизотропных нанонитей, вытянутых в направлении  $\langle 100 \rangle$  (рис. 28,б), более выгодным энергетически, что, однако, возможно только для используемой карбонатной прекурсорной среды.

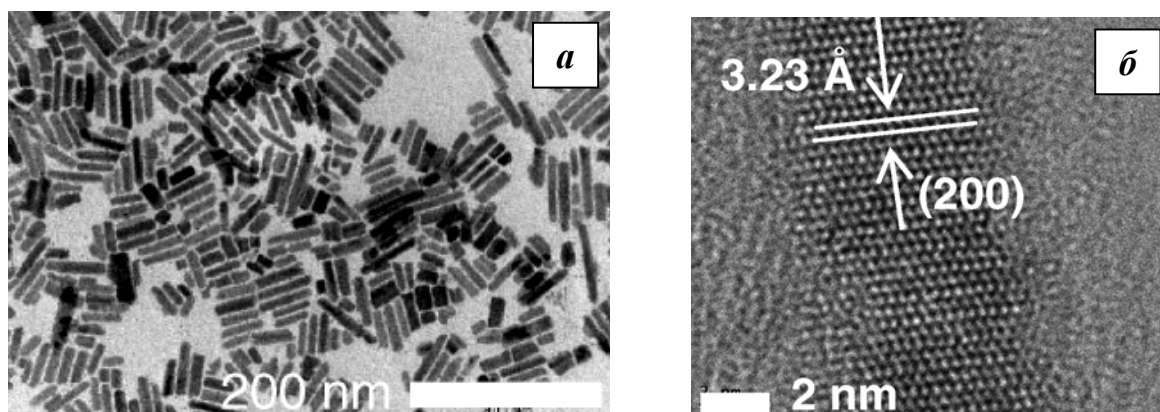


Рис. 28. ПЭМ-изображения ансамбля (а) коротких нанонитей  $\text{PbTe}$ , полученных при температуре 270°C, и структуры (б) отдельной частицы [114]

#### 1.2.2.2. Гидротермальный метод формирования нанонитей

В работе [115] монокристаллические короткие нанонити  $\text{PbS}$  были успешно синтезированы с использованием простого гидротермального метода, включающего использование триблок сополимера  $P123$  в качестве структурообразующего агента. Данный полимер представляет собой триблок  $\text{PEO-PPO-PEO}$ , куда входят полиэтиленоксид ( $\text{PEO}$ ) и полипропиленоксид ( $\text{PPO}$ ).  $P123$  растворялся в дистиллированной воде, и полученный однородный водный раствор смешивался с  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и тиомочевинной. Гидротермальный синтез проводился при 100°C в течение 24 ч. Полученные нанонити, осажденные на подложку путем центрифугирования, представлены на рис. 29,а. Диаметр отдельных нанонитей составлял 40–70 нм, длина 200–600 нм (рис. 29,б). Хорошо видимая кристаллическая решетка с периодом 0,348 нм, соответствующим расстоянию между плоскостями  $\{111\}$  для кубического  $\text{PbS}$ , указывает на монокристалличность структур



(рис. 29,в) и их рост в направлении  $\langle 111 \rangle$ . Механизм роста в данном случае состоял в том, что, когда  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  вводился в раствор P123, поверхность PEO имела сильное сродство к катионам  $\text{Pb}^{2+}$ . После добавления тиомочевины в ходе гидролиза  $\text{H}_2\text{S}$  в раствор вводились анионы  $\text{S}^{2-}$ , которые реагировали с  $\text{Pb}^{2+}$  на поверхности PEO, формируя зародыши PbS. По мере протекания реакции затравки PbS анизотропно вырастали в нанонити под управлением P123.

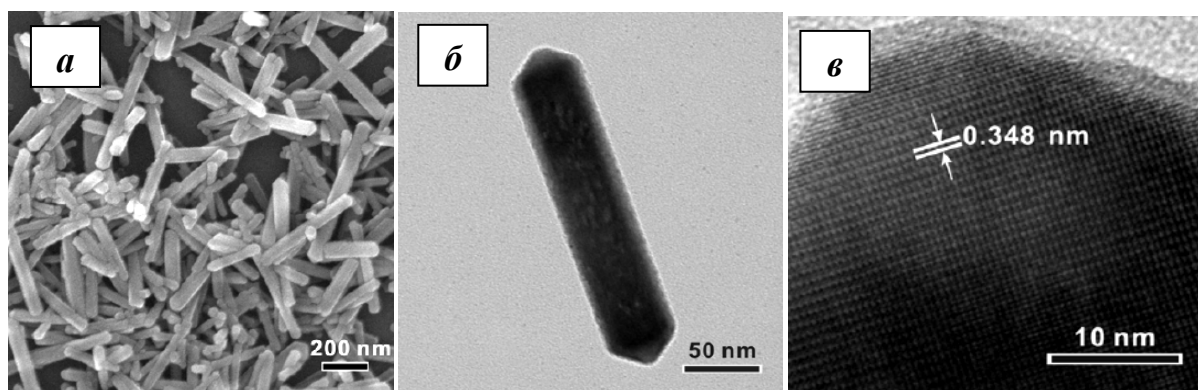


Рис. 29. СЭМ-изображение (а), ПЭМ-изображение (б) и ПЭМ-изображение высокого разрешения (в) нанопроволок PbTe, синтезированных гидротермальным методом [115]

Гидротермальный подход представляет возможность использовать совершенно различные реагенты в качестве восстановителя для синтеза нанонитей халькогенидов свинца. Так, в [116] нанонити PbTe диаметром 25 нм, покрытые оболочкой углерода толщиной 8 нм, были успешно синтезированы в ходе одношагового гидротермального процесса при использовании аскорбиновой кислоты в роли восстановителя и источника карбонизации. А в [117] гидротермальный синтез иерархических нанонитей PbS проводился с использованием тиольных биомолекул глутатиона.

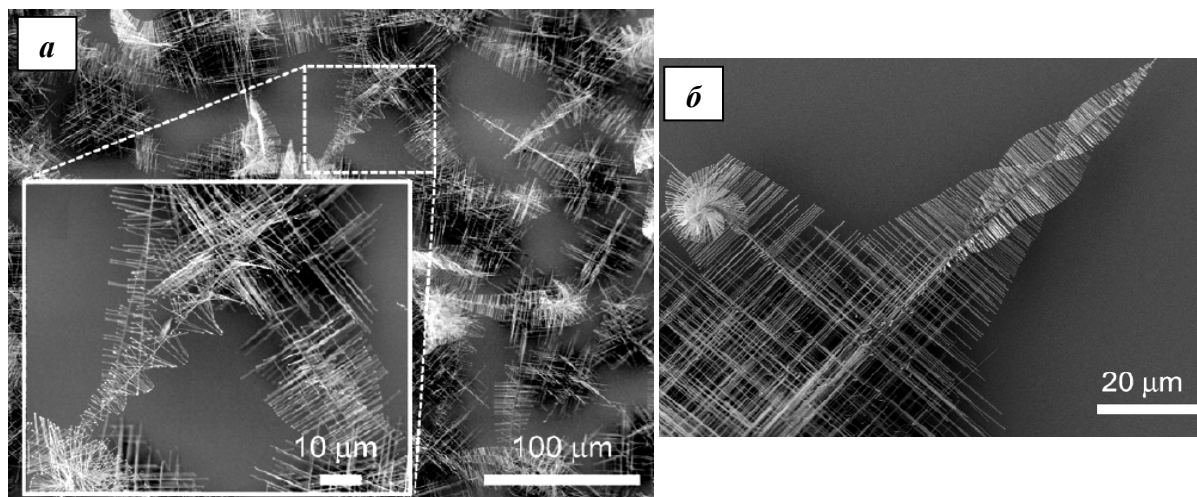
### 1.2.2.3. Химическое осаждение

Формирование нанонитей методом химического осаждения является достаточно простым и универсальным для материалов PbX [118]. Авторы сообщили о синтезе монокристаллических нанонитей PbS, PbSe и PbTe и исследовании их термоэлектрических и электрических свойств. Структуры формировались химическим осаждением на подложках Si(100) с исполь-

зованием газообразного Pb (испарением из  $\text{PbCl}_2$ ) и прекурсоров халькогенов в горизонтальной трубчатой печи. Характерные диаметр и длина нанонитей составляли 40–100 нм и 10–70 мкм для PbS, 40–200 нм и 10–100 мкм для PbSe, 100–200 нм и 40–100 мкм для PbTe соответственно. Нанонити росли в направлении  $\langle 100 \rangle$ . Было обнаружено, что теплопроводность нанонитей PbSe значительно снижается по сравнению с объемным материалом, что делает получаемые данным методом структуры перспективными для использования в термоэлектрических устройствах.

В [119] путем соиспарения PbSe с небольшим количеством порошка  $\text{In}_2\text{Se}_3$  в трубчатой печи впервые был проведен синтез разветвленных нанонитей селенида свинца. Наноструктуры осаждались на подложки Si(100) и NaCl(100) при температуре 600–700°C в течение 30 мин. Диаметр большинства ветвей полученных сложных наноструктур составлял ~100 нм и не менялся существенным образом в ходе синтеза. Максимальная длина ветвей была ограничена величиной 10–20 мкм. Кроме этого, все формирующиеся ветви демонстрировали предпочтительную ориентацию роста и были параллельны либо перпендикулярны друг другу, что обусловлено кристаллографическим характером процесса. Авторы предполагают, что нуклеация нитей происходила на наноразмерных жидких каплях индия, получаемых при испарении  $\text{In}_2\text{Se}_3$  в силу его низкой температуры плавления. Предложенная методика может быть эффективна и при применении других низкоплавких металлов (Ga, Bi) в качестве катализатора.

В недавней серии работ группы Лау [120–122] был представлен замечательный результат формирования сложных систем нанонитей халькогенидов свинца, получаемых методом химического осаждения. Синтез разветвленных монокристаллических нанонитей PbS и PbSe проводился с использованием прекурсоров  $\text{PbCl}_2$  и S/Se при температурах ~600°C в потоке водорода. В результате на подложках различного типа имел место рост иерархических разветвленных нанонитей, в которых побочные ветвинити формировались строго перпендикулярно основным, образуя сложную структуру (рис. 30,а).



*Рис. 30. СЭМ-изображение семейства разветвленных нанонитей (а) и отдельной винтовой структуры (б) [122]*

Было обнаружено, что расход водорода ( $1\text{--}2,5 \text{ нсм}^3/\text{мин}$ ) и длительность его подачи оказывают существенное влияние на морфологию роста PbS/PbSe и при снижении его концентрации рост прекращается. В ходе синтеза никакие специальные катализаторы не использовались, но авторы делают вывод о том, что атомарный свинец, осаждаемый из газовой фазы водородом, может служить катализатором в механизме роста «пар – жидкость – кристалл». Спиралевидный вид отдельных нанонитей (рис. 30,б) указывает на то, что их рост индуцируется присутствием спонтанно возникающих в ходе перенасыщения водородом дислокаций с винтовой компонентой. Электронные измерения полученных наносистем выявили переход металл-диэлектрик при температуре выше 100 К, что может указывать на высокую концентрацию примесей в нанонитях.

Нанонити PbTe формировались методом химического осаждения в [123]. В процессе синтеза порошки PbCl<sub>2</sub> (99,999%) и Te (99,8%) испарялись при температуре 1100°C в течение 2 ч в потоке аргона расходом 300 нсм<sup>3</sup>/мин в кварцевом трубчатом реакторе. Испарившиеся атомарные свинец и теллур реагировали со специально осажденными каталитическими наночастицами Au на термически окисленной поверхности подложки Si(100), образуя жидкий сплав PbTe. Сплав далее кристаллизовался на границе раздела жидкость/кристалл по механизму «пар-жидкость-кристалл». Как показано на рис. 31, формировался массив однородных и прямых нанопроволок PbTe диаметром  $\sim 180\text{--}500 \text{ нм}$  с

высоким аспектным соотношением. Измерения теплопроводности отдельных нанонитей показали, что ее величина снижается с уменьшением диаметра, что объясняется усилением рассеяния фононов на границах структуры.

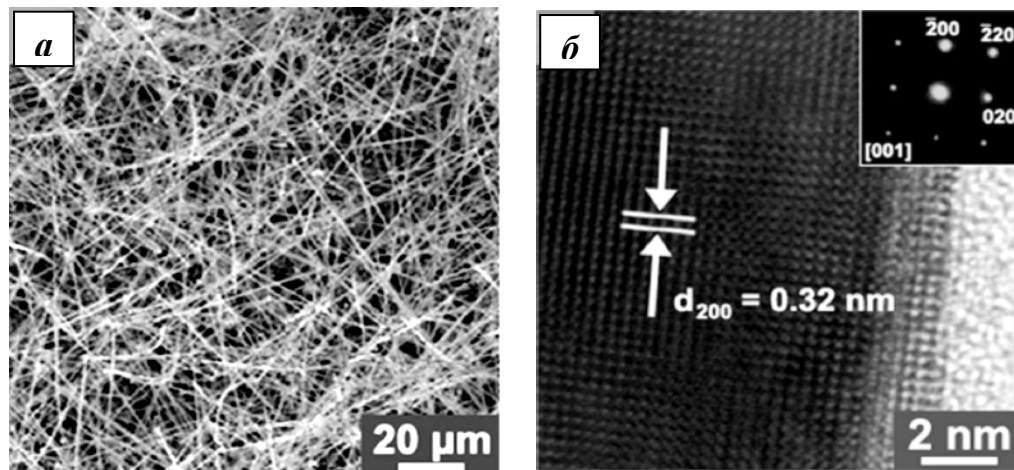


Рис. 31. а – СЭМ-изображение нанонитей PbTe, полученных методом химического осаждения; б – ПЭМ-изображение одиночной нанонити. На вставке приведена картина дифракции электронов [123]

В методе химического осаждения нужно учитывать [124], что рост с большей поверхностной энергией по направлению [110] разрешен при низких температурах («термодинамически управляемые условия роста»), тогда как рост в направлении [100], соответствующий меньшей свободной энергии, активизируется при высокой температуре («кинетически управляемые условия роста»).

#### 1.2.2.4. Эпитаксиальный рост нанонитей халькогенидов свинца по механизму «пар – жидкость – кристалл»

Один из наиболее интересных экспериментов по формированию нанонитей PbTe методом МЛЭ на подложках GaAs(111) был описан в [125]. Для роста нанопроволок создавался специальный «затравочный» слой Au толщиной 1 нм на окисленной поверхности арсенида галлия. После переноса в камеру эпитаксии материалов  $A^{IV}B^{VI}$  подложки отжигались в сверхвысоком вакууме при температуре 600°C. В ходе этой термообработки на поверхности образовывались эвтектические нанокაпли Au-Ga. Эпитаксия PbTe проводилась при температуре подложки 380°C. В результате имел место процесс роста нанонитей по механизму

«пар – жидкость – кристалл», начинающийся с нуклеации маленького кристаллита на поверхности золотой капли. Длина получаемых однородных нанонитей составила 470–520 нм. Монокристаллические нанонити росли вдоль направления [100] перпендикулярно к поверхности, имели конусообразную форму с диаметром ~90 нм у основания и 60 нм у вершины, на которой располагалась затравочная частица Au (рис. 32).

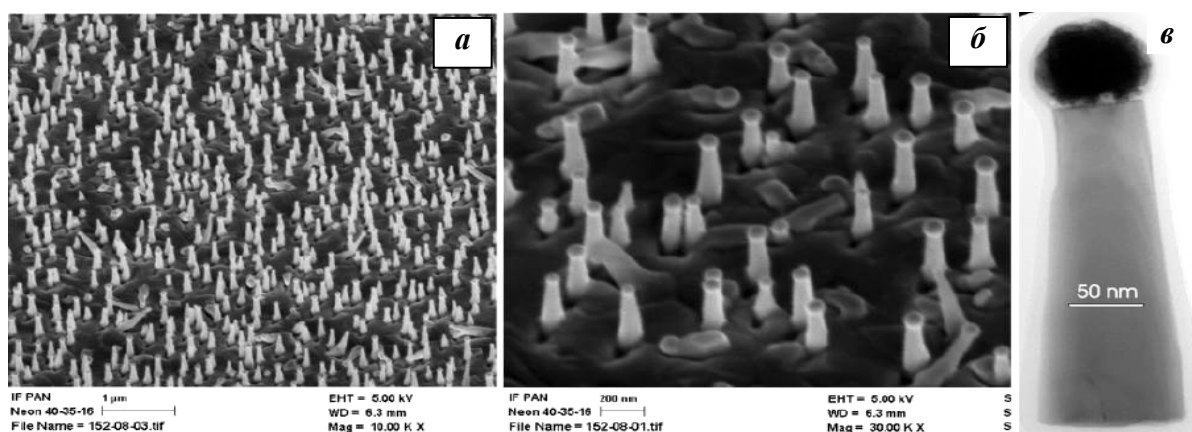


Рис. 32. Микроскопические изображения нанонитей PbTe, полученных методом МЛЭ, на различных масштабах [125]

Ближкие по морфологии нанонити  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{S}$  были сформированы эпитаксиальным методом «горячей стенки» в работе [126]. В ходе роста продолжительностью 30 мин температура подложки и стенок камеры составляли 300–320°C и 600°C соответственно. В результате были получены поликристаллические нанонити средней высотой 500 нм и диаметром 300 нм, растущие в направлении [001] перпендикулярно к подложке. Поверхностная концентрация структур уменьшалась по мере увеличения содержания свинца в материале. ЭДРА-исследования показали присутствие капель Sn с 0,6 ат.% Pb и 1,2 ат.% S на вершинах наноструктур, что указывает на их рост по механизму «пар – жидкость – кристалл».

Интересным результатом работы [127] стало формирование по механизму «пар – жидкость – кристалл» нанонитей PbTe прямоугольного сечения (рис. 33). Структуры формировались с использованием катализаторного слоя Вi толщиной 9 нм на подложках KCl(001). Обладая структурой каменной соли, нанонити были однородны по диаметру и росли в направлении [001] перпендикулярно поверхности подложки. Сечение нанонитей оказалось прямоугольным, и грани нанонитей представляли собой

плоскости  $\{100\}$ , которые являлись наиболее энергетически выгодными для структуры NaCl. Средняя толщина нанонитей составляла 50–200 нм и зависела от размера каталитических капель висмута. При этом нанонити меньшего диаметра росли быстрее. Это указывает на то, что механизмом их роста служит поверхностная диффузия адатомов по боковым стенкам нанонитей.

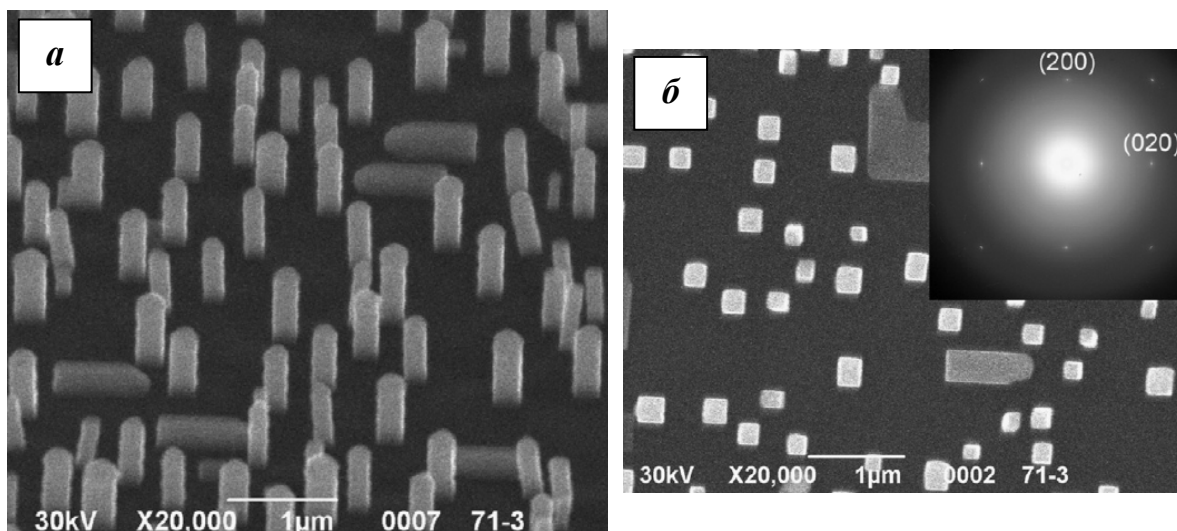
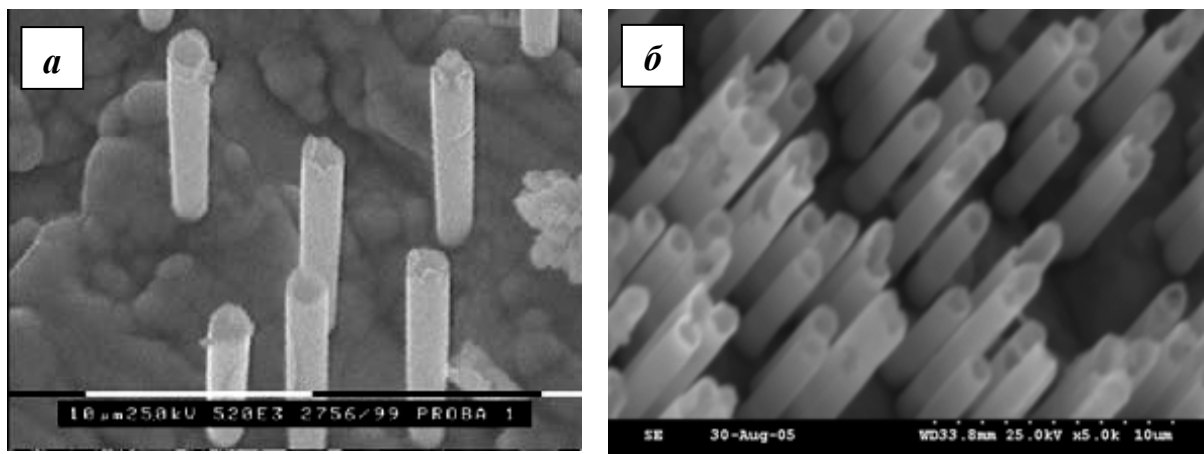


Рис. 33. СЭМ-изображения нанонитей PbTe под углом к образцу (а) и по нормали (б), на вставке приведена картина дифракции электронов [127]

#### 1.2.2.5. Электрохимическое осаждение

Синтез низкоразмерных структур методом электрохимического осаждения, как правило, включает в себя темплатный синтез как один из наиболее простых и универсальных методов формирования наноструктурированных материалов. Данный метод состоит в заполнении пор специально подготовленных мембран требуемым материалом, который принимает их форму. На практике обычно используют два типа мембран: анодированный оксид алюминия и ионно-трековые мембраны, но для определенных конкретных целей могут применяться темплаты специального типа. В работе [128] одномерные структуры PbTe и PbSe с однородными по высоте диаметрами формировались методом электрохимического осаждения с использованием поликарбонатных мембран. PbTe и PbSe осаждались из растворов кислот, содержащих  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  при потенциалах  $-0,345$  и  $-0,2$  В соответственно. Типичная морфология получаемых в результате нано- и микроструктур приведена на рис. 34.



*Рис. 34. СЭМ-изображения микротрубок PbTe с диаметром  $\sim 1,5$  мкм (а) и нанотрубок PbSe с диаметром  $\sim 300$  нм (б), полученных электрохимическим осаждением в мембраны [128]*

Авторы [128] обнаружили рост структур PbTe и PbSe с трубчатой морфологией, что было объяснено поглощением свинца обработанными в NaOH поликарбонатными мембранами. Это приводило к формированию тонких островковых пленок PbX на внутренних стенках пор, которые в ходе синтеза соединялись в трубчатые структуры.

Примечательным результатом в области электрохимического осаждения стал рост разветвленных структур, описанных в работе [129]. Электрохимическое осаждение PbTe проводилось в трех-электродной ячейке из раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Na}_2\text{TeO}_3$  с добавлением винной кислоты с плотностью тока  $3,3 \text{ мА/см}^2$  в течение 30 мин. Когда электрохимическое осаждение осуществлялось при высоком потенциале ( $> -0,5 \text{ В}$ ), восстановление  $\text{Pb}^{2+}$  в Pb и  $\text{HTeO}^{2+}$  в Te одновременно проходило на поверхности катода, что приводило к твердотельной реакции между Pb и Te и образованию PbTe. С другой стороны, когда электроосаждение выполнялось при низком потенциале ( $< -0,6 \text{ В}$ ), на поверхности катода проходило электровосстановление  $\text{HTeO}^{2+}$  в  $\text{Te}^{2-}$  и ионы  $\text{Pb}^{2+}$  из раствора реагировали с  $\text{Te}^{2-}$ , образуя PbTe. В результате осаждения без применения каких-либо шаблонов были получены сложные симметричные наноструктуры PbTe с дендритной морфологией (рис. 35,а). Центральный ствол дендритных структур состоит из регулярных звездообразных наночастиц размерами 400–650 нм. Вторичные ветви состоят из трехгранных частиц размером 100–250 нм. Все вторичные ветви PbTe параллельны друг другу и распространя-

ются под углом  $66^\circ$  к центральному стволу. При изменении режимов электроосаждения (60 мин,  $1,0 \text{ мА/см}^2$ ) центральный ствол состоял из регулярных трехгранных структур с размером около 700 нм, от него отходили иерархические вторичные, третичные и четвертичные ветви, причем все под углом  $62^\circ$  (рис. 35,б). Авторы [129] объяснили появление дендритной морфологии осцилляциями потенциала в ходе электроосаждения.

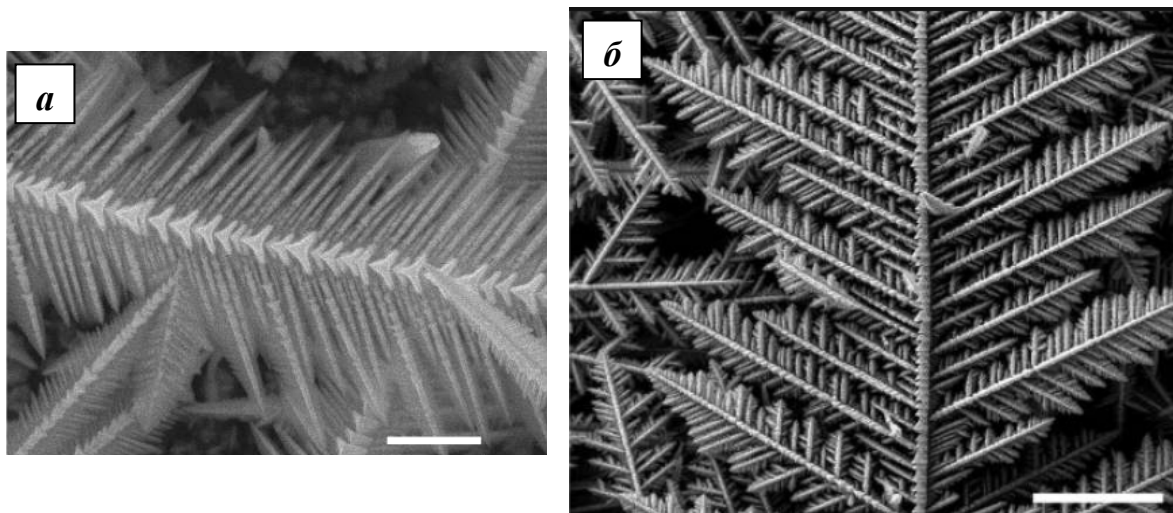


Рис. 35. СЭМ-изображения дендритных структур  $\text{PbTe}$ , сформированных при плотности тока  $3,33 \text{ мА/см}^2$  (а, масштабная метка 1 мкм) и  $1,0 \text{ мА/см}^2$  (б, масштабная метка 10 мкм) [129]

#### 1.2.2.6. Принц-технология

Одной из перспективных новых методик формирования одномерных структур служит Принц-технология, в основе которой лежит отслоение напряженных полупроводниковых пленок от рассогласованной по параметру решетки подложки и последующего сворачивания их в трубку-«рулон». Важным результатом с точки зрения наноструктур  $\text{PbX}$  стали представленные группой Ши из университета Оклахомы [130] первые результаты по формированию микротрубок халькогенидов свинца. Буферный слой  $\text{PbSe}$  толщиной 0,37 мкм выращивался методом МЛЭ на подложке  $\text{BaF}_2(111)$ , затем на нем создавались жертвенный слой  $\text{BaF}_2$  и структура с квантовыми ямами  $\text{PbSe/Pb}_{0,94}\text{Sr}_{0,06}\text{Se}$ , состоявшая из 14 пар слоев  $\text{PbSe}$  толщиной 20 нм и широкозонных слоев  $\text{Pb}_{0,94}\text{Sr}_{0,06}\text{Se}$  толщиной 30 нм. Для отделения эпитаксиальных слоев от подложки проводилось растворения в воде фторида ба-



рия. По мере отделения эпислая его жесткость терялась и происходила деформация, контролируемая сжимающими напряжениями в слое (рис. 36,*а*). В ходе процесса, продолжавшегося несколько часов, формировались трубки диаметром 597 мкм и длиной 4821 мкм (рис. 36,*б*). Из СЭМ-изображений видно, что жертвенный слой  $\text{BaF}_2$  не растворялся полностью, а только отделялся от буферного слоя  $\text{PbSe}$ .

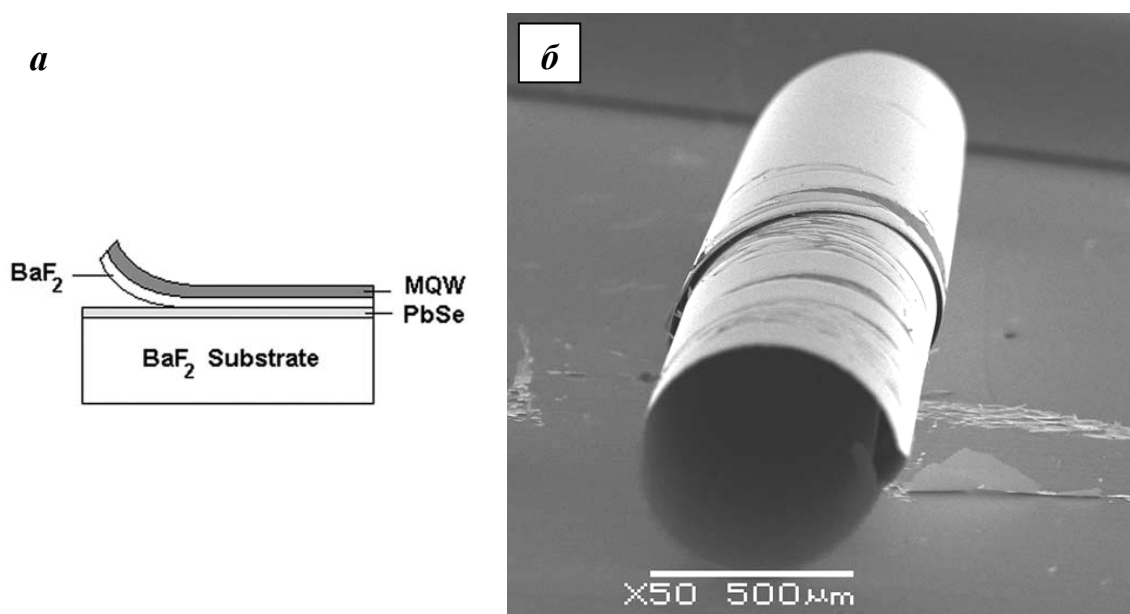


Рис. 36. *а* – Схематическая диаграмма отслоения многослойного эпитаксиального слоя при растворении буферного слоя фторида бария; *б* – СЭМ-изображение полученной микротрубки [130]

В рамках данной методики диаметр микротрубки может контролироваться путем выращивания верхнего слоя из другого материала, напряжение в котором изменит общее напряжение многослойной эпитаксиальной структуры и размер трубки. Для материалов  $\text{PbX}$  в качестве такого слоя могут выступать  $\text{BaF}_2$  или  $\text{CaF}_2$ . Авторы [130] наблюдали сильную фотолюминесценцию из торца трубки. Это делает подобные структуры перспективными для применения в качестве волноводов.

В заключение данного раздела необходимо указать, что, помимо методов, представленных на рис. 23, постоянно предлагаются новые альтернативные методики, среди которых в последнее время отмечаются: синтез нанотрубок халькогенидов свинца с использованием биомолекул в качестве основ-темплатов [131], синтез нанотрубок  $\text{PbSe}$  в рамках подхода реактивного темплата

при сольвотермальной трансформации нанотрубок селена в этилен гликоле [132] и NaOH [133], спонтанное формирование нанотрубок на гетероэпитаксиальной границе между PbSe и ZnTe за счет эффекта Киркендалла [134], темплатный коллоидный синтез в мезопорах органического кремнезема [135].

В табл. 3 собраны основные параметры для нанонитей PbX, полученных с помощью различных подходов в соответствии с базовыми работами, рассмотренными в данном разделе книги. Важно отметить общую специфическую тенденцию формирования сложных разветвленных структур PbX, проявляющуюся в рамках разных методов.

Таблица 3

***Параметры нанонитей халькогенидов свинца***

Состав	Форма	Типичные диаметр и длина, нм	Метод получения	Исследованные свойства	Ссылка
PbS	Разветвленная, зигзагообразная	~50 и $\sim 10^4$	Коллоидный синтез	Морфология, структура, фотолюминесценция	[111]
PbTe	Короткие нити	~7–9 и ~35–52	Коллоидный синтез	Морфология, структура	[114]
PbS	Короткие нити	40–70 и 200–600	Гидротермальный метод	Морфология, структура, спектры поглощения	[115]
PbSe	Разветвленная	100 и $\sim 10^4$	Химическое осаждение	Морфология, структура, проводимость	[119]
PbTe	Прямая	180–500 и $\sim 10^4$	Химическое осаждение	Морфология, структура	[123]
PbTe	Конусообразная	40–60 и ~500	Молекулярно-лучевая эпитаксия	Морфология, структура	[125]
PbTe	Разветвленная	~400–700 и $\sim 10^4$	Электрохимическое осаждение	Морфология	[129]

## **Глава 2. Размерные эффекты при переходе халькогенидов свинца в нанометровый диапазон**

Известно [см., например, 136, 137], что при уменьшении размеров твердых тел хотя бы по одному из трех направлений до значений в несколько нанометров (для некоторых материалов до десятков нанометров) происходит изменение термодинамических и физических параметров объекта. Свойства материала начинают зависеть от размеров и размерности, что объединено в научной литературе под общим термином «размерные эффекты». При этом чем ниже размерность объекта в ряду 2D-1D-0D, тем вариация свойств материала выражена более ярко. Параметры веществ, которые считались постоянными (температура плавления, постоянная решетки, ширина запрещенной зоны и т. д.) претерпевают существенные превращения при переходе в наноструктурированное состояние. Существуют две фундаментальные причины, ответственные за размерные эффекты. Первая причина связана с изменением отношения поверхностных и объемных атомов, что приводит к появлению особенностей термодинамических свойств наносред. На основе этого подхода обычно анализируются альтерации температуры плавления, энергии связи, описываются полиморфные превращения в наносистемах и другие эффекты. Вторая причина обусловлена реализацией квантовых размерных эффектов, когда непрерывный энергетический спектр носителей заряда становится дискретным и энергетические уровни носителей заряда смещаются при вариации размеров частицы. Модификация энергетического спектра носителей вызывает особенности оптических и электрических свойств нанообъектов, приводит к изменению ширины запрещенной зоны полупроводника и т. д.

Согласно теории размерных эффектов [138], последние подразделяются на классические и квантовые. Классические размерные эффекты проявляются в том случае, когда линейные размеры структуры становятся меньше или сравнимы с длиной свободного пробега носителей ( $l_c$ ), дебаевской длиной экранирования ( $l_D$ ) или любой другой длиной, характеризующей носитель как клас-

сическую частицу ( $l$ ). Энергетический спектр носителей в этом случае остается неизменным, а кинетические коэффициенты существенно зависят от особенностей поведения носителей. В качестве классических размерных эффектов обычно рассматриваются зависимости удельного сопротивления и подвижности носителей заряда от толщины тонких пленок, что для PbX отражено в публикациях, начиная от исторически первой работы [139] и заканчивая последними работами [140 и др.].

Квантовые размерные эффекты реализуются при условии, если размер объекта хотя бы в одном из направлений становится меньше или сравним с длиной волны Де-Бройля ( $L_\lambda$ ), боровским радиусом экситона ( $a_B$ ) или любой другой длиной, характеризующей квантовые свойства системы ( $L$ ). Энергетический спектр носителей квантуется, приводя к появлению новых специфических свойств нанообъектов. Обычно в полупроводниках и полуметаллах при уменьшении геометрических размеров структуры вследствие выполнения условия  $\max\{l_c, l_D, l\} > \max\{L_\lambda, a_B, L\}$  сначала проявляются классические размерные эффекты, а затем им на смену приходят квантовые. Иная ситуация имеет место в халькогенидах свинца. По оценкам авторов [141, 142], значения  $l_c$  и  $l_D$  в халькогенидах свинца в температурном диапазоне 100–300 К не превышают 50 и 25 нм соответственно. В силу особенностей материалов PbX максимальную длину для реализации квантовых размерных эффектов из набора  $\{L_\lambda, a_B, L\}$  имеет боровский радиус экситона. В следующем разделе будут проанализированы величины  $a_B$  для бинарных соединений PbSe, PbTe и PbS и сделаны выводы о диапазоне реализации условий размерного квантования для данных материалов. Здесь же важно заметить, что в халькогенидах свинца величины  $a_B$  имеют достаточно большие значения, сравнимые со значениями  $l_c$ , что не позволяет классическим размерным эффектам проявить себя в чистом виде в протяженном интервале геометрических размеров нанообъектов. О возможности одновременной реализации классических и квантовых размерных эффектов в PbX отмечалось и в работе [140].

Авторы полагают, что читателю знакомы основные положения теории квантования энергетических уровней в потенциальных ямах (нанообъектах) и изменения их положения при вариации размеров последних. В данном издании не ставится задача под-

робного теоретического описания данных процессов с привлечением соответствующего математического аппарата. Для тех, кому незнакомы процессы размерного квантования, рекомендуем предварительно почитать работы по данной тематике [143–146 и др.].

### **2.1. Величина боровского радиуса экситона в халькогенидах свинца**

Боровский радиус экситона (связанной электронно-дырочной пары)  $a_B$  для халькогенидов свинца, рассчитанный для изотропного случая, имеет большие значения, составляя для PbTe – 50 нм, для PbSe – 46 нм, для PbS – 18 нм. Для сравнения: известные полупроводники CdS, CdSe, InP, GaAs обладают боровским радиусом экситона всего 2, 3, 9 и 10 нм соответственно. Большие значения  $a_B$  означают, что экситон в полупроводнике является макрообъектом, образование которого сопровождается деформацией элементарной ячейки. Боровский радиус экситона определяется по формуле:

$$a_B = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{e^2 m^*}, \quad (2)$$

где  $\hbar$  – постоянная Планка,  $\varepsilon$  – высокочастотная диэлектрическая постоянная материала,  $e$  – заряд электрона, а  $m^*$  – эффективная масса экситона, определяемая следующим образом:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right). \quad (3)$$

Поскольку  $m_e^*$  и  $m_h^*$  (эффективные массы электронов и дырок соответственно) для халькогенидов свинца малы, то величина  $1/m^*$  принимает большие значения. Кроме того,  $m_e^*$  и  $m_h^*$  для данных материалов близки по своим значениям, в результате чего  $a_B$  практически в равной степени зависит от каждой из этих величин и появление квантово-размерных эффектов можно рассматривать для обоих видов носителей в отдельности. Как видно из ф. (2),  $a_B$  зависит от величины  $\varepsilon$ . Это означает, что в экситоне кулоновское притяжение электрона и дырки ослаблено посредством  $\varepsilon$ , в то

время как само наличие у халькогенидов свинца чрезвычайно высоких значений  $\epsilon$  обуславливает сильное ослабление кулоновского взаимодействия заряженных частиц, если они находятся друг от друга на расстоянии, превышающем размеры элементарной ячейки. Поэтому в результате высоких  $\epsilon$  халькогенидов свинца имеет место высокая степень локализации электронов и отсутствие флуктуаций потенциала в материалах пониженной размерности, в частности в наноструктурах.

Квантово-механические расчеты указывают на то, что свойства наноструктур в значительной степени зависят от отношения их характерного размера  $R$  к боровскому радиусу экситона объемного материала, при этом могут иметь место три случая:  $R \gg a_B$ ,  $R \sim a_B$ ,  $R \ll a_B$ . Именно в последнем случае движение и электронов и дырок квантовано, а их поведение будет аналогично поведению невзаимодействующих частиц в потенциальной яме. Можно говорить, что в этом случае имеет место квантово-размерный эффект, обусловленный величиной боровского радиуса экситона. Одинаково малые массы электронов и дырок для PbS, PbSe и PbTe приводят к большим величинам энергии квантования, разделенным практически поровну между двумя типами носителей. Электронные спектры квантовых точек халькогенидов свинца поэтому достаточно простые, с энергетическими зазорами, которые могут значительно превышать величину ширины запрещенной зоны объемного материала (рис. 37) [147].

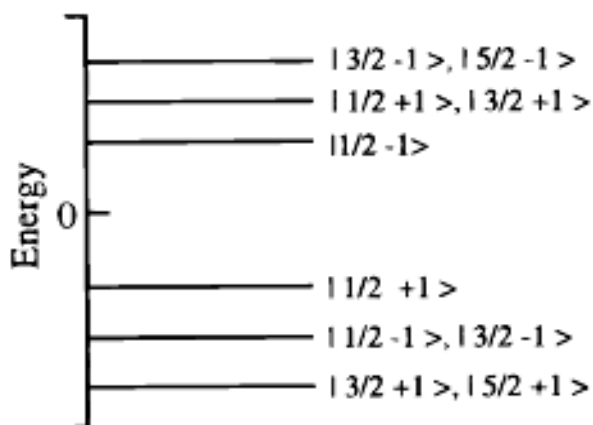


Рис. 37. Общий вид первых нескольких энергетических уровней электронов и дырок квантовой точки PbS или PbSe [147]. Обозначения квантовых чисел соответствуют записи  $|j\pi\rangle$

Другой замечательной с точки зрения физики низкоразмерных систем особенностью наноструктур халькогенидов свинца является возможность достижения сильного квантования носителей заряда без того, чтобы свойства квантовой точки контролировались ее поверхностью. Для отношения  $R/a_B$  равного 1 и 0,3, для PbSe часть атомов, находящихся на поверхности квантовой точки, составляет всего 5 и 15%. Для сравнения: эти величины для CdSe равны 30 и 90% соответственно. Кроме этого, халькогениды свинца имеют потенциальные преимущества относительно других материалов электроники в отношении нелинейного оптического отклика из-за возможности достижения более сильного размерного эффекта экситонов и меньшей ширины собственных линий за счет сниженного экситон-фононного взаимодействия. Пример изолированных экситонных переходов, наблюдаемых на спектре поглощения при комнатной температуре для системы квантовых точек PbS [148] с узким распределением по размерам ( $\Delta R/R \sim 4\%$ ), представлен на рис. 38,а. Измерение спектров поглощения для систем частиц с различным диаметром позволяет построить зависимость энергий экситонов от размеров квантовых точек (рис. 38,б). Теоретические аспекты данной зависимости будут рассмотрены подробно в следующем параграфе книги.

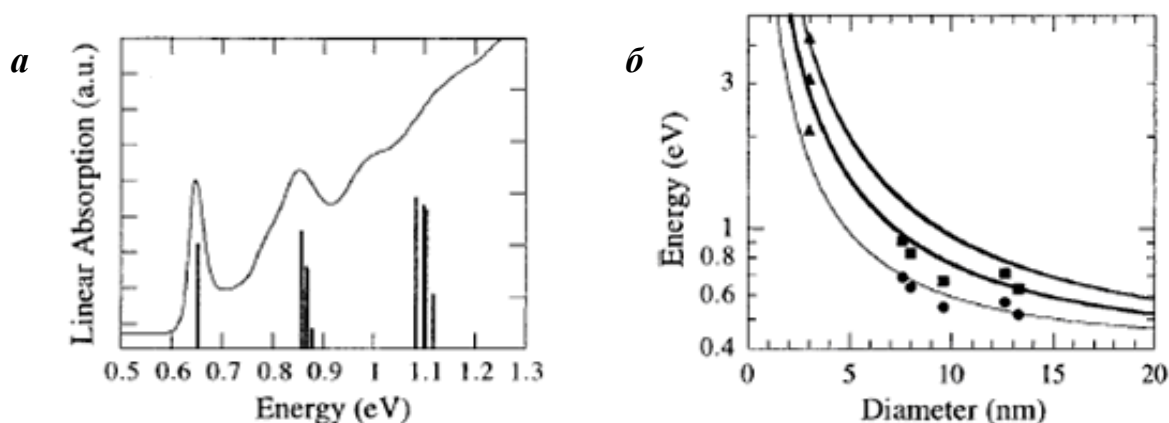
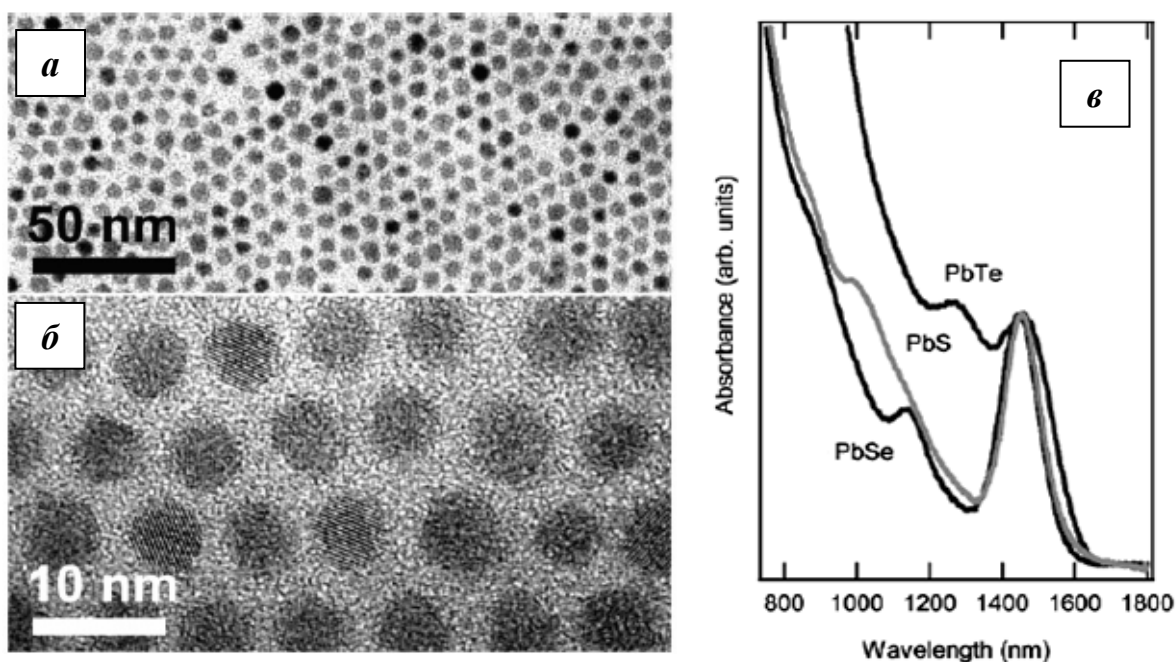


Рис. 38. Спектр поглощения квантовых точек PbS с диаметром 8,5 нм (а) и рассчитанные энергии экситонов в зависимости от размера квантовых точек PbS (б) [147, 148]

В работе [56] описано получение коллоидных квантовых точек PbTe и впервые исследованы оптические свойства подобного наноматериала. Авторы сообщили об измерении спектров погло-

щения, квантового выхода фотолюминесценции, квантового выхода множественной генерации экситонов. Интерес к коллоидным квантовым точкам значительно вырос в 2004–2005 гг. во многом именно в связи с экспериментальным подтверждением эффекта множественной генерации экситонов [149]. Данное явление заключается в формировании большого количества экситонов одиночным фотоном и представляет потенциальную возможность значительно повысить эффективность преобразования энергии в солнечных батареях третьего поколения на основе квантовых точек (более подробно аспекты перспективности применения наноструктур халькогенидов свинца будут рассмотрены ниже). Авторы [56] использовали новую методику получения квантовых точек PbTe, основанную на известной методике получения наноструктур халькогенидов кадмия [150]. Измерения квантовых точек PbTe методами просвечивающей электронной микроскопии позволили установить, что стандартное отклонение размера составило 8% (рис. 39).



*Рис. 39. ПЭМ-изображения ансамбля квантовых точек PbTe со средним диаметром 5,8 нм и разбросом по размерам 8% (а, б). Спектры поглощения для квантовых точек PbTe, PbSe и PbS (в), демонстрирующие первый пик экситонного поглощения на длине волны 1450 нм [56]*

Исследования методами рентгеновской дифрактометрии и широкоугольной дифракции электронов показали высокое кри-



сталлическое совершенство квантовых точек. В соответствии с известным механизмом модификации морфологии, квантовые точки с диаметром 8,3 нм являлись сферическими, тогда как квантовые точки с размерами 9,3 нм становились практически кубическими. Для структур с кристаллической решеткой типа NaCl такой размерный эффект изменения морфологии наноструктур происходит в высокотемпературном режиме формирования, когда рост в направлении  $\langle 111 \rangle$  происходит быстрее.

Авторы [56] также исследовали коллоидные растворы PbS и PbSe, которые имели первый экситонный пик поглощения 1450 нм и стандартную дисперсию квантовых точек менее 10%. Размер квантовых точек в ряду PbS – PbSe – PbTe соответствовал ширине запрещенной зоны материала (табл. 4). Величина  $E_g$  – наименьшая для PbSe, вследствие чего в данном случае для сдвига первой энергии экситона к тем же значениям, что и для PbTe и PbS, требовалась более высокая степень размерных эффектов и, следовательно, меньшие квантовые точки.

При расчетах зонной структуры сферические поверхности постоянной энергии, присущие изотропным материалам, более адекватно воспроизводятся как эллипсоидальные поверхности в анизотропных материалах. Авторы [56] смогли рассчитать продольную ( $\langle 111 \rangle$  направление) и поперечную составляющие эллипса Бора для халькогенидов свинца, которые приведены в табл. 4. Анизотропия становится более выраженной при движении в ряду, составляя 1,4 для PbS, 2 для PbSe и достигая  $\sim 12$  для PbTe. Таким образом, размерные эффекты будут иметь место для квантовых точек теллурида свинца с размерами 152 нм (по сравнению с 66 нм для PbSe и 23,5 нм для PbS). Важно отметить, что PbTe обладает самой большой величиной боровского радиуса экситона среди всех кристаллических полупроводников. Очень большая продольная составляющая боровского радиуса в PbTe обеспечивает потенциальную возможность получения высокоаспектного наноматериала (т. е. нанопроволок), который демонстрировал бы квантово-размерные эффекты во всех трех направлениях. Большие величины  $a_B$  приводят и к высокой эффективности множественной генерации экситонов (рис. 40). В работе [151] путем расчета выхода экситонов на каждый поглощенный фотон из спектров переходного поглощения и фотолюминесценции при

учете посторонних эффектов фотозарядки было показано, что эффективность множественной генерации экситонов для системы квантовых точек PbSe, по крайней мере, в два раза выше, чем для объемного селенида свинца.

Таблица 4

**Величины поперечной и продольной составляющих экситона Бора для квантовых точек халькогенидов свинца [56]**

Материал	Радиус квантовой точки, нм	$E_g$ , эВ	$(E_2 - E_g) / (E_1 - E_g)$	$\varepsilon$	$a_B \perp$	$a_B \parallel$
PbS	5,5	0,41	1,82	17,2	23,5	17,4
PbSe	4,4	0,28	1,4	22,9	66	34,7
PbTe	5,1	0,31	1,23	33	152	12,9

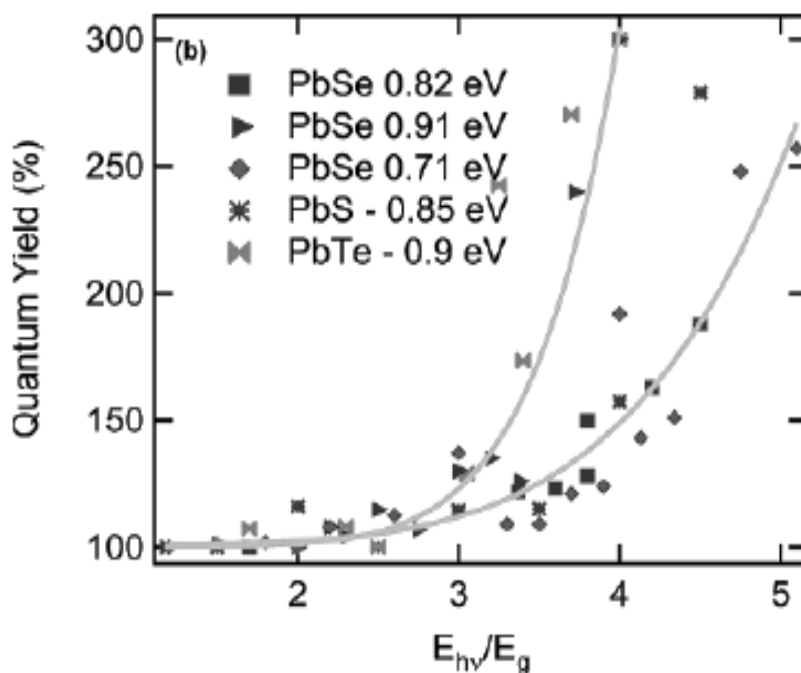


Рис. 40. Квантовый выход множественной генерации экситонов для квантовых точек PbS, PbSe, PbTe [56]

Таким образом, ключевым свойством наноструктурированных полупроводников PbX, обусловленным их высокими диэлектрическими проницаемостями и особенностями зонной структу-

ры, является уникальная возможность наблюдения квантово-размерных эффектов при относительно больших размерах (~150 нм для теллурида свинца). Кроме того, размерные эффекты в халькогенидах свинца могут наблюдаться при относительно небольшом соотношении поверхностных и объемных атомов в отдельных наноструктурах.

## **2.2. Ширина запрещенной зоны наноструктурированных халькогенидов свинца**

Ширина запрещенной зоны  $E_g$ , разделяющей зону проводимости и валентную зону, является одной из фундаментальных характеристик полупроводника. Многие свойства полупроводника, такие как температурный интервал собственной проводимости, оптические и электронные переходы, определяются величиной  $E_g$ . Любое изменение ширины запрещенной зоны может значительным образом отразиться на физических и химических свойствах материала. Хорошо известно, что целенаправленно управлять фундаментальной характеристикой полупроводника можно уменьшением геометрических размеров в области нанометрового диапазона. Поэтому изменение величины  $E_g$  и его влияние на модификацию свойств конкретного наноструктурированного материала являются важными вопросами технологии низкоразмерных полупроводников. В данном разделе будут суммированы экспериментальные данные по ширине запрещенной зоны для наноструктур халькогенидов свинца и приведены наиболее известные теоретические модели, описывающих эти изменения.

Первой экспериментальной работой, в которой было обнаружено увеличение ширины запрещенной зоны в нанокристаллических пленках теллурида свинца, по всей видимости, следует считать работу ученых из Донецка [152]. Авторы проводили осаждение пленок PbTe методом катодного распыления на стеклянные подложки, температура которых изменялась от комнатной до 77 К. Размер зерна при этом варьировался от 50 мкм до 2 нм. Измерениями энергии активации проводимости было установлено, что для пленок с крупными зернами ширина запрещенной зоны при 0 К составляет  $0,18 \pm 0,01$  эВ, что соответствует низкотемпературным значениям  $E_g$  для объемных материалов в табл. 1. При размерах зерен от 10 нм до 2 нм наблюдалось увеличение  $E_g$  до

значений 0,36–0,44 эВ, превосходящих более чем в два раза данные для объемного PbTe. Полученный результат авторы [152] попытались объяснить деформационными явлениями в пленках, не прибегая к теории квантовых размерных эффектов.

Близкий подход, основанный на анализе деформационных процессов, был использован в [13] при сравнении спектров фотолюминесценции тонких пленок  $p$ -PbTe/BaF<sub>2</sub> в диапазоне толщин 20–300 нм. Экспериментально обнаружен сдвиг ширины запрещенной зоны для пленки теллурида свинца при 2 К от 189 мэВ (толстая пленка) до 211–245 мэВ (пленка толщиной 60 нм), который объяснен механическими напряжениями в системе слой-подложка. При этом авторы оценили вклад квантово-размерных эффектов как несущественный (менее 8 мэВ). Через два года в работе [14] аналогичный эффект увеличения ширины запрещенной зоны для тонких пленок сульфида свинца на подложках KCl от 0,23 до 0,44 эВ при 80 К при уменьшении толщины от 150 нм до 4,5 нм был проанализирован на основе модели, связанной с размерным квантованием. Были рассчитаны положения уровней энергии электронов и дырок в квантовой яме с бесконечными стенками, ширина которой равнялась толщине пленки. Было показано, что при учете сдвига первых квантовых уровней зоны проводимости и валентной зоны при изменении ширины квантовой ямы удастся с достаточной точностью описать экспериментальную зависимость изменения  $E_g$  при вариации толщины пленки.

Ванг и соавторы в 1987 г. [23] одни из первых провели детальное сравнение экспериментальных данных для ширины запрещенной зоны наночастиц PbS в зависимости от размера с результатами теоретических расчетов в рамках различных моделей для квантово-размерных структур. Формирование коллоидных квантовых точек в описываемом эксперименте проводилось путем синтеза в полимерной основе. Характерный размер  $D$  наночастиц, зависящий от температуры синтеза, определялся с использованием электронной микроскопии и рентгеновских методов, величина  $E_g$  находилась из спектров поглощения. Это позволило авторам получить экспериментальный набор данных по зависимости  $E_g(D)$ , представленный на рис. 41.

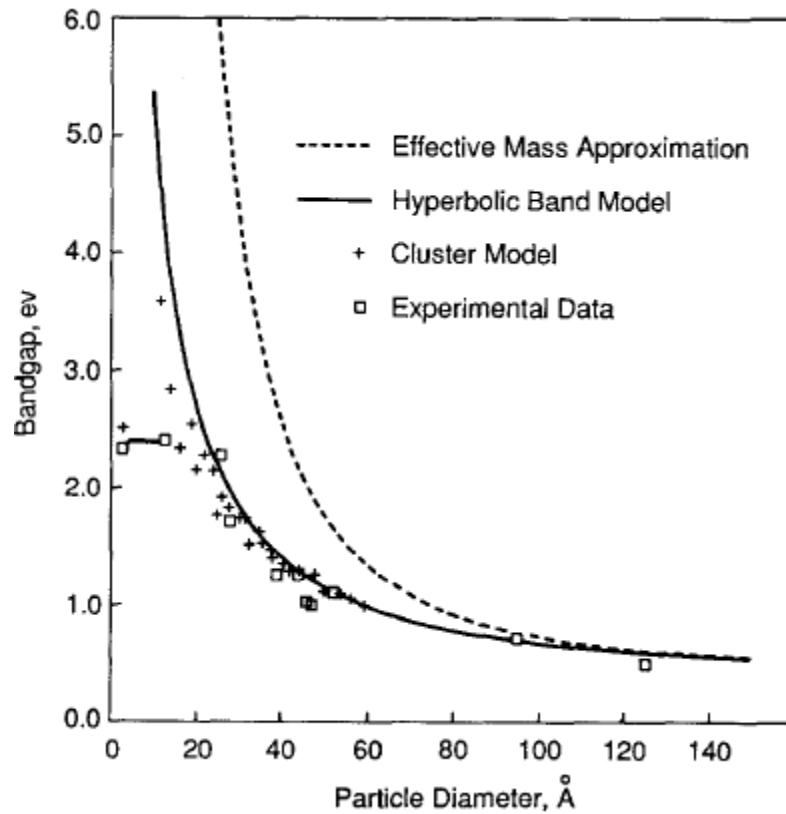


Рис. 41. Ширина запрещенной зоны для наночастиц PbS:

«□» – экспериментальные данные, пунктирная линия – теоретическая кривая для модели «электрон – дырка – в – ящике» в приближении эффективных масс [153], сплошная линия – расчет в соответствии с моделью гиперболических зон [154], «+» – данные, полученные из расчета в рамках кластерной модели [23]

В приближении эффективных масс в рамках модели «электрон – дырка – в – ящике» ширина запрещенной зоны квантовых точек  $E_g^*$  радиусом  $R$  задавалась выражением вида:

$$E_g^* = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1,8e^2}{\epsilon R} + Q, \quad (4)$$

где  $E_g$  – ширина запрещенной зоны для объемного состояния,  $m_e$  и  $m_h$  – эффективные массы электронов и дырок,  $\epsilon$  – высокочастотная диэлектрическая проницаемость,  $Q$  – малый по величине поляризационный член. Из рис. 41 видно, что данная модель перестает адекватно описывать малые частицы с размером  $<100 \text{ Å}$ , что только отчасти объясняется отсутствием поправок на кулоновское взаимодействие. Таким образом, Ванг пришел к выводу, что модель «электрон – дырка – в – ящике» в приближении эф-

эффективной массы приводит к завышенным значениям ширины запрещенной зоны для квантовых точек PbS. В качестве решения было предложено ввести поправку на эффекты непараболичности зон. В рамках гиперболической модели эта зависимость определяется формулой:

$$E_g^* = \sqrt{E_g^2 + \frac{2\hbar^2 E_g \pi^2}{R^2 m^*}}, \quad (5)$$

где обратное значение  $m^*$  есть средняя величина обратных значений эффективных масс электрона и дырки. Формула (5) в дальнейшем (при дополнительном учете продольных и поперечных эффективных масс электронов и дырок) стала одной из часто используемых формул при расчете  $E_g^*$  для наночастиц PbX. Она относительно проста в отличие от математически чрезвычайно сложной кластерной модели. Достоинством работы [23] явилась демонстрация того, что при уменьшении размера частицы запрещенная зона растет и постепенно сводится к первому разрешенному возбужденному состоянию молекулы PbS, превышая величину 2 эВ. Это происходит при размере около 20 Å, указывая, что кластеры по своим оптическим свойствам становятся «молекулоподобными». Этот экспериментальный результат явился одним из первых прямых наблюдений непрерывного перехода свойств полупроводника от объемного состояния к молекулярному.

Горером в 1995 г. [87] размерный эффект изменения ширины запрещенной зоны изучался в пленках нанокристаллического PbSe, полученных методом химического осаждения. Учитывая, что наилучшая аппроксимация ранее была достигнута для системы PbS при использовании модели гиперболических зон, авторы [87] воспользовались последней, введя дополнительно поправку на электронно-дырочное кулоновское взаимодействие, что позволило им удовлетворительно аппроксимировать экспериментальные данные для  $E_g$ , полученные из спектров поглощения. Кейном в 1996 г. [155] с использованием полуэмпирического метода сильной связи была рассчитана электронная структура сферических наночастиц PbS, состоящих из 912 атомов (диаметром 35 Å). При учете эффектов спин-орбитального взаимодействия рассчи-

танные параметры зон оказались в удовлетворительном соответствии с экспериментальными данными [23].

Таким образом, теоретическое изучение электронной структуры квантовых точек PbX было проведено с использованием параболической модели эффективных масс [23, 156], приближения гиперболических зон и расчетов сильной связи [155]. Параболическая модель показала себя не вполне адекватной для описания квантовых точек халькогенидов свинца, так как она пренебрегает непараболическостью зон данных материалов. Модель гиперболических зон [23] позволила более точно указать энергии низших экситонных переходов, но не была способна рассчитать энергии более высоких возбужденных состояний, поскольку она принимала во внимание только низший электронный переход как перенос электронов между ионами свинца и серы.

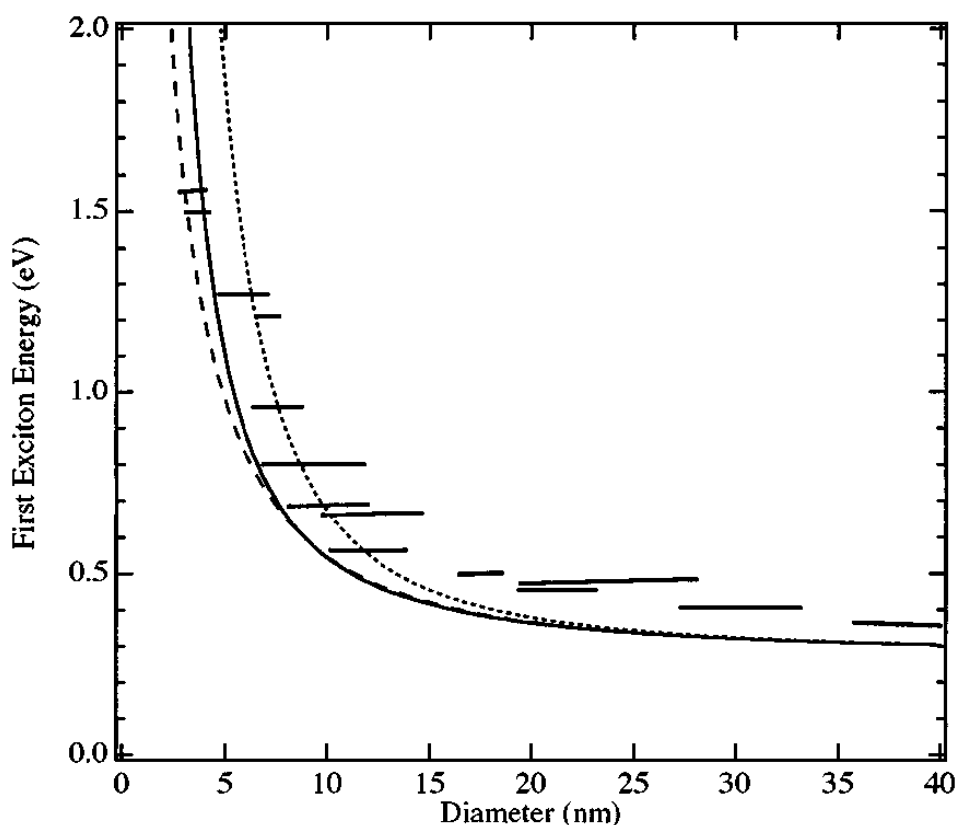


Рис. 42. Сравнение экспериментальных данных для нижней энергии экситона квантовых точек PbSe (горизонтальные линии) с расчетами в рамках четырехзонного формализма функции огибания (сплошная кривая), модели гиперболических зон (штриховая линия) и параболической модели эффективной массы (пунктирная линия) [157]

Канг и Вайз в работе [157] впервые провели расчеты электронной структуры квантовых точек PbS и PbSe в рамках четырехзонного формализма функции огибания. Эти расчеты основывались на реалистичной модели непараболической и анизотропной зонной структуры данных материалов. Однако в ходе сравнения результатов теоретических расчетов было установлено, что в большем согласии с экспериментальными данными находятся результаты для параболической модели в приближении эффективной массы (рис. 42).

Тудури в 2000 г. [158] провел расчеты электронной структуры сферических квантовых точек PbS, PbSe, PbTe с использованием формализма четырехзонной функции огибания, введя дополнительную поправку на анизотропию зон. Сравнивая полученные результаты с аналитическими расчетами сферической аппроксимации гамильтониана  $k \cdot p$ , было показано, что эффекты анизотропии зон более выражены для возбужденных состояний и усиливаются по мере возникновения размерных эффектов. В последующих работах наноструктуры халькогенидов свинца исследовались в основном с использованием функции огибания и аппроксимации гамильтониана  $k \cdot p$  [157–159] и данные подходы оказались удобными для описания физики квантово-размерных эффектов. Однако хорошо известно, что они могут быть довольно неточными, когда энергия квантования становится порядка сотен мэВ. Поэтому авторы [160] провели расчеты сильной связи для наноструктур, совпадающих по своим размерам с экспериментальными образцами. Расчетные параметры были получены подстановкой экспериментальных величин эффективных масс и использованием «эталонной» зонной структуры, рассчитанной с использованием *ab initio* псевдопотенциального кода ABINIT в приближении локальной плотности. В случае наночастиц PbSe результаты сравнивались с данными расчета гамильтониана  $k \cdot P$ . Важно отметить, что ширина запрещенной зоны объемного PbSe сильно зависит от температуры в соответствии с выражением вида  $E_g$  (мэВ) =  $125 + (400 + 0,256 \cdot T^2)^{1/2}$  [161], которое для квантовых точек может менять свой вид в зависимости от характерного размера. На рис. 43 приведена энергия размерного квантования для нанокристаллитов PbSe в зависимости от их размеров. Ширина запрещенной зоны  $E_g^*$  квантовых точек PbSe может быть аппроксимирована следующей функцией их размера:



$$E_g^*(D) = E_g + \frac{1}{0.0105D^2 + 0.2655D + 0.0667}, \quad (6)$$

где  $D$  – эффективный диаметр квантовой точки сферической формы. Рассчитанные величины энергетических зон оказались в хорошем соответствии с экспериментом (рис. 43).

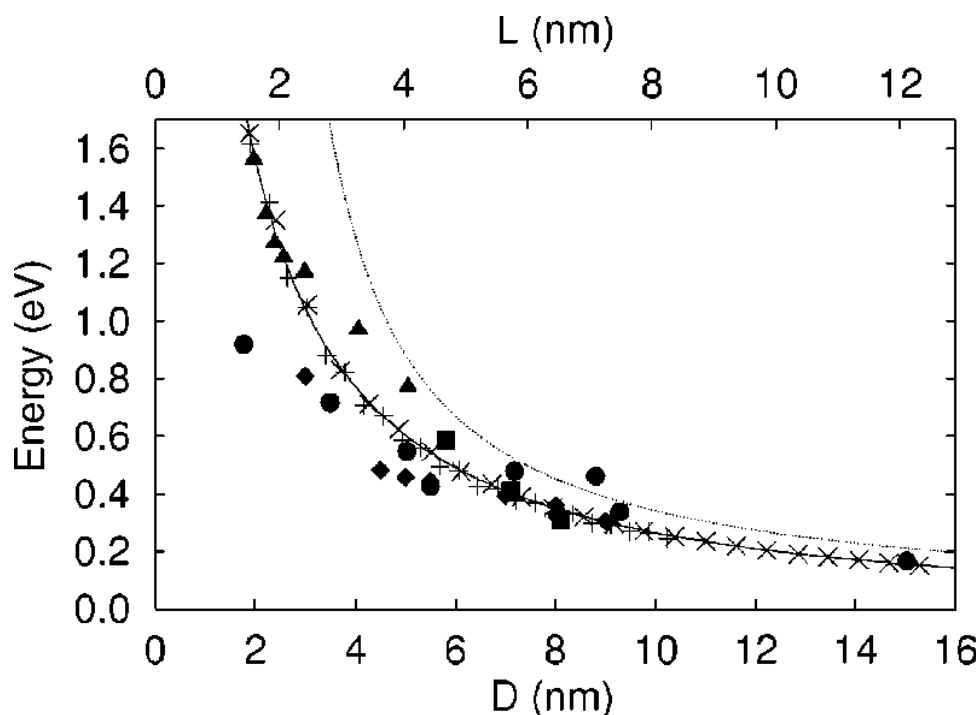


Рис. 43. Рассчитанная методом сильной связи энергия размерного квантования для сферических и кубических квантовых точек PbSe как функция их размера (диаметр  $D$  для сферической частицы, длина грани  $L$  для кубической) [160]. Пунктирная линия: результаты расчета гамильтониана  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{P}$ . Экспериментальные значения (первый экситонный переход): [162] ( $\blacksquare$ ), [31] ( $\bullet$ ), [163] ( $\blacktriangle$ ), [50] ( $\blacklozenge$ )

В одной из последующих работ [164] численные расчеты энергетических зон были проведены с использованием метода трансформации потенциала, впервые примененного к узкозонным полупроводникам. Эффективная запрещенная зона была рассчитана для коллоидных точек PbS и PbSe в приближении эффективных масс для прямоугольной квантовой ямы ограниченной глубины с учетом размерной зависимости диэлектрической постоянной. Полученные результаты оказались в хорошем соответствии с экспериментальными данными. В одной из самых последних работ по данной тематике [165] проведены расчеты на основе теории плотности функционала в рамках аппроксимации локальной плот-

ности. Сложные расчеты подобного типа стали возможны только в последнее время благодаря использованию вычислительной техники с векторной архитектурой. В результате для ширины запрещенной зоны квантовых точек халькогенидов свинца была получена зависимость вида  $E_g = D^{-0,5}$ , указывающая на то, что модели сферических потенциальных ям не вполне адекватно описывают энергию размерного квантования малых систем квантовых точек. В самое ближайшее время можно ожидать появления более точных расчетных моделей размерного эффекта для ширины запрещенной зоны наночастиц халькогенидов свинца.

В работе [166] были исследованы нанопроволоки PbSe диаметром 100 нм, выращенные методом магнетронного распыления. Данные структуры достаточно большого размера проявили квантово-размерные эффекты. Рассчитанная из спектров поглощения величина  $E_g$  составила 0,496 эВ, что превышает значения 0,278 эВ объемного PbSe. Интересным фактом стало наблюдение квантово-размерного эффекта для достаточно толстых нанопроволок. Это объяснялось сильным встроенным полем поверхностных состояний, изгибом зон и тем, что на их поверхности присутствовали слой окисла и обедненный слой общей толщиной до 50 нм. В этом случае эффективный диаметр нитей составлял ~8 нм, что гораздо меньше величины  $a_B$ .

Детальное теоретическое изучение ширины запрещенной зоны в цилиндрических нанонитях селенида свинца проведено в работе [167]. Авторами выполнены расчеты величины  $E_g$  в зависимости от поперечного диаметра нитей  $W$  и кристаллографических направлений их роста. Установлено, что зависимость  $E_g(W)$  в интервале поперечных размеров 1–7 нм имеет вид

$$E_g = \frac{\beta}{W^\alpha}, \quad (7)$$

где параметры  $\beta$  и  $\alpha$  составляют для [111] ориентированной нанонити значения 1,726 и 0,8734; для [110] ориентированной нанонити – 1,564 и 0,8592; для [100] ориентации – 1,87 и 1,072 соответственно.

Если проанализировать опубликованные результаты для наноструктурированных пленок PbX, то во всех без исключения ра-

ботах наблюдается одинаковая зависимость. В монокристаллических пленках с наноразмерной толщиной и в нанокристаллических пленках с размерами зерен менее 50 нм происходит увеличение ширины запрещенной зоны. При этом чем меньше толщина эпитаксиальной пленки или размер зерна, тем больше становится величина  $E_g$  для пленок PbTe, PbSe, PbS [152, 13, 14, 168–170 и др.].

В заключение отметим важный с точки зрения физики тройных твердых растворов на основе халькогенидов свинца результат, полученный в работе [171] для коллоидных нанокристаллов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ . Было установлено, что в результате квантово-размерного эффекта увеличения  $E_g$  отсутствует переход в состояние с нулевой запрещенной зоной, характерный для объемного материала при содержании Sn  $x = 0,65$  при 300 К. Показано, что для нанокристаллов вместо нулевого значения при  $x = 0,67$  достигается минимум ширины запрещенной зоны величиной 0,28 эВ.

### **2.3. Изменение знака температурной зависимости ширины запрещенной зоны**

Одним из необычных свойств полупроводников халькогенидов свинца в объемном состоянии является положительный температурный коэффициент изменения ширины запрещенной зоны. Если для большинства известных полупроводников коэффициент  $dE_g/dT$  отрицателен, то для халькогенидов свинца он положителен, имея для интервала температур 77–300 К для PbTe, PbSe и PbS одинаковое значение  $\sim 4 \cdot 10^{-4}$  эВ/град.

Ольховец в 1998 г. [172] сообщил о новом размерном эффекте для наноструктур – изменении знака температурной зависимости ширины запрещенной зоны. Исследовались квантовые точки PbS и PbSe диаметром от 3 до 15,5 нм в различных матрицах (оксид, фосфат, полимер). В ходе изучения размерной и температурной (12–300 К) зависимости энергий переходов в квантовых точках было обнаружено, что температурный коэффициент низшего возбужденного состояния проявляет значительный размерный эффект. Из графика, приведенного в качестве примера для материала PbS (рис. 44), можно видеть, что для крупных квантовых точек данная зависимость близка по значению к случаю для объемного материала. Для малых частиц величина  $dE_g/dT$  практически обращается в нуль, причем при диаметре менее 4,5 нм она

уходит в область небольших отрицательных значений. Известно, что доминирующий вклад в изменение ширины запрещенной зоны от температуры вносят тепловое расширение кристалла и взаимодействие носителей с колебаниями решетки. Поскольку энергетические уровни в наночастицах определяются, главным образом, не величиной постоянной решетки, а размерами наночастиц, то с уменьшением размера квантовых точек происходит уменьшение влияния первого из перечисленных факторов. Вклад электрон-фононного взаимодействия в зависимость  $dE_g/dT$  также уменьшается с уменьшением размеров, поскольку увеличивается расстояние между энергетическими уровнями в квантово-ограниченной системе. Это в совокупности определяет слабую зависимость  $E_g$  от температуры в наночастицах PbS малых размеров.

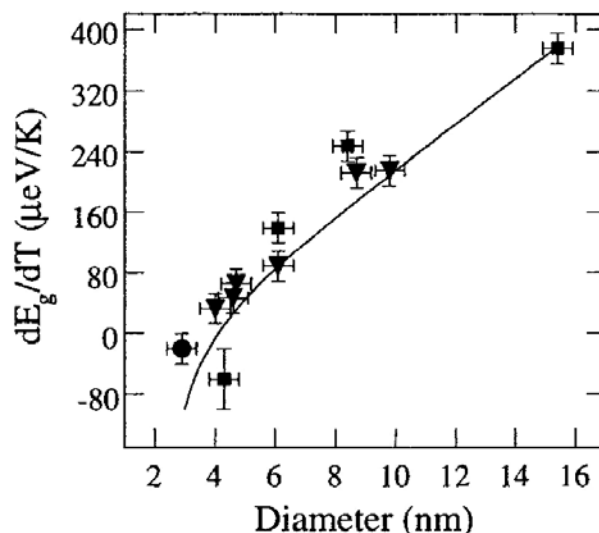


Рис. 44. Зависимость величины  $dE_g/dT$  от диаметра квантовых точек PbS: сплошная линия – расчет по сумме всех вкладов, символьные обозначения – экспериментальные результаты для квантовых точек в различных матрицах [172]

В работе [173] данный эффект был подтвержден на примере высокоточного эксперимента с использованием монодисперсных коллоидных квантовых точек PbSe, для которых величина  $dE_g/dT$  становилась отрицательной при диаметре частиц меньше 5,1 нм.

## 2.4. Изменение диэлектрической функции для халькогенидов свинца

В работе [174] при исследовании методами эллипсометрии электроосажденных нанокристаллических слоев PbSe толщиной несколько нм был обнаружен эффект зависимости диэлектрической функции  $\varepsilon(\omega)$  от толщины данных пленок. Авторы провели сравнение экспериментальных результатов с расчетами электронной структуры мнимой составляющей диэлектрической функции нанокристаллитов PbSe. На рис. 45 приведена мнимая часть диэлектрической функции  $\varepsilon''$  тонкого слоя PbSe толщиной 1,6 и 8,8 нм, полученная из обработки эллипсометрических данных в диапазоне между 1,5 и 3,5 эВ, с указанием вклада обоих осцилляторов Лоренца и резонансных энергий  $E_{01}$  и  $E_{02}$ .

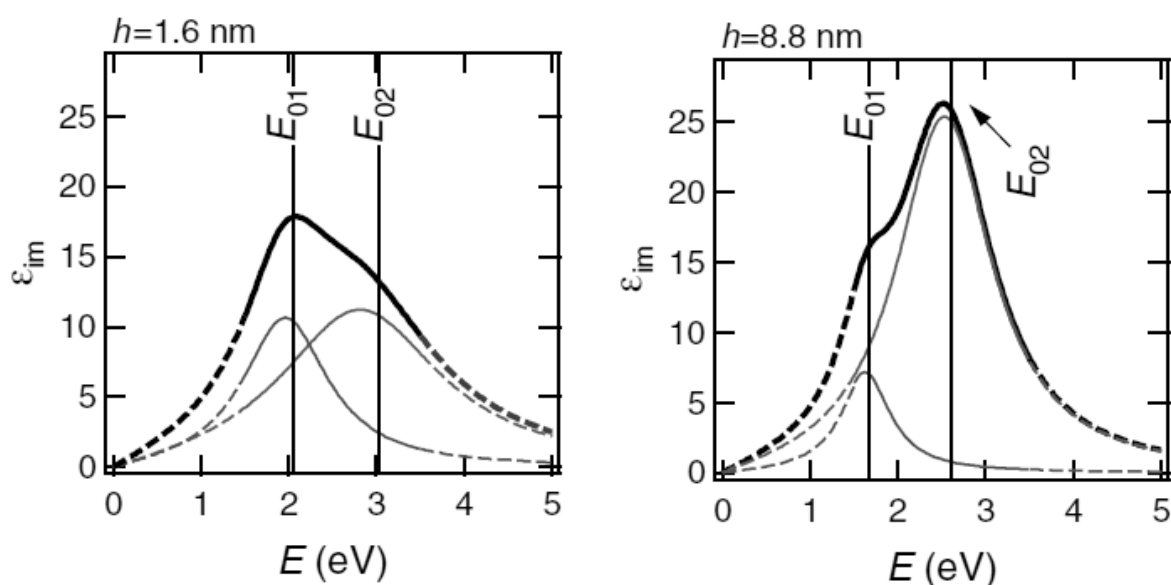


Рис. 45. Мнимая составляющая диэлектрической проницаемости слоя нанокристаллитов PbSe толщиной 1,6 (слева) и 8,8 нм (справа).

Отображен индивидуальный вклад обоих лоренцевских резонаторов и указаны энергии резонаторов  $E_{01}$  и  $E_{02}$  [174]

Так как ширина осциллятора довольно велика, резонансные энергии немного сдвинуты относительно максимума  $\varepsilon''$ . Спектр  $\varepsilon''$ , полученный для нанокристаллов 8,8 нм, близок к случаю объемного PbSe. Из рис. 45 следует значительное изменение диэлектрической функции при снижении размера нанокристаллов (толщины слоя). Относительный вклад обоих осцилляторов сильно меняется. Если в случае объемного PbSe второй осциллятор доминиру-

ет, то при уменьшении нанокристаллитов до 1,6 нм оба осциллятора дают примерно равный вклад. При этом имеет место увеличение двух резонансных энергий на величину 0,4–0,5 эВ по сравнению с объемным PbSe ( $E_1 = 1,60$  эВ и  $E_2 = 2,73$  эВ). Эта работа показала, что диэлектрическая проницаемость низкоразмерных полупроводников PbX может находиться под сильным влиянием эффектов размерного квантования, что приводит к изменению энергий электронных переходов, определяющих диэлектрическую функцию. Однако в работе Морилса 2010 г. [175] с использованием теории эффективной среды Максвелла – Гарнетта и соотношений Крамерса – Кронига была теоретически показана неизменность диэлектрической проницаемости для квантовых точек PbX по сравнению с объемными материалами.

## **2.5. Теплопроводность наноструктурированных халькогенидов свинца**

Для оценки эффективности термоэлектрического преобразования материала обычно используют безразмерную термоэлектрическую добротность:

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa}, \quad (8)$$

где  $\sigma$  – электропроводность,  $S$  – коэффициент Зеебека,  $\kappa$  – теплопроводность данного материала. Очевидно, что добротность будет тем выше, чем выше проводимость и ниже теплопроводность. Одним из способов формирования высокоэффективных термоэлектрических материалов является получение сильно неоднородных слоев путем их наноструктурирования. В таком случае ожидается уменьшение теплопроводности решетки благодаря рассеянию фононов на поверхностях границ и гетерограниц [176]. Наибольший интерес в этом направлении уделяется PbTe, являющемуся одним из основных термоэлектрических материалов в объемном виде и обладающему теплопроводностью ~2,2 Вт/м·К при комнатной температуре. Необходимо указать, что в объемном теллуриде свинца обычно имеют место небольшие вариации состава, создающие когерентные и полукogerентные преципитаты нанометровых размеров в кристаллической матрице.

Эти области препятствуют движению фононов в кристалле без ощутимого влияния на электропроводность материала, чем объясняется возможность достижения высоких величин  $ZT$  (до  $\sim 0,8$ ).

Для синтеза наноструктурированных термоэлектрических материалов на основе халькогенидов свинца на данный момент применяют два основных подхода. Первый основан на *in situ* формировании нанопаз в объемном материале (PbTe) путем создания твердых растворов. Для примера, высокие величины  $ZT > 1,4$  были получены для составов  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  [177] и  $\text{Ag}_{0,5}\text{Pb}_6\text{Sn}_2\text{Sb}_{0,2}\text{Te}_{10}$ , содержащих обогащенные AgSb включения [178]. Жу и соавторы недавно сообщили о величине  $ZT = 1,5$  для  $\text{Ag}_{0,8}\text{Pb}_{22,5}\text{SbTe}_{20}$  [179].

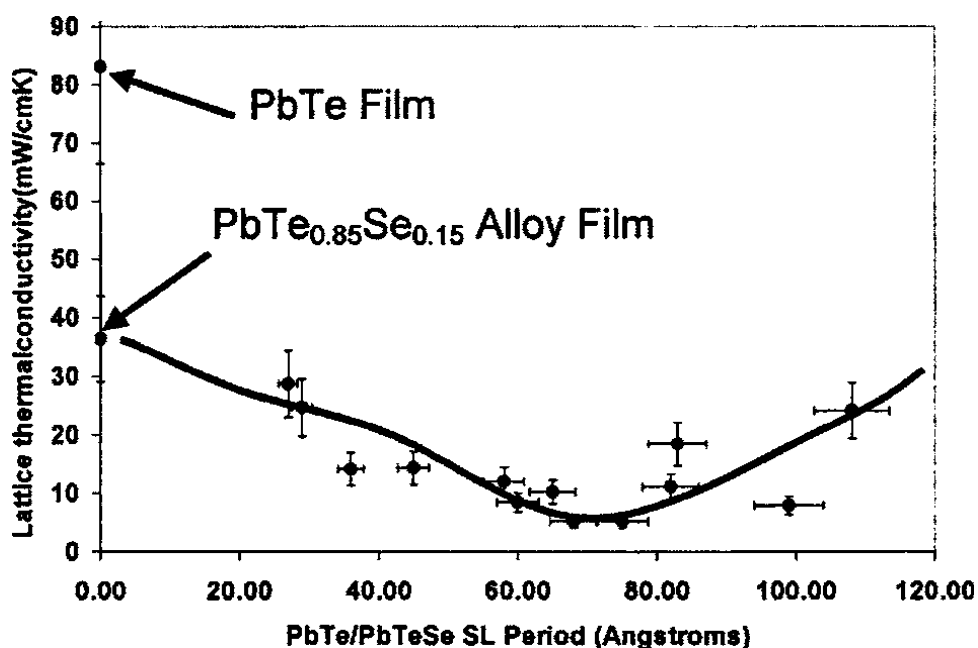


Рис. 46. Теплопроводность решетки для периодических пленочных структур  $\text{PbTe}/\text{PbTe}_{0,75}\text{Se}_{0,25}$  с различным периодом сверхрешетки в сравнении с данными для пленок  $\text{PbTe}$  и  $\text{PbTe}_{0,85}\text{Se}_{0,15}$  [180]

Вторым подходом является формирование наноструктурированных материалов в рамках «*bottom-up*» технологических приемов. Одним из таких надежных методов получения наноструктурированных материалов PbTe стало использование сверхрешеток. В работе [180] для сверхрешеток  $\text{PbTe}/\text{PbTe}_{0,75}\text{Se}_{0,25}$  с периодом  $\sim 70$  Å наблюдалось уменьшение теплопроводности в 3 раза по сравнению с объемным PbTe (рис. 46) и возрастание величины  $ZT$  в 1,6–2,5 раз.

Альтернативным подходом к формированию высокоэффективных термоэлектрических материалов в рамках концепции «*bottom-up*» наноструктурирования является синтез нанодисперсионных порошков и их дальнейшего спекания для получения объемных нанокомпозитов. В работе [181] в соответствии с таким подходом были получены образцы наноструктурированного PbTe с размером зерен 200–400 нм. Для образцов с минимальным размером зерен была получена низкая теплопроводность  $\sim 0,75$  Вт/м·К при 300 К (рис. 47). Снижение теплопроводности в данном случае связано с усиленным рассеянием фононов на границах зерен.

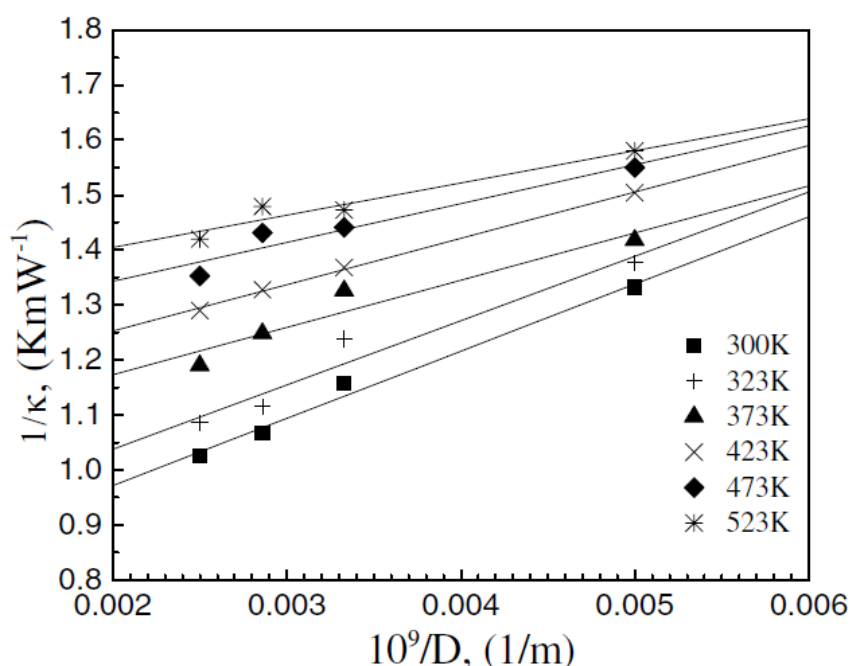


Рис. 47. Зависимость теплопроводности от размера наногранул PbTe [181]

В работе [123] была исследована теплопроводность отдельных монокристаллических нанопроволок PbTe диаметром 182–436 нм, выращенных методом химического осаждения из паровой фазы. Было показано, что теплопроводность уменьшается пропорционально снижению диаметра нанопроволок и составляет 1,29 Вт/м·К для нанопроволок толщиной 182 нм (рис. 48), что примерно в два раза ниже, чем для объемного PbTe. Объяснение данного эффекта авторами связано с тем, что фононный транспорт в отдельной нанопроволоке PbTe подавляется сильным рассеянием на границах одномерной структуры. При этом данный процесс становится более выражен при низких температурах, по-



скольку поверхность нанопроволок является главным источником рассеяния для длинноволновых фононов. В последующей работе этой группы [182] сообщалось о термоэлектрических свойствах отдельных нанопроволок PbTe с диаметром от 76 до 436 нм, выращенных газотранспортным методом, позволяющим получать структуры высокого кристаллического совершенства. При вариации диаметра проволок была получена величина  $\kappa = 1,2$  Вт/м·К при комнатной температуре.

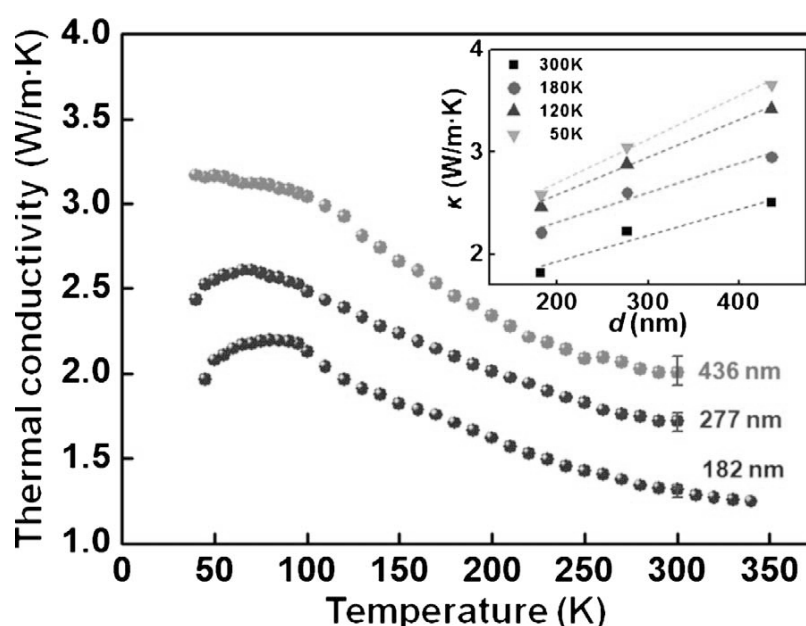


Рис. 48. Температурная зависимость теплопроводности отдельных монокристаллических нанопроволок PbTe диаметром  $d = 182, 277, 436$  нм. На вставке приведена зависимость теплопроводности от диаметра при температуре 50, 120, 180, 300 K [123]

В работе [183] исследовались термоэлектрические свойства отдельных нанопроволок  $p$ -PbSe. По сравнению с объемным материалом нанопроволоки обладали близким коэффициентом Зеебека и значительно меньшей теплопроводностью в интервале температур 20–300 K. Авторы предложили метод контроля свойств нанопроволок при проведении термического отжига за счет повышения концентрации носителей или подвижности дырок. При комнатной температуре теплопроводность нанопроволок PbSe составила 0,8 Вт/м·К (рис. 49), что более чем в два раза ниже, чем для объемного материала (2 Вт/м·К).

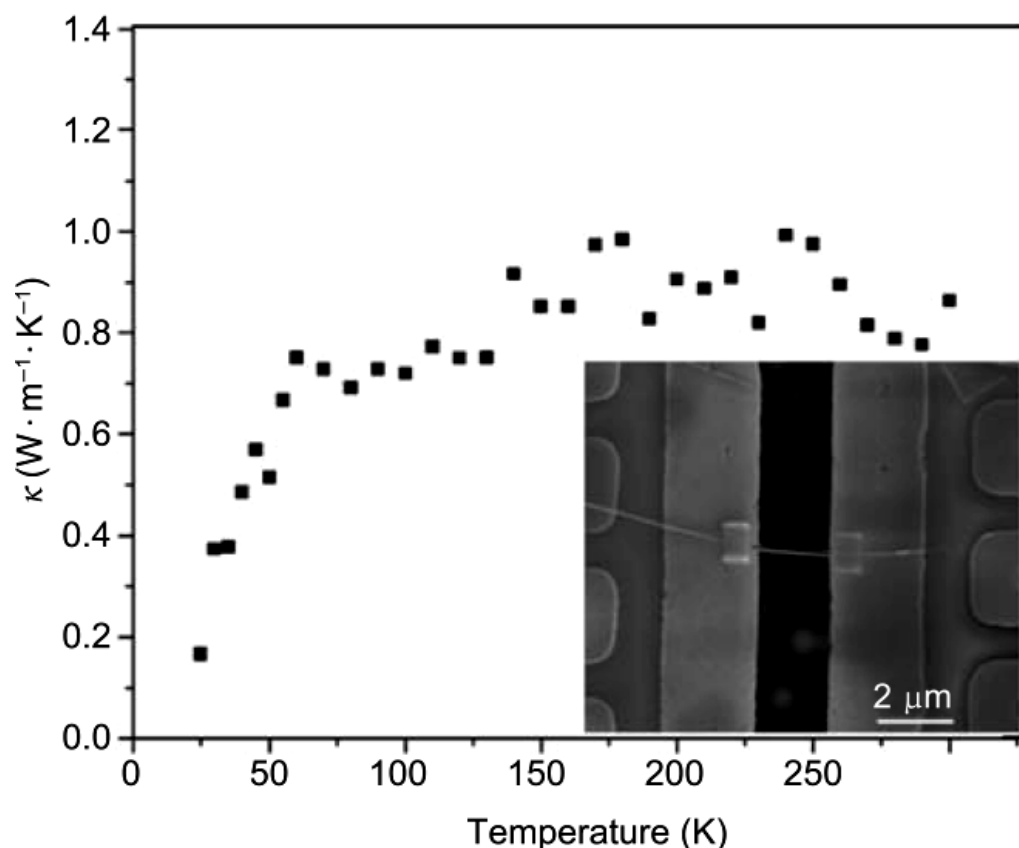


Рис. 49. Теплопроводность одиночной нанопроволоки  $\text{PbSe}$  в зависимости от температуры. На вставке: электронно-микроскопическое изображение нанопроволоки и системы контактов [183]

В работе Джонсена 2011 г. [184] создание высокоэффективного термоэлектрического материала путем наноструктурирования при введении второй нанопазы было впервые применено к системе на основе  $\text{PbS}$ . Исследования термоэлектрических свойств двухфазных образцов  $\text{PbS}_{1-x}\text{PbTe}_x$  ( $x = 0-0,16$ ) показали, что добавка всего нескольких процентов теллурида свинца в сульфид свинца позволяет получить сильно наноструктурированный материал, в котором преципитаты  $\text{PbTe}$  когерентно и полукogerентно распределены в кристалле  $\text{PbS}$ . Такие образцы  $\text{PbS}_{1-x}\text{PbTe}_x$  показали значительное уменьшение теплопроводности решетки по сравнению с объемным  $\text{PbS}$ , в то время как электрические свойства материала оставались практически неизменными. Это, в свою очередь, позволило наблюдать значительный рост термоэлектрической добротности (рис. 50).

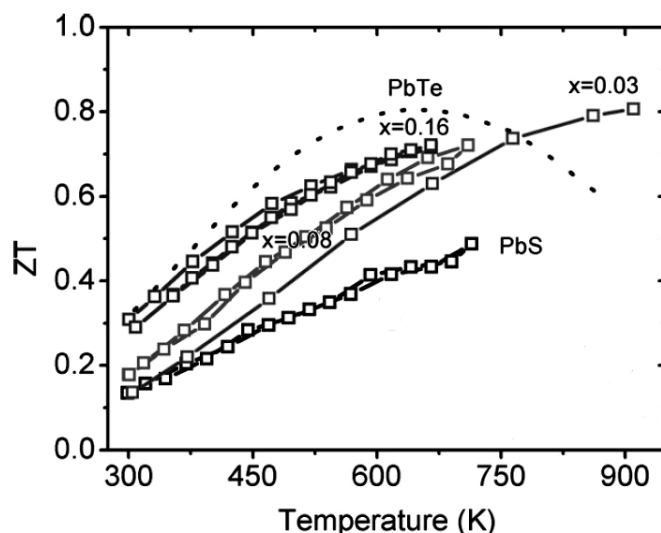


Рис. 50. Безразмерная добротность  $ZT$  для наиболее качественных наноструктурированных образцов  $PbS_{1-x}Te_x$ . Для сравнения приведены величины  $ZT$  для оптимально легированных образцов  $n$ - $PbTe$  [184]

Таким образом, приведенные результаты позволяют говорить о высокой практической важности размерного эффекта снижения теплопроводности в наноструктурированных халькогенидах свинца, который может быть целенаправленно достигнут при применении специальных технологических методик наноструктурирования материала. Аспекты практического использования наноструктур  $PbX$  с высокой величиной  $ZT$  в термоэлектрических устройствах будут рассмотрены в разделе 2.11.

## 2.6. Осцилляции кинетических коэффициентов в квантовых ямах

В 1966 г. Огриным, Луцким и Елинсоном [185] были выполнены пионерские исследования квантово-размерных эффектов в полупроводниковых пленках, связанные с наблюдением осцилляции кинетических коэффициентов в ультратонких пленках висмута в зависимости от толщины. Эта работа положила начало развитию новой науки по описанию низкоразмерных систем с помощью законов квантовой механики. За прошедшие полвека этот эффект был неоднократно подтвержден не только на полупроводниковых материалах, но и на ультратонких металлических пленках. Следовало ожидать, что с течением времени эффект осцилляции кинетических коэффициентов проявит себя и в тонких пленках халькогенидов свинца.

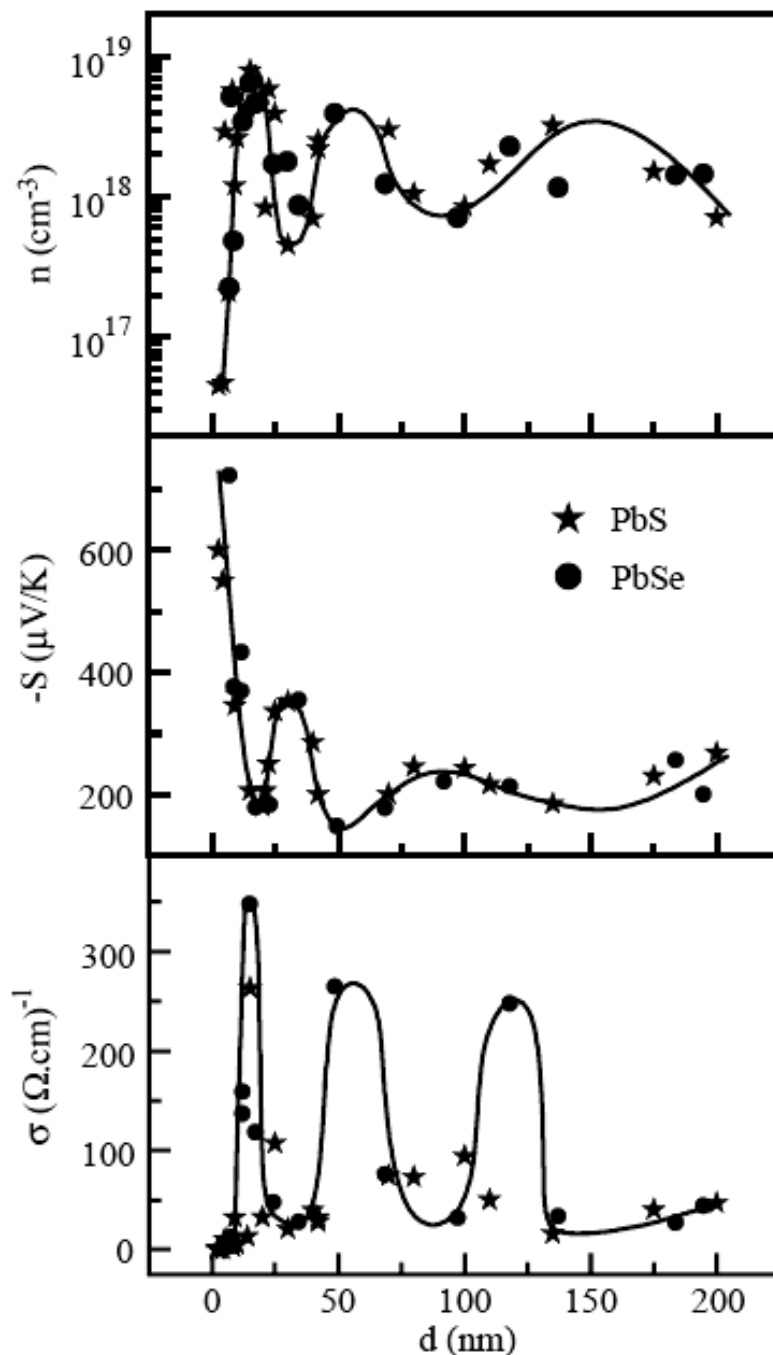


Рис. 51. Зависимости концентрации носителей заряда, коэффициента Зеебека, электропроводности от толщины слоя PbS и PbSe [186]

Это было сделано в работах Рогачевой [186 и др.] на тонких (2–400 нм) пленках PbX с защитным покрытием EuS, полученных методом термического испарения в вакууме на подложках KCl и слюды (рис. 51). Эффект имеет место как для пленок с электронной проводимостью (*n*-PbTe, *n*-PbSe, *n*-PbS), так и для пленок, в которых основными носителями заряда являются дырки (*p*-PbTe, *p*-SnTe), а также для гетероструктур *n*-PbTe/*p*-SnTe/*n*-PbTe.

Закономерно связать присутствие осцилляций с проявлением квантово-размерных эффектов в квантовых ямах халькогенидов свинца при малых толщинах. В этом случае наблюдается квантование энергетического спектра носителей заряда вдоль толщины пленки, а их движение в плоскости пленки является свободным. Тонкая пленка PbX, размещенная между двумя диэлектриками KCl и EuS представляет собой квантовую яму, для которой выполняются условия квантово-размерных эффектов. Грубая оценка периода осцилляций  $\Delta d$  была проведена с использованием модели бесконечно глубокой прямоугольной потенциальной ямы и приближения эффективной массы ( $m^*$ ) в соответствии с формулой:

$$\Delta d = \frac{h}{\sqrt{8m^* E_F}}, \quad (9)$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $E_F$  – энергия Ферми. Вычисление  $\Delta d$  было проведено с рядом упрощающих допущений (изотропность и параболичность носителей заряда, зеркальный характер рассеяния носителей, идентичность обоих барьеров, отсутствие дефектов) и позволило получить величину  $\Delta d = 25\text{--}30$  нм, что находится в удовлетворительном согласии с экспериментом.

Рогачевой также [187] экспериментально и теоретически было исследовано влияние процессов окисления на воздухе на гальваноманнитные и термоэлектрические свойства тонких пленок халькогенидов свинца, выращенных без защитного покрытия. Было показано, что взаимодействие поверхности пленки с воздушной атмосферой даже при комнатной температуре существенно изменяет зависимости кинетических свойств пленок от толщины, приводя к инверсии типа проводимости и не позволяя обнаружить квантовые размерные осцилляции. В рамках моделей двухслойного сэндвича и полупроводника с двумя сортами носителей заряда с учетом поверхностных акцепторных состояний было дано аналитическое описание зависимостей кинетических параметров тонких пленок халькогенидов свинца с различной концентрацией электронов в зависимости от толщины.

Эффект осцилляции коэффициента термоэдс в зависимости от толщины для тонких пленок  $n$ -PbTe,  $n$ -PbSe,  $n$ -PbS, выращенных на подложках KCl и защищенных сверху широкозонным полупроводником EuS, теоретически анализировался также авторами [188]. На основании величины периода осцилляции (30–100 нм) были проведены расчеты энергии Ферми, которые для исследуемых материалов находятся в интервале 1,5–7,8 мэВ.

## **2.7. Изменение постоянной решетки**

Переход халькогенидов свинца в наноструктурированное состояние сопровождается не только модификацией их свойств, вызванной размерными эффектами, но и структурными изменениями. Первой работой по изучению изменения постоянной решетки в наночастицах PbX следует считать работу [189], в которой для монодисперсных коллоидных нанокристаллов PbS было обнаружено, что уменьшение их среднего размера от 300 до 60 нм приводит к увеличению постоянной решетки на 0,0003 нм и деформации решетки на 0,1%. В работе [190] методами рентгеновской дифрактометрии была изучена кристаллическая структура пленок PbS толщиной 100 нм, выращенных методом гидрохимического осаждения, и впервые было установлено, что такие пленки имеют модифицированную кубическую кристаллическую структуру. Рентгенограммы нанопленки PbS, полученные съемкой *in situ* при различных температурах, показаны на рис. 52. Из сопоставления экспериментальных рентгенограмм с инструментальной функцией разрешения следует, что все наблюдаемые дифракционные отражения заметно уширены. По найденным значениям  $\theta_0$  в соответствии с уравнением Вульфа–Брэгга были вычислены межплоскостные расстояния и для каждого рефлекса рассчитан период кубической кристаллической решетки. Как видно из рис. 53, после нагрева до 423 К и охлаждения до 293 К период решетки снизился до  $a = 0,59326$  нм, что заметно меньше, чем период  $a = 0,59395$  нм исходной пленки. Последующее (после охлаждения до 293 К) контрольное повышение температуры до 393 К приводит к увеличению периода решетки до величины  $a = 0,59492$  нм, т.е. на величину  $\Delta a = 1,7$  пм.

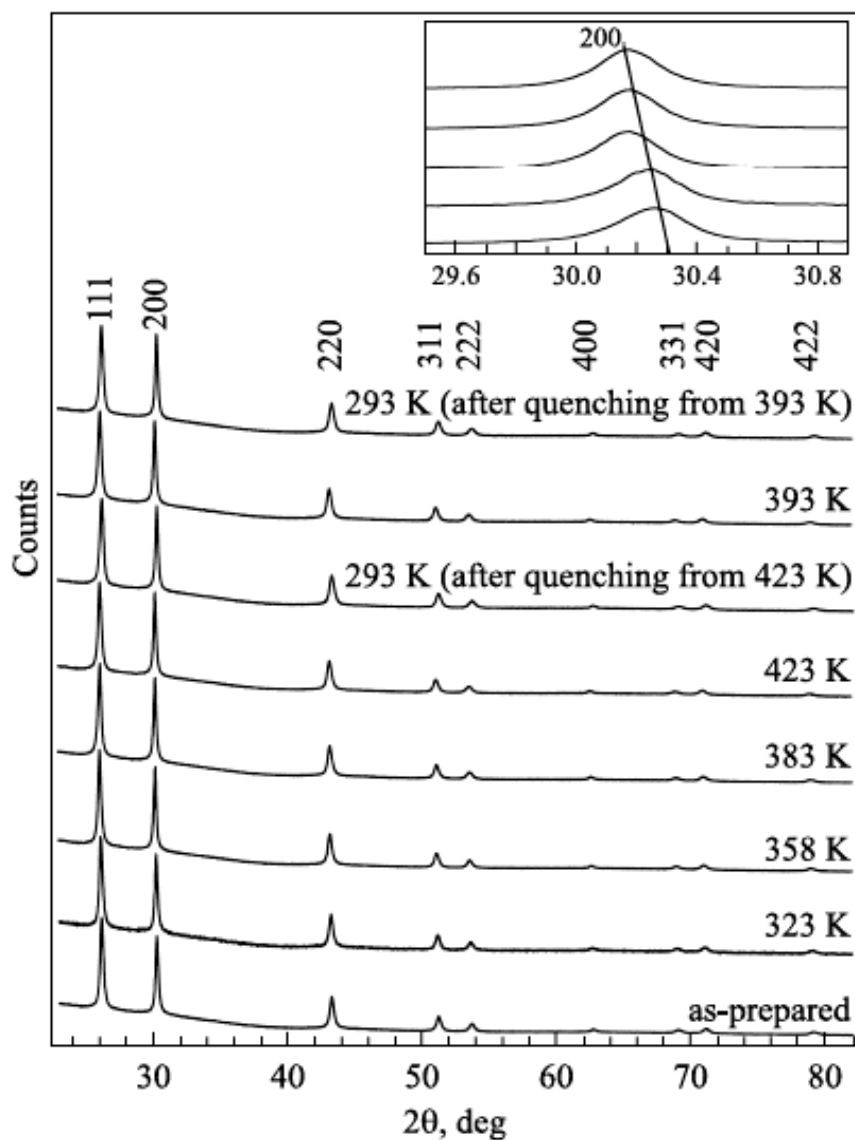


Рис. 52. Рентгенограммы нанокристаллической пленки PbS, полученные *in situ* при различных температурах отжига. На вставке показано систематическое смещение рефлекса (200) при повышении температуры [190]

Такое большое изменение периода решетки PbS при воздействии температуры обнаружено авторами [190] впервые. Причиной изменения постоянной решетки в соответствии с результатами проведенного исследования является то, что реальная структура изучаемых наноструктурированных пленок сульфида свинца отличается от известной структуры типа B1. Обнаруженная новая структура пленок PbS является кубической с размещением атомов серы в октаэдрических и тетраэдрических междоузлиях гранецентрированной кубической подрешетки, образованной атомами свинца. В последующих работах [191, 192] было показано из-

менение оптических свойств в пленках PbS с такой новой структурой, отличной от B1, в силу имеющих в них место сильных размерных эффектов.

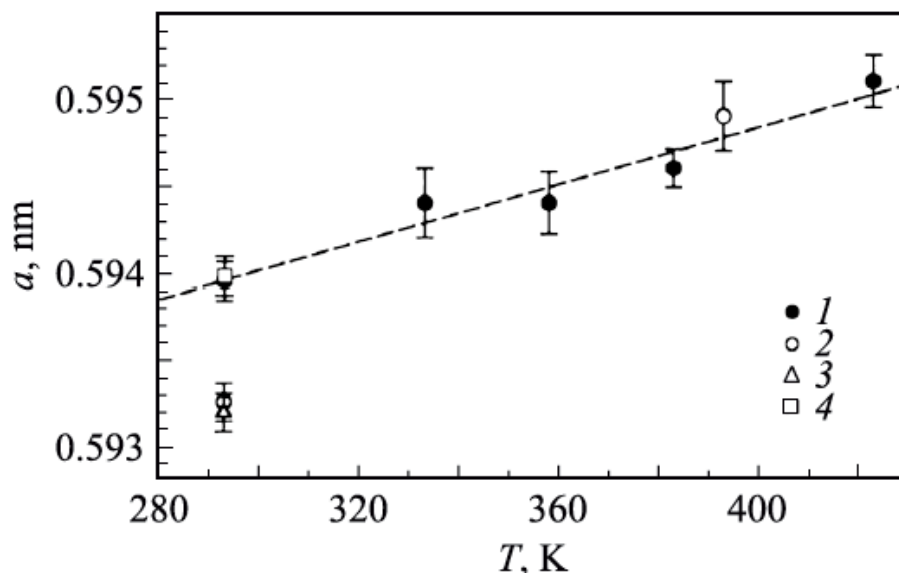


Рис. 53. Влияние температуры на период решетки  $a$  нанокристаллической пленки сульфида свинца:

1 – изменение периода  $a$  при повышении температуры от 293 до 423 К, 2 – период решетки, измеренный при 293 К после охлаждения пленки и при температуре контрольного нагрева, равной 393 К, 3 – период решетки, измеренный при 293 К после охлаждения от температуры контрольного нагрева, 4 – период решетки, измеренный при 293 К спустя шесть месяцев после проведения отжига пленки [190]

Близкий по своей физической картине эффект изменения постоянной решетки при наноструктурировании был обнаружен для нанокристаллов PbTe, полученных методом химического осаждения [193]. Изучение рефлексов (200) и (220) выявило малый систематический сдвиг в область меньших углов при снижении размера частиц от 600 до 100 нм. Авторы указали, что этот сдвиг соответствует размерному эффекту расширения кристаллической решетки от величины  $a = 6,459 \text{ \AA}$  для объемного материала до  $6,476 \text{ \AA}$  для наночастиц размером 100 нм, что составляет относительное изменение в 0,26%. Кроме того, были зафиксированы небольшие дополнительные пики атомарного Te, указывающие на некоторое нарушение структуры в нанокристаллитах PbTe. Подробнее специфический размерный эффект изменения стехиометрии в квантовых точках PbX будет рассмотрен ниже. Важно отметить, что если для большинства других кристалличе-



ских материалов переход в наноразмерную область сопровождается уменьшением параметра кристаллической решетки [136], то для халькогенидов свинца наблюдается обратная зависимость, что может быть объяснено изменением соотношения атомов свинца и халькогена в наночастицах и модификацией кристаллической решетки.

## **2.8. Размерный эффект в испарении и кристаллизации**

В работе [194] методом спекания аэрозолей с известным размером частиц был исследован размерный эффект в испарении сферических наночастиц PbS. Обнаружено, что температура, при которой размер частиц уменьшается в результате испарения, является зависимой от размера наночастиц и уменьшается при снижении их характерного размера. Между температурой испарения и обратным размером наночастиц была установлена линейная зависимость, показанная на рис. 54.

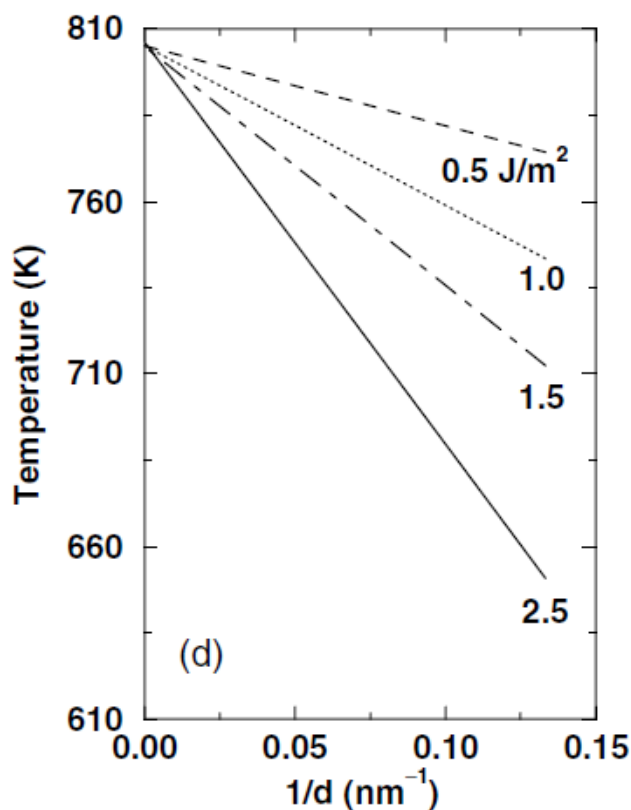


Рис. 54. Размерный эффект в испарении наночастиц PbS с различной поверхностной энергией [194]

Данный результат примечателен тем, что впервые представил прямое экспериментальное подтверждение эффекта Кельвина [195], в соответствии с которым давление насыщенного пара над выпуклой сферической поверхностью наночастицы диаметра  $d$  ( $p_s$ ) выше, чем над плоской поверхностью ( $p_{s0}$ ), что описывается уравнением Кельвина:

$$\frac{p_s}{p_{s0}} = \exp\left(\frac{4\gamma M}{\rho_p R T d}\right), \quad (10)$$

где  $\gamma$  – межфазное поверхностное натяжение,  $M$  – молярная масса,  $\rho_p$  – плотность материала,  $R$  – универсальная газовая постоянная. Изменение температуры испарения при вариации размера частиц по своему характеру схоже с вариацией энергии плавления и также зависит от поверхностной энергии материала. В частности, данный результат позволяет объяснить механизм созревания по Оствальду, в соответствии с которым крупные частицы растут за счет испарения, диффузии и конденсации более мелких. В продолжающей изучение проблемы работе [196] было показано, что из исследования размерного эффекта процессов испарения дисперсных нанокристаллов при использовании уравнения Кельвина могут быть рассчитаны энергия связи (равная для PbX теплоте сублимации в силу испарения отдельных молекул) и поверхностное натяжение для объемного материала. С точки зрения технологии формирования наноструктур, размерный эффект в испарении позволяет распылять одновременно несколько материалов при одной температуре путем создания наночастиц различного размера для разных материалов, что может быть полезным при синтезе наночастиц или тонких пленок сложного состава.

Размерный эффект в кристаллизации был обнаружен и описан Садовниковым и соавторами относительно недавно [197]. Методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии была изучена рекристаллизация и определена область термической стабильности наносостояния сульфида свинца. Наночастицы PbS размером от 10 до 20 нм были получены химическим осаждением из водных растворов. Для изучения термической стабильности размера наночастиц PbS нанокристал-

лические порошки отжигали на воздухе и в условиях динамического вакуума  $10^{-3}$  Па при температуре от 433 до 930 К с шагом 50 К. Авторы [197] установили, что отжиг вплоть до температуры 700 К приводит к незначительному росту наночастиц и отжигу микронапряжений, что позволяет считать этот диапазон температур областью термической стабильности наносостояния сульфида свинца. Диапазон температур от 700 до 900 К, в котором размер частиц увеличивается в 5–10 раз, соответствует температуре рекристаллизации нанопорошка PbS. Сравнительный анализ окислительной активности сульфида свинца показал, что для нанопорошка PbS температуры начала всех окислительных процессов намного ниже, чем для крупнокристаллического, а кислородсодержащие примеси катализируют процессы окисления. В температурном интервале 700–800 К рекристаллизация частиц сульфида свинца замедляет их окисление. Температура 700 К вдвое ниже температуры плавления  $T_{пл}$  крупнокристаллического PbS, равной 1387 К. В крупнокристаллических твердых телах рекристаллизация, т. е. укрупнение зерен, начинается при температуре около  $(0,5–0,6)T_{пл}$ , тогда как в нанокристаллических материалах собирательная рекристаллизации начинается при меньшей температуре  $\sim(0,30–0,35)T_{пл}$ .

## **2.9. Размерный эффект в просветлении**

В работе [136] подробно рассмотрены вопросы изменения оптических характеристик материалов (поглощение, рассеяние и др.) при переходе от объемного состояния к наноразмерному диапазону. Одна из важнейших физических причин появления размерных эффектов связана с тем, что если в макроструктурах длина волны излучения меньше геометрических размеров объекта, то для наночастиц это соотношение становится противоположным. Длина волны видимого света составляет 380–760 нм, что намного превышает нанометровые размеры объектов. Естественно ожидать, что наночастицы халькогенидов свинца, находящиеся в матрице различного состава или выращенные в виде наноструктурированных пленок, будут проявлять размерные эффекты.

Маляревичем [198–201] в результате изучения релаксационных процессов в стеклах с наночастицами сульфида и селенида свинца было показано, что возбуждение на длинах волн, соответ-

ствующих основной полосе поглощения или более высоких по энергии электронно-дырочных состояний, вызывает просветление основной полосы поглощения. Начиная с некоторой величины интенсивности возбуждающего потока ( $I_0 \approx 0,2$  ГВт/см<sup>2</sup>), моноэкспоненциальная релаксация просветления трансформируется к двухкомпонентному виду. Данный эффект был объяснен с использованием Оже-механизма релаксации возбуждения. Так, при относительно слабом возбуждении релаксация носителей заряда происходит преимущественно за счет прямой электронно-дырочной рекомбинации. С ростом интенсивности светового потока возрастает вероятность формирования в одной наночастице двух (и более) электронно-дырочных пар. Взаимодействие между ними приводит к рекомбинации одной из пар с захватом, по крайней мере, одного из оставшихся носителей заряда в глубокие ловушки, время жизни в которых достаточно велико (сотни пикосекунд – наносекунды). Это приводит к появлению второй (медленной) компоненты в релаксации просветления и затягиванию времени полного восстановления начального поглощения наночастиц сульфида свинца.

Двухкомпонентный характер релаксации просветления наночастиц халькогенидов свинца указывает на то, что релаксация возбужденных носителей заряда происходит, по крайней мере, из двух разных состояний. Это проявляется в том, что для сверхкоротких импульсов может достигаться более высокая степень просветления  $\alpha_0/\alpha_{ns}$  ( $\alpha_0$  – это коэффициент поглощения,  $\alpha_{ns}$  – коэффициент остаточного поглощения в полностью просветленном состоянии). При взаимодействии с наночастицами сверхкороткого импульса излучения поглощение возбужденными носителями заряда происходит в системе квантоворазмерных уровней энергии. При распространении через образец с наночастицами импульса наносекундной (и больше) длительности за время импульса часть возбужденных носителей заряда успевает попасть в ловушечные состояния, что приводит к появлению дополнительно канала поглощения в системе ловушечных состояний.

Маляревичем был проведен анализ результатов нелинейного поглощения наночастиц халькогенидов свинца в рамках спектроскопической модели, состоящей из 5 уровней энергии, позволяющей учесть наличие двух каналов поглощения возбужденны-

ми носителями заряда (в системе квантово-размерных уровней энергии и ловушечных состояний), а также двух путей релаксации возбуждения – прямой электронно-дырочной рекомбинации и через ловушечные состояния. Показано, что изменение размера наночастиц сопровождается изменением их основных спектроскопических характеристик: время прямой электронно-дырочной рекомбинации  $\tau_1$  растет с ростом размера наночастиц, а величина поперечного сечения поглощения в максимуме основной полосы поглощения  $\sigma_0^{\max}$  при этом уменьшается (рис. 55).

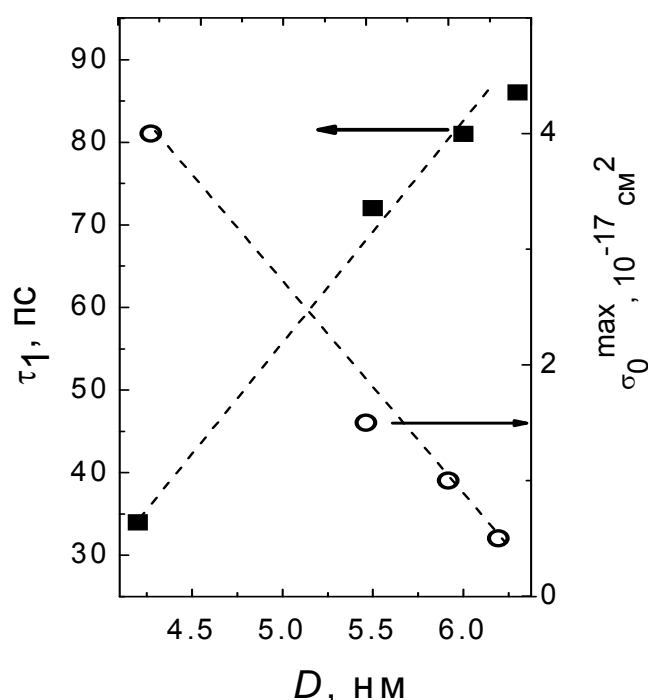


Рис. 55. Значения параметров  $\tau_1$ (■),  $\sigma_0^{\max}$ (○) для наночастиц PbS различного размера  $D$

## 2.10. Другие размерные эффекты в халькогенидах свинца

Группой Морилса в [57, 202, 203] в ходе исследования монодисперсных коллоидных растворов квантовых точек PbSe со средними размерами от 3 до 8 нм был обнаружен еще один интересный размерный эффект, специфический для халькогенидов свинца. Эффект заключался в том, что квантовые точки являлись нестехиометрическими с отношением атомов Pb/Se  $\sim 1,4$ . Авторы предположили, что наноструктуры состоят из квазистехиометри-

ческого ядра PbSe в нестехиометричной оболочке с атомами свинца на поверхности [203]. Такое явление, несомненно, важно учитывать в ходе теоретических расчетов свойств квантовых точек халькогенидов свинца. Очевидно также, что для расчета числа атомов Pb и Se в отдельной квантовой точке нельзя пользоваться постоянной решетки объемного PbSe.

Точный расчет коэффициента молярного поглощения (экстинкции) для квантовых точек PbSe был проведен в [204] на основе анализа большого числа микроскопических изображений (для 10000–20000 частиц), измерений атомной абсорбции и УФ-ИК спектрофотометрии. Это позволило оценить размерный эффект нестехиометричности и построить статистически удовлетворительную кривую для соотношения Pb/Se (рис. 56,а). Авторами была предложена модель нестехиометрических наночастиц PbSe со слоем избыточного свинца на поверхности (рис. 56,б), толщина которого зависит от размера квантовых точек.

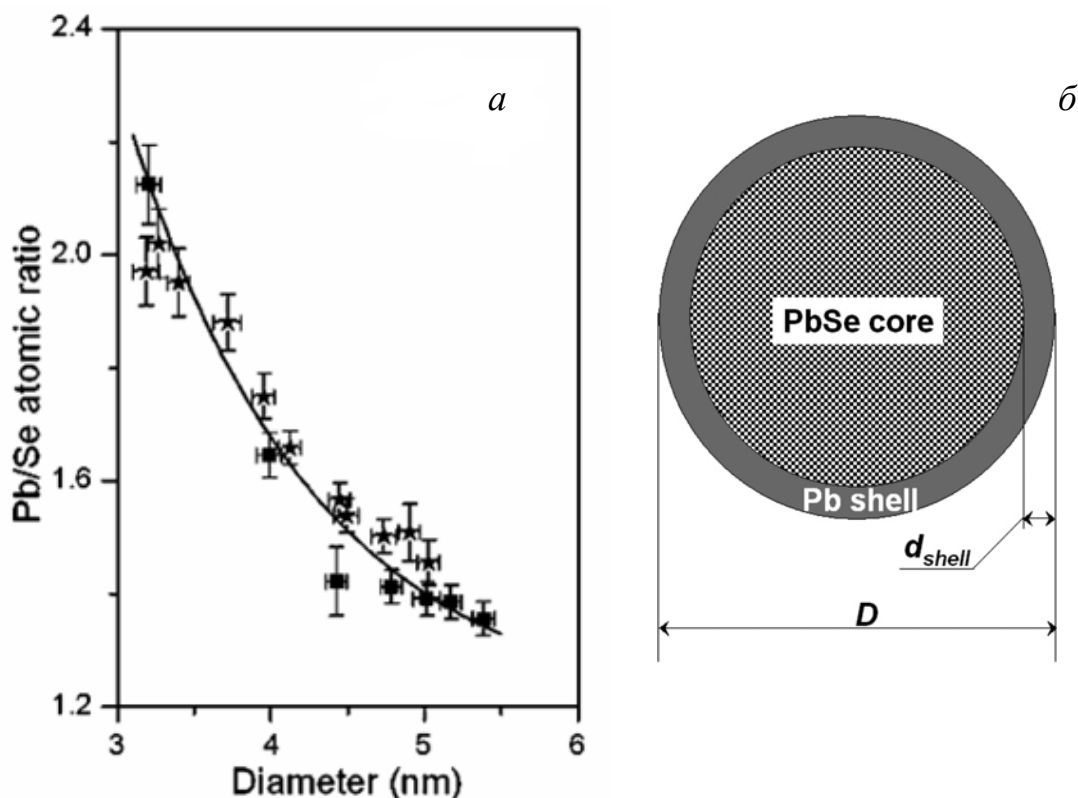


Рис. 56. а – соотношение атомов Pb/Se для квантовых точек PbSe в зависимости от диаметра; б – схематичная модель квантовой точки PbSe диаметром  $D$ , состоящей из ядра PbSe и оболочки Pb толщиной  $d_{shell}$  [204]

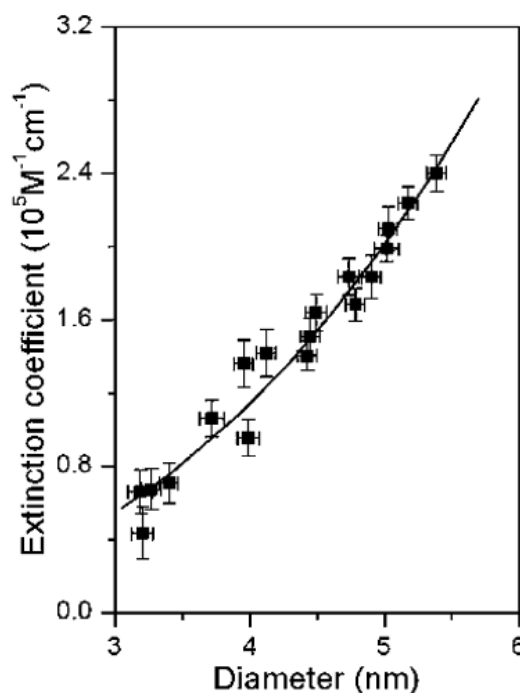


Рис. 57. Зависимость молярного коэффициента экстинкции от размера нанокристаллов PbSe [204]

В работе [205] для монодисперсных коллоидных квантовых точек PbS с размером от 4 до 7 нм было проведено изучение размерного эффекта для коэффициента экстинкции, который рассчитывался с использованием формулы Шеррера из рентгеновских дифрактограмм и элементного анализа нанокристаллических образцов. Было установлено, что удельный коэффициент экстинкции для отдельной частицы зависит от ее размера в соответствии со степенным законом со степенью  $\sim 2,5$ . Изучение размерного эффекта молярного коэффициента экстинкции  $\varepsilon^*$  на длине волны первого экситонного пика также проводилось и в [204]. Для его расчета использовался закон Бугера – Ламберта:

$$A = \varepsilon^* CL, \quad (11)$$

где  $C$  – молярная концентрация нанокристаллов,  $L$  – длина пути светового потока (1 см). Было обнаружено, что для нанокристаллов PbSe имеет место сильная размерная зависимость молярного коэффициента экстинкции (рис. 57), аппроксимируемая степенной зависимостью также с показателем  $\sim 2,5$ :

$$\varepsilon^* = 0,03389D^{2,53801}, \quad (12)$$

где  $\varepsilon^*$  измеряется в  $10^5 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $D$  – в нм. Стоит отметить работу [206], в которой для частиц PbS размерами 400 нм коэффициент экстинкции имел степенную зависимость с показателем степени 3, что соответствует объемному материалу и указывает на отсутствие квантово-размерных эффектов для используемых размеров кристаллов.

Среди других важных эффектов, проявляющихся в образцах халькогенидов свинца малых размеров, следует отметить явление изменения скоростей Оже-рекомбинации в нанокристаллах PbSe, описанное Климовым в [207]. Было показано, что при вариации радиуса наночастиц сульфида свинца  $R$  в диапазоне от 2 до 5 нм наблюдается зависимость

$$C_A = \beta R^3, \quad (13)$$

где  $C_A$  – эффективный коэффициент Оже-рекомбинации,  $\beta$  – коэффициент пропорциональности. Примечательно, что выражение (13) имеет универсальный характер как для прямозонных, так и для непрямозонных полупроводников.

### **2.11. Области применения наноструктурированных халькогенидов свинца**

Наноструктурированные полупроводники PbX представляют особый интерес для практических применений в силу сочетания ряда уникальных свойств, определяемых квантово-размерными эффектами (увеличение  $E_g$ , множественная генерация экситонов и др.), и наличия технологических методик синтеза нанообъектов с заданными геометрическими параметрами. Можно выделить следующие основные области использования наноструктурированных халькогенидов свинца: альтернативная энергетика с высокой величиной эффективности, устройства нано- и оптоэлектроники, биологические и медицинские применения. Важной особенностью нанокристаллов халькогенидов свинца служит возможность их синтеза в различных средах с вариацией размеров и форм в широких пределах при сохранении монодисперсности, что дает возможность создавать функциональные устройства с различными оптическими и электронными свойствами.



Вариация размера квантовых точек позволяет «подстраивать» спектры поглощения фотоэлементов и спектры электро-, фотолюминесценции в оптоэлектронике под нужный диапазон длин волн, а в рамках биологических приложений эффективно использовать приемы спектрального мультиплексирования и кодирования. При этом для подавляющего ряда практических применений требуется работа в инфракрасном диапазоне длин волн (телекоммуникации 1,5 мкм, спектральные окна воды и биологического поглощения и т. д.), который при вариации низкоразмерных структур халькогенидов свинца может быть покрыт практически полностью. Авторы данной книги осознают, что сфера применений наноструктурированных халькогенидов свинца динамично расширяется. Мы не ставим целью провести полный обзор практического использования нанообъектов  $PbX$ , но хотим, с одной стороны, представить читателю самые известные базовые работы в данной области, а с другой – проанализировать последние и перспективные идеи, обсуждаемые в литературе на момент написания материала.

### ***2.11.1. Устройства альтернативной энергетики***

Для решения задач современной альтернативной энергетики в последнее время все более активно применяются нанотехнологические подходы. Одним из наиболее перспективных направлений является разработка новых солнечных фотоэлементов на основе наноструктурированных материалов с модифицированными свойствами и улучшенными параметрами. Традиционные солнечные элементы изготавливаются из кремния, имеющего относительно низкий коэффициент поглощения в ближней ИК-области, на которую приходится большая часть солнечной энергии. Поэтому такие структуры должны быть достаточно толстыми (от единиц мкм до мм) для обеспечения эффективного поглощения падающих фотонов. Однако диффузионная длина неосновных носителей ограничена различными механизмами рекомбинации в решетке Si. Чтобы минимизировать рекомбинацию носителей в толстых слоях и оптимизировать эффективность работы, элементы должны быть изготовлены из высокочистотого монокристаллического кремния, что является довольно затратным подходом. Другим базовым вариантом солнечных фотоэлементов

является конструкция типа экситонной ячейки, в которой в качестве фотопоглощающего материала используются молекулярные кластеры, полимеры или квантовые точки, в которых под действием падающего света происходит генерация экситонов. Последние работы в области гибридных органических/неорганических солнечных элементов позволили получить перспективные конструкции таких устройств для крупномасштабного преобразования солнечной энергии, более экономичные по сравнению с кремниевыми. В полимерных фотоэлементах, использующих низкоразмерные узкозонные материалы, такие как PbX, фаза наночастиц является одновременно как поглотителем энергии, так и «переносчиком» электронов. При расширении спектрального диапазона поглощения элемента данные устройства могут демонстрировать практически удвоенную величину эффективности по сравнению с широкозонными твердотельными структурами. Так как для эффективной работы органического фотоэлемента требуется два материала – донорный и акцепторный, то расширить область спектральной чувствительности полимерных фотоэлементов можно с помощью акцепторного компонента с сильным поглощением в области оптической щели сопряженного полимера [208]. Таким компонентом могут выступать неорганические наночастицы, в качестве которых применимы квантовые точки на основе халькогенидов свинца, стабилизированные подходящими лигандами. Изменяя размер квантовых точек, можно подобрать их спектр для обеспечения эффективного поглощения в области запрещенной зоны полимера и разделения зарядов. Большинство коммерчески производимых коллоидных квантовых точек PbX могут быть применены в качестве экономически выгодной альтернативы для разработки гибридных солнечных батарей. Это обеспечивается возможностью их обработки и нанесения в растворах, подходящими оптическими свойствами и совместимостью с сопряженными полимерами. Большинство описанных на сегодняшний день фотоэлектрических устройств, основанных на коллоидных квантовых точках, обладают гибридной конструкцией «полимер-нанокристаллы». Эксплуатация таких солнечных элементов основывается на электрохимических принципах, когда светочувствительный слой зажат между двумя электродами с различной работой выхода. Эффек-

тивная работа солнечных элементов зависит, прежде всего, от генерации зарядов и последующего их переноса к соответствующим электродам.

Сенсибилизирование сопряженных полимеров нанокристаллическими квантовыми точками обеспечивает спектрально перестраиваемое средство доступа к ИК-области, сохраняя при этом полезные свойства полимеров. Сопряженные полимеры обладают легкостью обработки, низкой стоимостью, механической гибкостью и большой зоной покрытия. Такие активные гибридные оптоэлектронные наноматериалы могут эффективно собирать свет в видимой и ближней ИК-области спектра. Эти функции требуются в областях телекоммуникаций (1300–1600 нм), тепловидения (1500 нм и выше), биологической томографии (окна прозрачности тканей на 800 нм и 1100 нм), тепловой фотовольтаики (>1900 нм) и солнечных фотоэлементов (800–2000 нм). В работе [209] были исследованы полученные при осаждении из растворов нанокompозитные фотоэлементы с квантовыми точками PbS в матрице сопряженного полимера поли-2-метокси-5-2-этилгексил-окси-фениленевинилена (*МЕН-PPV*). Авторы [209] наблюдали для таких устройств чувствительность за пределами длины волны 800 нм при сборе ИК-фотогенерированных носителей. Также была экспериментально показана возможность работы в трех различных областях ИК-спектра при изменении свойств нанокристаллов. Нанокompозиты с коллоидными квантовыми точками PbSe различного размера в сопряженных полимерах *МЕН-PPV* и *RR-P3HT* были исследованы в работе [210]. Наблюдался фотоэлектрический отклик в ИК-области до 2 мкм (0,6 эВ), что является желательным в силу потенциальных преимуществ множественной генерации экситонов. В [211] было проведено формирование гибридных фотоэлементов с квантовыми точками PbS в полимере поли-3-гексилтиофене-2,5-диил (*P3HT*) на подложках стекла с покрытием оксида индия-олова (*ITO*), работающих в диапазоне 810–1145 нм.

Необходимо указать, что полупроводниковые наночастицы перспективны для солнечных элементов, поскольку позволяют преодолеть предел кпд Шокли-Куйссе, составляющий ~30% для однокаскадных фотоэлементов [208]. В ряде работ было обнаружено, что в наночастицах можно получать более одной электрон-

но-дырочной пары на падающий фотон (эффект множественной генерации экситонов), например, в наночастицах PbSe можно получить до 7 электронно-дырочных пар от поглощенного фотона [212, 213]. Межзонное оптическое возбуждение нанокристаллов PbSe при низких интенсивностях накачки, для которых первоначально генерируется менее одного экситона на квантовую точку, приводит к образованию двух или более экситонов (умножение носителей), когда энергии фотонов более чем в 3 раза превышают ширину запрещенной зоны нанокристаллов. Коллоидные квантовые точки PbSe и PbS способны производить от 3 до 7 экситонов на фотон при облучении фотонами с энергией в 4–7,8 раза больше  $E_g$ , что указывает на то, что эти материалы могут быть более эффективными при использовании в видимом излучении, производя множественные экситоны в дополнение к сбору ИК-излучения солнечного света.

Сравнение параметров объемного материала и квантовых точек PbSe было проведено в недавних работах [214, 215]. Авторы пришли к выводу, что, несмотря на умножение носителей в квантовых точках PbSe, эффективность солнечных элементов на основе PbSe несущественно повышается за счет этого эффекта. Поглощение высокоэнергетичного фотона в квантовой точке приводит к генерации горячих носителей. Их релаксация в основное состояние моделируется как конкуренция двух процессов релаксации – релаксации через ударную ионизацию и релаксацию при генерации тепла. В объемном материале последняя проходит через последовательное испускание фононов, но в квантовых точках генерация тепла может происходить через фононное излучение (при высоких энергиях), Оже-релаксацию или передачу энергии лигандам, все эти процессы по временной шкале сверхбыстрые (обычно субпикосекундные). Исходя из этого авторы [214] сделали вывод, что квантовые размеры сами по себе не приводят к множественной генерации. Для фотоэлектрических приложений определяющим фактором является не множественная генерация как таковая, поскольку энергия экситонов различна для нанокристаллов и объемного материала, а скорее более актуальной величиной служит энергоэффективность  $\Phi$ , определяемая как соотношение между общей экситонной энергией (число экситонов на энергетическую щель) и энергией фотона  $h\nu$ . На рис. 58 приведен показательный график сравнения

параметров объемного материала PbSe и квантовых точек для солнечных элементов на фоне солнечного спектра. При энергии, равной  $E_g$ , энергоэффективность составляет единицу, поскольку нет энергии, теряющейся через генерацию тепла. При увеличении энергии фотонов энергоэффективность уменьшается, пока не начинает проявляться множественная генерация носителей, так что эффективность использования энергии снова возрастает при более высоких энергиях. Интересно, что энергоэффективность при энергиях фотонов выше  $E_g$  гораздо больше в малых квантовых точках, чем в объемном материале.

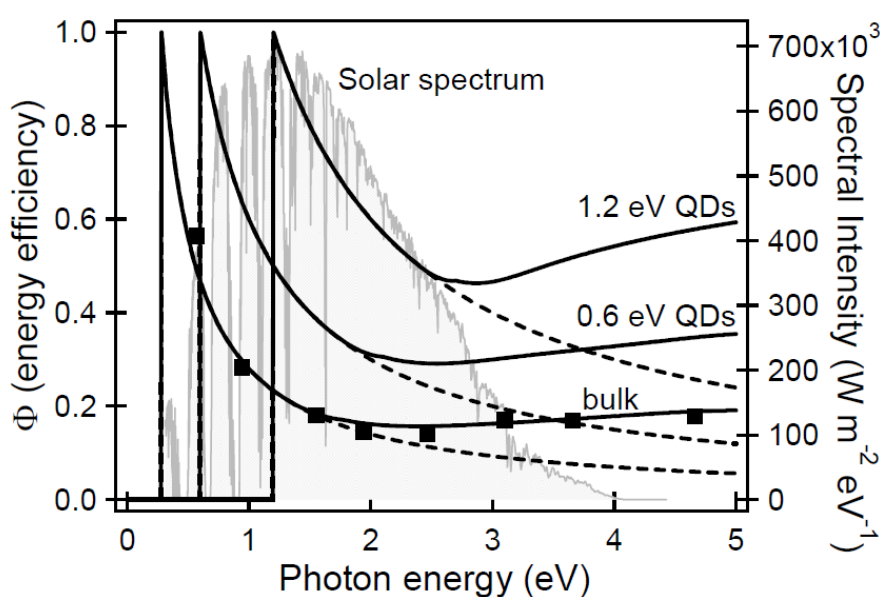


Рис.58. Зависимость энергоэффективности поглощения света от энергии фотонов  $h\nu$ :  
 сплошные линии – моделирование для объемного PbSe ( $E_g = 0,28$  эВ)  
 и для квантовых точек PbSe двух размеров ( $E_g = 0,6$  эВ и  $1,2$  эВ);  
 штриховые линии – расчет при отсутствии множественной генерации,  
 когда возбужденные носители релаксируют только путем излучения фотонов;  
 сплошные квадраты: экспериментальные данные для объемного PbSe;  
 серая кривая соответствует солнечному спектру ASTM G-173-3 [214]

Важно отметить, что последние значительные достижения в области коллоидного синтеза нанокристаллов халькогенидов свинца (см. главу 1) оказали значительное влияние на успешную разработку экономичных и высокоэффективных солнечных элементов нового поколения [216]. Простые и надежные способы фазового синтеза монодисперсных, пассивированных, неагрегированных нанокристаллов PbX высокого качества открыли двери для нескольких новых перспективных подходов к производству фотоэлектри-

ческих устройств. В работе [217] описано создание солнечных элементов на основе PbS, которые показали высокую эффективность преобразования энергии до 4% и коэффициенты заполнения до 60% при освещении солнечным спектром в 1,5 атмосферных толщине (AM1.5). Авторы рассмотрели влияние размера нанокристаллов на функционирование и ключевые параметры устройств. Полученные результаты показали, что в структурах не происходит ограничения пространственным зарядом и их работа определяется захватом зарядов, зависимым от размера нанокристаллов.

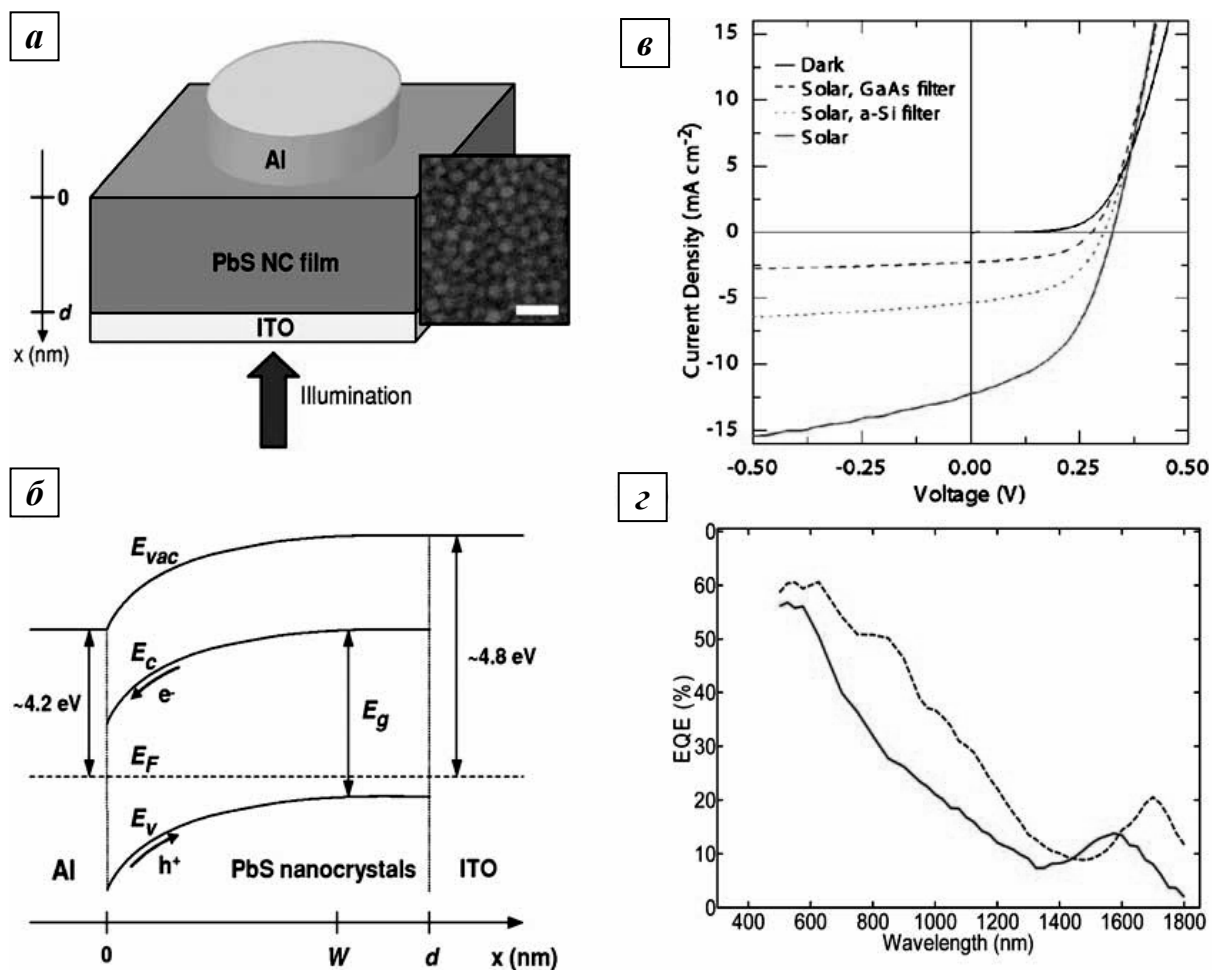


Рис. 59. а – схема фотозлемента с переходом Шоттки со слоем квантовых точек PbS.

На вставке приведено СЭМ-изображение слоя PbS; б – зонная диаграмма, показывающая изгиб зон на границе Al/PbS. При освещении носители отталкиваются встроенным электрическим полем в обедненном слое; в – вольт-амперные характеристики при облучении различными источниками света; г – спектры квантовой эффективности выхода для устройств с квантовыми точками PbS с различным экситонным пиком [218]

Группа Сарджента представила в работе [218] результаты по разработке солнечных элементов с переходом Шоттки, сформированным между слоем квантовых точек сульфида свинца *p*-типа и металлом. Схема такого фотоэлемента, показавшего эффективность более 1% для *AM1.5*, зонная диаграмма структуры, вольт-амперные характеристики для различных типов освещения и спектры квантовой эффективности выхода приведены на рис. 59.

С целью улучшения переноса носителей в нанокристаллической пленке длинные лиганды олеатов были заменены значительно более короткими лигандами *n*-бутиламина (0,6 нм) в растворе при сохранении коллоидной стабильности наночастиц PbS. В данном случае устройство показало величину эффективности 1,8% и коэффициент заполнения 44%, длина пролета электронов составила 1 мкм, что указывает на высокоэффективную экстракцию из обедненной области. В одной из следующих работ авторы [219] представили первый солнечный фотоэлемент на основе квантовых точек PbS, превысивший величину эффективности 2% для *AM1.5*. Также он являлся первым коллоидным ИК-фотоэлементом, демонстрирующим стабильность работы на воздухе и при солнечном освещении в течение десятков часов без необходимости инкапсуляции. Авторы объяснили это тем, что квантовые точки малого и большого размера образуют принципиально различные продукты окисления: сульфит свинца и сульфат свинца соответственно. Сульфит свинца на поверхности малых квантовых точек приводит к неглубоким электронным ловушкам, которые позволяют получать высокие характеристики работы устройства, тогда как сульфаты на поверхности больших нанокристаллов PbS ограниченной формы (обогащенные серой и быстро окисляющиеся) приводят к глубоким ловушкам, рекомбинации в середине щели и последующему резкому снижению эффективности работы.

Авторы обзорной работы [220] сделали вывод, что коллоидно-полимерная фотовольтаика является перспективной экономической технологией. Она удовлетворяет основным требованиям современной солнечной энергетики: формированию из растворов; формированию при температуре 200°C и ниже; способности поглощать солнечный свет в полной видимой и ближней ИК-области; значительной степени спектральной «настройки» за счет квантово-размерных эффектов, что позволяет воплотить в

жизнь подход применения только одного материала при формировании слоев с различной шириной запрещенной зоны для многослойных солнечных элементов. Авторы [220] суммировали также основные требования к материалам, которые необходимы для продвижения фотоэлектрических устройств на основе квантовых точек PbX за пределы эффективности 10% для AM1.5: повышение качества и контроль поверхности квантовых точек для улучшения электронного транспорта; модернизация архитектуры приборов; дальнейшее улучшение стабильности работы фотоэлектрических устройств.

В последнее время все чаще предлагаются новые подходы к использованию низкоразмерных халькогенидов свинца в устройствах солнечной энергетики, отличающихся от вышеописанных традиционных схем с переходом Шоттки. В работе [221] были проанализированы гибридные структуры  $\alpha$ -Si/PbS. Новизна заключается в использовании уникальных свойств нанокристаллов халькогенидов свинца в технологии солнечных элементов при их интеграции в традиционные кремниевые устройства. В рассмотренных гибридных структурах коллоидные нанокристаллы и аморфный кремний электронно связаны между собой, и режим этой связи может быть настроен путем изменения выравнивания энергетических состояний квантовых точек в отношении к краям зон кремния. В такой системе узкозонные нанокристаллы PbS и кремний дают вклад в фототок, в результате чего фотоэлектрический отклик простирается от видимой до ближней инфракрасной области. Гибридные солнечные батареи  $\alpha$ -Si/PbS показали внешнюю квантовую эффективность  $\sim 7\%$  для ИК энергий и  $\sim 50\%$  в видимой области, эффективность преобразования энергии достигала 0,9%. Таким образом, полученные результаты демонстрируют интересную возможность применения гибридных устройств солнечной энергетики, которые сочетают преимущества зрелой технологии изготовления кремния с уникальными электронными свойствами полупроводниковых нанокристаллов PbX. В работе [222] тонкие нанокристаллические пленки PbSe были использованы в качестве оптического поглощающего слоя в солнечных фотоэлементах, формируемых методом химического осаждения на стеклянных подложках. Устройства показали эффективность преобразования энергии 0,69% для солнечного света. В работе



[223] были исследованы нанокompозитные фотоэлементы со слоями «золь-гель»  $\text{TiO}_2$  с внедренными наночастицами  $\text{PbS}$ , которые продемонстрировали эффективность преобразования энергии выше 4% и пиковую внешнюю квантовую эффективность более 80% для квантовых точек  $\text{PbS}$  с шириной запрещенной зоны 1,1 эВ. В [224] для подобных фотоэлементов  $\text{TiO}_2/\text{PbS}$  с эффективностью 3% наблюдалась значительная температурная зависимость функциональных характеристик, обусловленная сильным усилением переноса носителей между квантовыми точками сульфида свинца при понижении температуры. Авторы [225] предложили конструкцию гибридного солнечного фотоэлемента, состоящего из мезопористого  $\text{SnO}_2$  с внедренными наночастицами  $\text{PbS}$ . Для таких структур наблюдалась пиковая квантовая эффективность выше 20% и эффективность преобразования энергии более 0,5% при освещении искусственным солнечным светом. По сравнению с солнечными фотоэлементами на основе мезопористого  $\text{TiO}_2$ , сенсibilизированного такими же наночастицами  $\text{PbS}$ , устройства на базе  $\text{SnO}_2$  генерировали плотность фототока в 4 раза выше. В работе [226] были исследованы принципиально новые нанокompозиты, состоящие из наноигол  $\text{Si}$  с покрытием квантовыми точками  $\text{PbS}$ . Наблюдалось значительное увеличение тока короткого замыкания по сравнению с объемным кремнием и выхода носителей заряда (эффективность преобразования фотон-экситон до 700%), что делает подобные устройства хорошим примером интеграции с существующими кремниевыми интегральными схемами. Наконец, авторами [227] была проведена оценка применению нанопроволок  $\text{PbX}$  в качестве функциональных структур фотоэлементов. Одномерные наноструктуры в этой связи особенно интересны тем, что они обладают длинной осью для поглощения падающего света и вместе с тем малым радиальным размером для сбора фотогенерируемых носителей. Авторы [227] также предложили использовать иерархические разветвленные нанонити, которые могут быть еще более эффективными по сравнению с традиционными планарными структурами.

Таким образом, в последние годы солнечные фотоэлементы нового поколения с коллоидными квантовыми точками и нанонитями халькогенидов свинца стали многообещающей альтернативой кремниевым фотоэлементам. Коллоидные квантовые точки явля-

ются технологически привлекательными в связи с их простотой получения и нанесения на подложки из растворов. Это дает возможность их интеграции в солнечные батареи различных конструкций, таких как солнечные фотоэлементы с переходом Шоттки, с обедненным гетеропереходом, с чрезвычайно тонким поглощающим слоем, а также гибридные органо-неорганические и сенситизированные квантовыми точками устройства [228, 229].

Вторым базовым направлением использования наноструктурированных халькогенидов свинца для целей альтернативной энергетики является их использование при создании термоэлектрических устройств. Термоэлектрические материалы, которые могут генерировать электричество из тепла или использоваться в качестве твердотельных Пельтье-холодильников, могут сыграть важную роль в решении задач поиска возобновляемых источников энергии [230, 231]. Это во многом зависит от разработки материалов с высокой термоэлектрической эффективностью. Современные методы синтеза и характеристики новых наноструктурированных материалов, в том числе халькогенидов свинца, могут послужить инструментом начала новой эры комплексных термоэлектрических материалов. Теплофизические свойства низкоразмерных полупроводников  $PbX$  и основные подходы к получению материалов на их основе с высокой величиной термоэлектрической эффективности  $ZT$  (такие как нанокомпозиты, сверхрешетки и пр.) были подробно описаны в разделе 2.5. Увеличение  $ZT$  для наноструктурированных материалов, как правило, осуществляется путем снижения теплопроводности. Важно еще раз отметить, что основным материалом термоэлектрических приложений традиционно служит теллурид свинца, но к настоящему времени выработан ряд подходов к получению высоких величин  $ZT$  для устройств на основе других наноструктурированных полупроводников  $PbX$ :  $PbSe$  [232],  $PbSe-PbS$  [233],  $PbSeTe$  [234] и др. В качестве одного из самых эффективных подходов на данный момент можно выделить перспективность одномерных нанонитей со сверхрешеткой, расчет электронной структуры и термоэлектрических свойств которых был проведен в работе [235] на основе потенциала Кронига-Пенни и уравнений Больцмана для одномерного переноса носителей. Было показано, что теоретически величина  $ZT$  для нанонитей со сверхрешетками  $PbSe/PbS$  и

PbTe/PbSe может составить 2,8–3,3. Применение наноструктурированных материалов позволяет использовать традиционную архитектуру термоэлектрических устройств, что сохраняет возможность их миниатюризации и интеграции. Базовая упрощенная схема термоэлектрического преобразователя [231] представлена на рис. 60. Устройство состоит из термоэлектрического элемента, размещенного между источником тепла и средой с температурой окружающего воздуха (радиатор). Передача тепла от источника к радиатору происходит через движение носителей заряда либо через решетку (фононы). Транспорт носителей приводит к появлению разности потенциалов – напряжению Зеебека.

Примеры изучения нано- и поликристаллических пленок теллурида свинца для использования в миниатюрных термоэлектрических генераторах на кремниевых подложках приведены в работе [236].

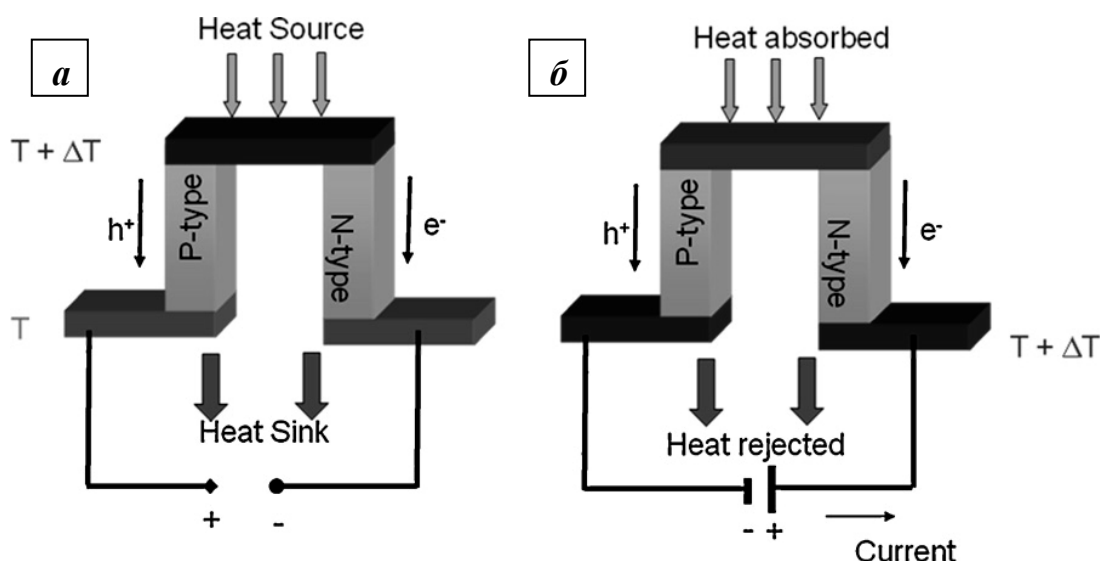


Рис. 60. Схема базового термоэлектрического устройства для преобразования тепла в электроэнергию (а) и нагрева/охлаждения (б) [231]

### 2.11.2. Применение в устройствах опто- и наноэлектроники

В настоящее время кремний остается базовым материалом микроэлектроники, сохраняя свои преимущества при переходе на новые нанотехнологические разработки. Технология создания кремниевых чипов остается одной из наиболее эффективных с производственной и экономической точек зрения, что делает ее основой практически для всех электронных устройств. Однако

некоторые свойства Si (непрямозонность, низкий нелинейный коэффициент отражения, относительно малая диэлектрическая проницаемость) серьезно ограничивают его применение в устройствах опто- и наноэлектроники. В этом случае необходим поиск материалов, которые эффективно могут решать задачи создания приборов различного назначения на микро- и наноэлектронном уровне. В качестве перспективного направления считается подход, при котором эти новые материалы были бы совместимы с кремниевой технологией.

Халькогениды свинца традиционно [237, 238] являются базовыми материалами для ИК-оптоэлектроники. Описание последних типов оптоэлектронных приборов для генерации, регистрации и преобразования излучения ИК-диапазона на основе тонких пленок и квантовых ям солей свинца можно найти в работах [239–242 и др.]. Рассмотрим новые возможности, которые дает переход PbX в наноструктурированное состояние.

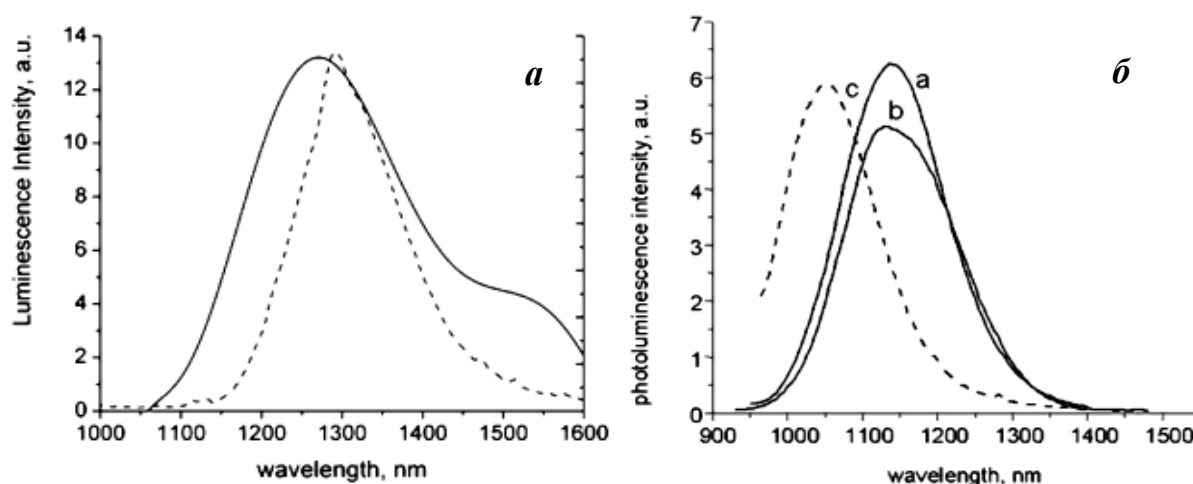


Рис. 61. а – спектры фотолюминесценции (штриховая линия) и электролюминесценции (сплошная кривая) для нанокompозита нанокристаллов PbS в полимерной матрице; б – спектры фотолюминесценции одинаковых монодисперсных нанокристаллов PbS в растворе ДНК (а), белке овальбумин (б) и нанокристаллов различного размера в белковой среде (с) [47]

Люминесцентные свойства нанокompозитных приборных структур с квантовыми точками PbS в водном растворе и проводящем полимере были исследованы в работе [47]. Вольт-амперные характеристики электролюминесцентных устройств были симметричными и линейными в соответствии с известными данными для композитов «полимер-нанокристаллы». Внешняя эф-

фективность фотолюминесценции составила 5%. Электролюминесценция наблюдалась при подаче напряжения выше 4–5 В и сопровождалась небольшим сдвигом в коротковолновую область и уширением пика. На рис. 61 приведены спектры фото- и электролюминесценции данных композитных структур. Авторы [47] сделали вывод о перспективности использования квантовых точек PbS, основанной на сочетании стабильной люминесценции в диапазоне 1000–1400 нм и простого одношагового синтеза. В структурах с полимерной матрицей короткие лиганды позволяют эффективно передавать энергию из электрически накачиваемой матрицы в светоизлучающие квантовые точки. Эти материалы представляют новый простой и масштабируемый подход к разнообразным приложениям в биологической маркировке и во встроженных оптоволоконных линиях связи.

В работе [210] исследовались устройства на основе нанокompозитов коллоидных нанокристаллов PbSe различного размера и сопряженных полимеров *RR-P3HT* и *MEH-PPV*. Устройства демонстрировали хорошие диодные характеристики и настраиваемый фотоотклик в области спектра от ультрафиолета до относительно дальнего ИК до 2 мкм (0,6 эВ), что является желательным за счет потенциальных применений множественной генерации экситонов. При подаче обратного напряжения устройства демонстрировали хороший фотодиодный отклик в том же спектральном диапазоне.

Фотодиоды с инфракрасной чувствительностью, получаемые в рамках коллоидной технологии, должны быть значительным шагом вперед к экономически эффективной визуализации. Коллоидные квантовые точки PbX являются очень удобными поглощающими структурами для фотодетектирования. Для обработки изображений фотодиоды должны обеспечивать низкое энергопотребление и совместимость с активной матрицей общей схемы. В работе [243] авторы сообщили об изготовлении и применении гибридных фотодиодов, содержащих квантовые точки PbS в качестве сенсibilizаторов для ближнего инфракрасного обнаружения до 1,8 мкм, минимальным временем жизни в один год и внешней квантовой эффективностью до 51%. Схематическое изображение фотодиода приведено на рис. 62,а, ПЭМ-изображения кросс-секции структуры и отдельных квантовых точек сульфида свинца показа-

ны на рис. 62,б. Используя интеграцию получаемых из коллоидных растворов устройств на активные матрицы на основе аморфного кремния, авторы [243] впервые показали съемку с использованием подобных органических/неорганических гибридных фотодиодов в ближней ИК-области.

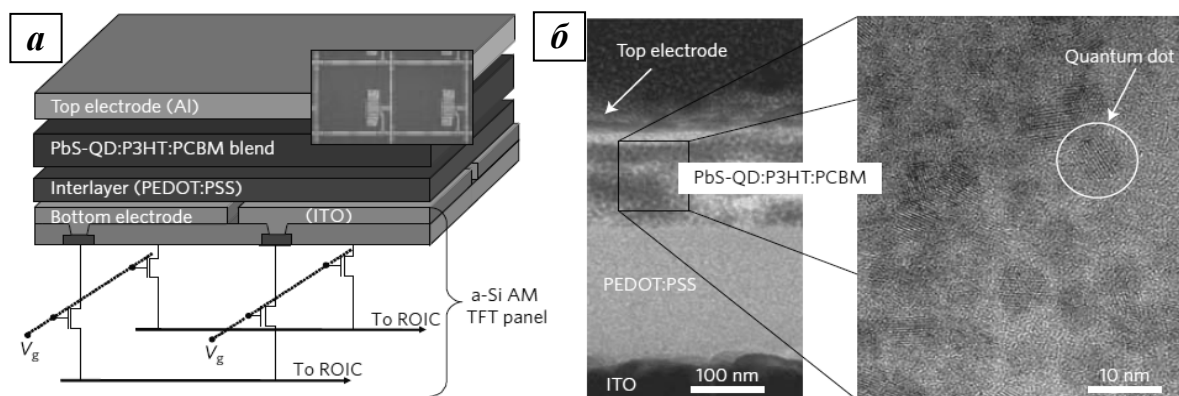


Рис. 62. а – Схема ИК-тепловизора на основе квантовых точек PbS на подложке a-Si, на вставке приведены изображения двух активных элементов матрицы с шагом 154 мкм; б – ПЭМ-изображения кросс-секции фотодиодной структуры и слоя квантовых точек в полимерной матрице [243]

В работе [244] были исследованы устройства на основе коллоидных квантовых точек PbS различных размеров, поглощающих в ИК-диапазоне и размещенных в узких колоннах нанопористых мембран оксида алюминия с аспектным соотношением 300:1. Данные колонны определяли вертикальный путь носителей заряда через пористую мембрану. Был исследован электрический перенос и фототок данных устройств. Наблюдался фототок вплоть до длин волн  $\sim 3$  мкм и очень низкие темновые токи. Освещение светом малой мощности давало увеличение тока более чем на порядок величины. Продемонстрированный подход к внедрению квантовых точек в пористые мембраны для изготовления фотоприемников не ограничивается пористым оксидом алюминия. Он может быть распространен на другие нанопористые мембраны, которые также могут быть гибкими или даже эластичными.

В работе [245] были исследованы композитные фотонные кристаллы, полученные путем прямого осаждения и роста тонких нанокристаллических пленок PbS на стенках пор макропористого кремния (рис. 63,а). Измерения ИК-пропускания показали существенный сдвиг фотонных стоп-зон в длинноволновую область

для нанокомпозитных структур по сравнению с исходными кремниевыми фотонными кристаллами. Новые гибридные фотоприемники, получаемые путем загрузки квантовых точек PbS в углеродные нанотрубки, были описаны в работе [246]. СЭМ-изображение массива нанотрубок приведено на рис. 63,б, схема устройства – на рис. 63,в. Авторы наблюдали для данных структур многополосный отклик фототока при комнатной температуре. В дополнение к ИК-фотоотклику при 0,22 эВ за счет углеродных нанотрубок и к полосе на 1,1 эВ для кремния дополнительно регистрировались две полосы в средней и ближней ИК-области на 0,63 и 0,82 эВ, что соответствует первой и второй экситонной зонам квантовых точек PbS. Наблюдаемое красное смещение данных двух полос при охлаждении является характерным для PbS и подтверждает то, что эти полосы фотоотклика относятся к поглощению в квантовых точках сульфида свинца.

Большинство фотоприемников работают как фотодиоды или фотопроводники: фотодиоды обеспечивают быстрый отклик и низкий темновой ток, в то время как фотопроводники предоставляют встроенное усиление, связанное с использованием долгоживущих сенсibiliзирующих центров. Концепция транзистора на фотополевом эффекте (*photoFET*) предлагает привлекательную возможность получить сопровождающееся пониженным темновым током усиление по сравнению с объемным материалом, что достигается, если толщина токового канала не зависит от толщины поглощающего свет слоя. В одной из самых недавних работ группы Сарджента [247] были изготовлены и исследованы полевые транзисторы, в которых поглощающий свет фотозатвор модулирует поток тока вдоль канала. В качестве сенсibiliзирующего материала были использованы субмонослойные пленки квантовых точек PbS различных размеров. Электроноакцепторным каналом служил оксид цинка, легированный алюминием (*AZO*). Было показано, что фотоэлектронный перенос достигается для любого из размеров используемых квантовых точек (соответствующих ширине запрещенной зоны от 730 нм до 1475 нм). Продемонстрировано, что *AZO* может выступать в роли подходящего для коллоидных нанокристаллов PbS электрода при функционировании в длинноволновой области (наиболее желательно 1600 нм). На рис. 63,г приведена схема транзисторной

структуры, состоящей из стеклянной подложки, золотых контактов сток/исток, пленки оксида цинка толщиной 50 нм и фотоадсорбирующего слоя квантовых точек сульфида свинца. На рис. 63,д приведено СЭМ-изображение несплошной пленки коллоидных квантовых точек, нанесенных на слой *AZO* в концентрации 0,5 мг/мл. Таким образом, в работе [247] с применением квантовых точек PbX был реализован фототранзистор, в котором поглощение света и перенос фотоносителей проводимости разделены между отдельными материалами.

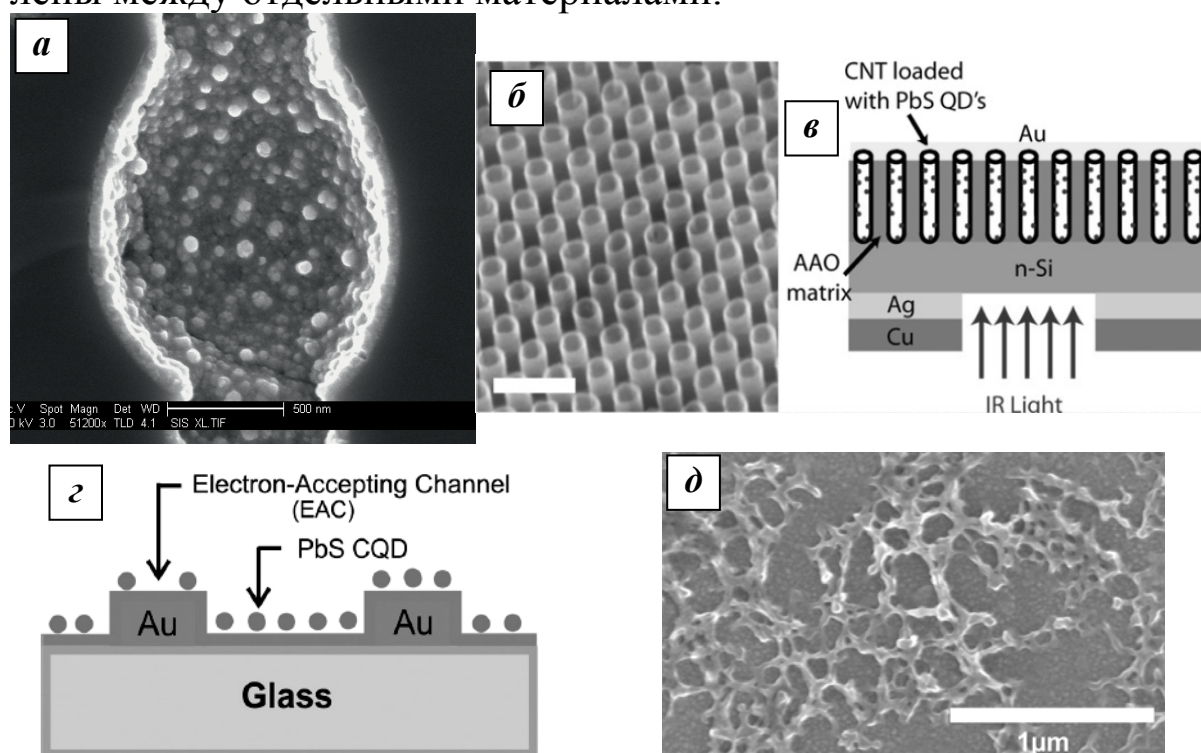


Рис. 63. а – СЭМ-изображение кросс-секции колодца-поры фотонного кристалла на основе макропористого кремния со слоем нанокристаллов PbS на стенках толщиной 60 нм [245]; б – СЭМ-изображение массива углеродных нанотрубок с квантовыми точками PbS на внутренних стенках, масштабная метка соответствует 200 нм; в – схема фотоприбора с квантовыми точками PbS в углеродных нанотрубках [246]; г – схема транзистора на полевом фотоэффекте с сенсбилизирующим слоем квантовых точек PbS; д – СЭМ-изображение слоя PbS [247]

Многополосное детектирование в ближнем и среднем ИК-диапазоне важно для дистанционного зондирования, медицинской визуализации, а также газового мониторинга атмосферы, поскольку многие важные химические соединения имеют резонансы в этом спектральном окне. Имеющаяся к настоящему времени технология ИК-детекторов, как правило, требует охлаждения и сложных мате-



риалов и приборных структур. В последнее время изучению квантовых точек уделяется большое внимание благодаря простоте и высокой эффективности их создания в полимерных пленках и осаждения на подложки различного типа, как было показано на ряде примеров выше. В работе [35] была рассмотрена важная альтернативная конструкция фотоустройства с монодисперсными квантовыми точками PbS в матрицах силикатных стекол, синтезированных из прекурсоров ZnS-PbO. Перестраиваемое ИК-свечение от 1100 до 2200 нм было получено путем контроля стеклообразных матриц и параметров синтеза. Было успешно протестировано оптическое усиление для окон телекоммуникаций 1,55 мкм и 1,33 мкм. Легированные квантовыми точками PbS стекла с интенсивным оптическим усилением перспективны для широкополосных волоконных усилителей и перестраиваемых волоконных лазеров.

Таким образом, полупроводниковые коллоидные нанокристаллы в настоящее время уже активно используются для приложений оптоэлектроники. Тем не менее недостаточное понимание особенностей переноса заряда в нанокристаллических составах, в частности связь между электрической проводимостью в темноте и при освещении, затрудняет их практическое применение. Авторы [248] в 2011 г. одновременно рассмотрели вопросы темнового переноса и фотопроводимости в пленках нанокристаллов PbS путем включения их в оптический полевой транзистор, в котором проводимость канала контролируется как напряжением на затворе, так и его освещением. Схема работы данного устройства приведена на рис. 64,а. Канал транзистора изготовлен из коллоидных нанокристаллов PbS со средним диаметром 3,3 нм (рис. 64,б), подготовленных по методике Хинес [52].

Освещение пленок нанокристаллов PbS приводит к появлению фотоиндуцированного тока между истоком и стоком, который контролируется интенсивностью света и энергией падающих фотонов (рис. 64,в), одновременно изменяя напряжения на затворе. Когда напряжение на затворе равно нулю, канал транзистора является слабопроводящим. Однако ток сток-исток быстро растет при отрицательном смещении на затворе, при котором происходит инжекция дырок в слой наноструктур PbS. При напряжении на затворе  $-25$  В ток увеличивается на три порядка величины. Из вольт-емкостных характеристик на затворе (рис. 64,г) было

определено, что освещение приводит к увеличению концентрации носителей (дырок) в канале PbS и повышению фототока при напряжении плоских зон за счет эффекта фотопроводимости. Таким образом, управление проводимостью канала в данном устройстве осуществляется как приложением управляющего напряжения к затвору (за счет полевого эффекта), так и освещением поверхности пленки нанокристаллов сульфида свинца (за счет фотогенерации неравновесных носителей заряда).

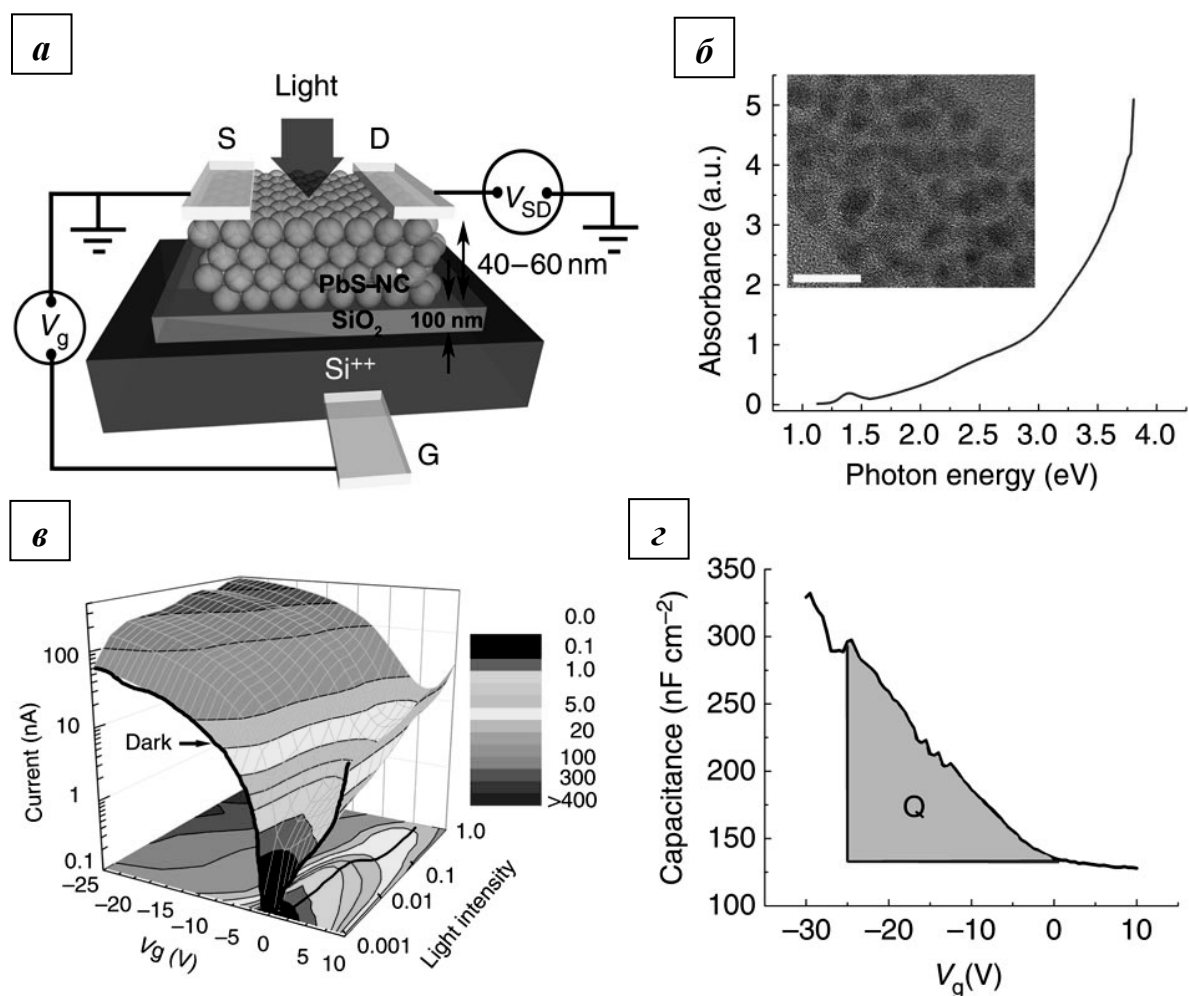


Рис. 64. а – схема оптического полевого транзистора на основе нанокристаллов PbS; б – спектр поглощения раствора нанокристаллов PbS, на вставке приведено ПЭМ-изображение исходных нанокристаллов в растворе (масштабная метка соответствует 10 нм); в – вольт-амперные характеристики (ток сток-исток от напряжения на затворе) в темноте (черная кривая) и при освещении с энергией фотонов 2,25 эВ в зависимости от интенсивности освещения (в отн. ед.) в трехмерных координатах; г – темновая вольт-емкостная характеристика пленки нанокристаллов [248]

Вышеприведенные результаты указывают, что для целей использования нанокристаллов PbX в приборных структурах данные наночастицы должны быть контролируемо нанесены на заданные участки подложки (например, для создания монослоя в области затвора транзистора). Однако квантовые точки халькогенидов свинца, полученные методом высокотемпературного синтеза, имеют диэлектрическую оболочку, такую как олеиновую кислоту, которую необходимо растворять для обеспечения электрического контакта между нанокристаллами в функциональных слоях. С другой стороны, для прикрепления квантовых точек, например, к подложкам ZnO и TiO<sub>2</sub> нужны специальные промежуточные молекулярные комплексы. Принимая это во внимание, предпочтительным для прямого размещения нанокристаллов PbX на различных подложках является метод последовательных адсорбции и реакции ионного слоя. В работе [249] с его помощью был создан сенсibilизированный квантовыми точками PbS ИК-фотодетектор. PbS наночастицы различного размера осаждались в матрицу мезопористого TiO<sub>2</sub> в различных циклах, что позволило определить условия для наблюдения максимальной внешней квантовой эффективности 9,3% на длине волны 1140 нм при обработке сигналов частотой до 1 кГц.

Еще одним новым подходом к созданию фотолюминесцентных устройств является применение квантовых точек халькогенидов свинца, выращиваемых на подложках методом МЛЭ [250]. В одной из своих последних работ группа Шпрингхольца [251] описала создание светодиодных структур методом МЛЭ с активными квантовыми точками теллурида свинца, внедренными в собственную область *p-i-n*-перехода CdTe/CdZnTe на подложке GaAs(100). Для данных устройств на основе эпитаксиальных квантовых точек PbTe наблюдалась электролюминесценция в средней ИК-области (2-3 мкм) при комнатной температуре.

Положительные свойства наноразмерных халькогенидов свинца предопределили активное использование материалов PbX в устройствах нанoeлектроники. В работе [252] был подробно рассмотрен механизм переноса носителей в плотноупакованных массивах коллоидных нанокристаллов халькогенидов свинца в виде тонких пленок. Было установлено, что по мере увеличения связей между кристаллитами система переходит из изоляционного режи-

ма, управляемого кулоновской блокадой, в полупроводниковый режим, где доминирующим механизмом транспорта является прыжковая проводимость. Устройство, использующее особенности баллистического переноса в халькогенидах свинца, было разработано группой Шпрингхольца [253]. Квантование проводимости измерялось для субмикронных мезоструктур, полученных на основе квантовых ям  $\text{PbTe}/\text{Pb}_{0,92}\text{Eu}_{0,08}\text{Te}$  толщиной 12, 25 и 50 нм. Основным итогом явилось экспериментальное наблюдение почти единичной передачи одномерных квантовых мод, несмотря на значительное количество заряженных дефектов в непосредственной близости от туннельного промежутка. Такой результат является следствием параэлектрических свойств  $\text{PbTe}$ , а именно подавления дальнедействующих хвостов кулоновских потенциалов из-за большой диэлектрической постоянной материала. Такое достоинство баллистического переноса делает халькогениды свинца перспективными для устройств наноэлектроники.

Применение нанонитей  $\text{PbX}$  для создания транзисторных структур было рассмотрено в работе [254]. Нанопроволоки  $\text{PbSe}$  диаметром 10 нм формировались методом химического синтеза в растворах в безвоздушной среде. С помощью приложенного электрического поля массивы нанонитей располагались на подложке так, чтобы создать полупроводниковые каналы полевых транзисторов. Схема такого устройства приведена на рис. 65,а и СЭМ-изображения – на рис. 65,б. Обработка нанонитей УФ-озоном приводила к их дырочному легированию в силу чувствительности  $\text{PbX}$  к кислороду. Контролируемое окисление позволяло получать униполярные полевые транзисторы  $p$ -типа. При селективном воздействии на области нанопроволок гидразином, обычно используемым для электронного легирования нанокристаллов, происходило переключение из  $p$ - в  $n$ -тип проводимости (рис. 65,в). Применяя модификацию поверхности для  $p$ - и  $n$ -легированных нанопроволок  $\text{PbSe}$ , авторы [254] изготовили первые инверторы на основе наноструктурированных халькогенидов свинца, что демонстрирует перспективы данных низкоразмерных материалов для интегральных схем наноэлектроники.

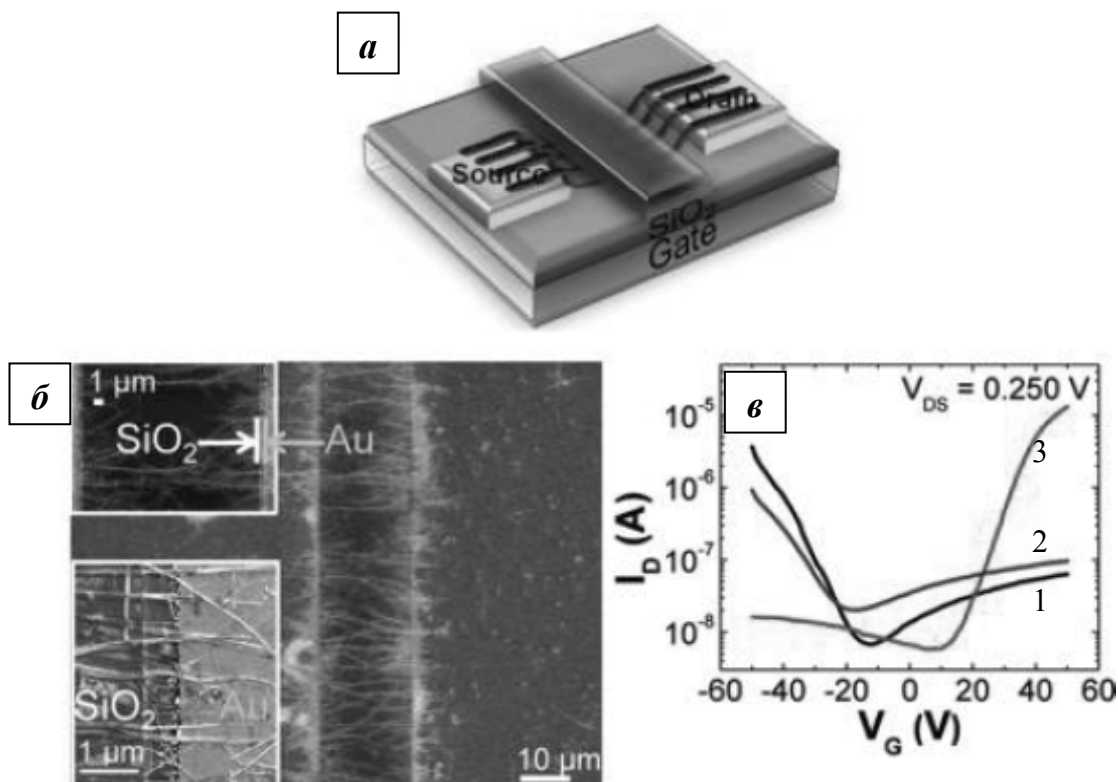
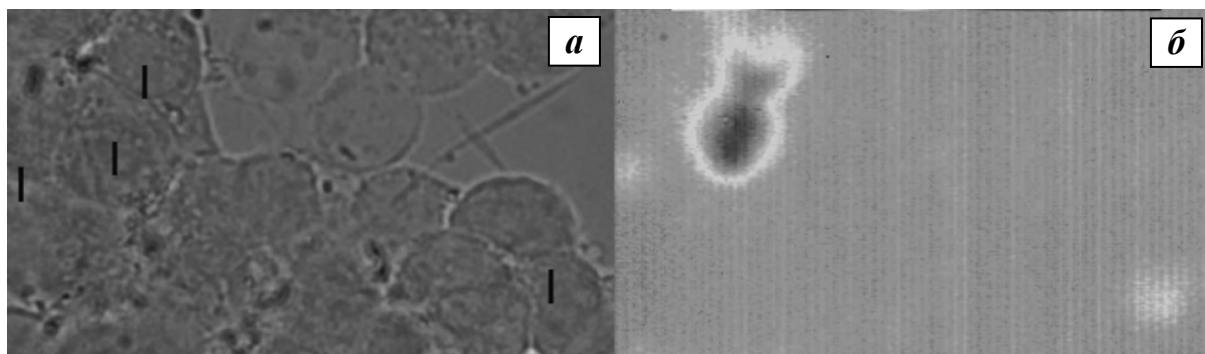


Рис. 65. а – схема транзисторной структуры на основе нанонитей PbSe; б – СЭМ-изображение устройства с верхним блокирующим слоем диоксида кремния, на вставках – изображение с большим увеличением; в – вольт-амперные характеристики (ток сток-напряжение на затворе) после изменения типа проводимости нанонитей (1), обработки гидразином (2), выноса из вакуума (3) [254]

### 2.11.3. Применение в медицине и биологии

В последнее время квантовые точки различных материалов стали все более активно применяться в медицине и биологии в качестве люминесцентных частиц для детектирования и маркировки [255]. Их преимущества для данных приложений включают высокий квантовый выход, подстройку по спектру в видимом и ИК-диапазоне, хорошую фотостабильность, большое отношение площади поверхности к объему и малый размер. Из соображений минимизации токсичности и повышения фотостабильности важным требуемым свойством является инкапсуляция квантовых точек. Применение водных коллоидных растворов для биологических применений *in vitro* и *in vivo* довольно проблематично [256], но лигандные и полимерные оболочки квантовых точек являются достаточно эффективными. Мы уже описывали, что коллоидные методы позволяют синтезировать монодисперсные нанокристаллы халькогенидов свинца в органических оболочках различного

типа. Фотодинамическая терапия с использованием излучения, генерированного наночастицами с прикрепленными фотосенсибилизаторами [257], не требующая внешнего освещения для обработки опухолей, является многообещающим новым подходом к лечению раковых заболеваний. Квантовые точки PbX можно использовать также в качестве маркеров протеинов и биологических тканей [258]. Нанокристаллы халькогенидов свинца имеют в этом отношении преимущества по сравнению с другими материалами, поскольку их люминесценция попадает в оптическое окно биологических тканей, где поглощение минимально. Это позволяет, например, получать изображение опухолей в глубине органов и тканей. Квантовые точки PbX также перспективны для разработки оптических сенсоров ДНК, которые играют важную роль в разработке автоматизированных методов экспресс-анализа [258]. В работе [259] был предложен подход к возможному использованию квантовых точек в водных растворах со специальным покрытием для этих целей. Поверхность наночастиц PbS и PbSe покрывалась тиолом и затем карбоксильными группами, которые позволяли маркировать определенные типы клеток. В качестве пробного примера была успешно продемонстрирована ИК-флуоресценция раковых клеток толстой кишки человека. Биомедицинские задачи флуоресценции, особенно в естественных условиях неинвазивной визуализации, требуют глубокого проникновения света вглубь и из ткани. Глубина проникновения света зависит от свойств поглощения и рассеяния тканей и абсорбции воды. Лучшее проникновение достигается за счет света с ближней инфракрасной длиной волны от 700 до 1400 нм. Учитывая коммерческую доступность высококачественных квантовых точек халькогенидов свинца в органических растворителях, существует значительная мотивация к разработке удобной процедуры для переноса их в водные растворы вместо попыток их синтеза прямо в воде. Такой процесс может быть проще и удобнее. Флуоресцентное изображение (рис. 66) ясно показывает локализованные внутриклеточные области с ИК-излучением [259]. Это первое изображение клеток, маркированных квантовыми точками PbX, полученное на длине волны выше 1000 нм. Изображение показывает, что квантовые точки в оболочке лиганд тиола могут накапливаться без агрегации в клеточной биологической среде.



*Рис. 66. Ближнепольное микроскопическое изображение (а) клеток толстой кишки человека, на котором рисками отмечены места локализации раковых клеток в соответствии с ИК-флуоресцентным изображением на длине волны 1210 нм (б) [259]*

В работе [260] электрохимический иммуноанализ на основе наночастиц PbS использовался для детектирования биомаркера опухолей карциноэмбрионального антигена. В работе [261] был предложен новый биосовместимый гибридный ИК-флуорофор, состоящий из квантовых точек PbSe, инкапсулированных в твердом жирном эфире. В работе [262] исследовалась важная задача по изучению поверхности наночастиц, в частности ее стабильность в ходе естественных биологических реакций.

В заключение авторы книги хотели бы указать на удачный образец использования квантовых точек PbX в учебном процессе на примере спецпрактикума [263]. Предлагаемые преподавателями МГУ им. М. В. Ломоносова лабораторные работы позволяют студентам не только освоить классические методы синтеза, обработки и исследования веществ, но и познакомиться с новыми подходами к получению коллоидных наноструктурированных халькогенидов свинца.

## **Глава 3. Электрохимические и плазменные методы наноструктурирования халькогенидов свинца**

### ***3.1. Формирование наноструктурированных пористых слоев халькогенидов свинца методом анодной электрохимической обработки***

Формирование пористых халькогенидов свинца представляет важную задачу для технологии полупроводникового материаловедения, что связано с двумя новыми перспективными направлениями использования материалов PbX. Во-первых, теоретически обосновано [264], что применение пористых сред дает положительный эффект в термоэлектрических системах нового поколения. Физическая основа этого связана с возможностью уменьшения коэффициента теплопроводности материала при порообразовании. Во-вторых, при большой величине пористости  $P$  (отношение объема пор к общему объему материала) и наличии развитой системы мелких пор появляется возможность создания ансамблей связанных нанокристаллов PbX с определенными геометрическими размерами. Варьируя величину пористости, размеры пор и нанокристаллов, можно эффективно управлять шириной запрещенной зоны, коэффициентами преломления и отражения, электрическими параметрами в широком диапазоне значений.

К настоящему моменту предложено несколько подходов к синтезу пористых халькогенидов свинца. Первый подход [264] основан на горячем прессовании (923 К, 35 МПа) смеси мелких кристаллитов PbTe и KCl, после чего проводится операция обработки полученного композиционного материала в воде. В результате растворения хлорида кальция образуется система связанных кристаллов теллурида свинца с пористостью до 40%. Размеры кристаллитов PbTe в этом методе достаточно велики и составляют 400–800 мкм. Второй подход связан с процессами создания сквозных пор в процессе роста пленок халькогенидов свинца в рамках различных методик и в процессе обработки нанокристаллов PbX. В работе [265] процессы порообразования сопровождали электрохимический синтез PbTe на золотой подложке. В



статьях Саркара [266] и Жу [267] пористая нерегулярная сеть из нанокристаллов PbSe формировалась при химическом осаждении с дополнительной обработкой пленок в КОН и при импульсном соноэлектрохимическом синтезе соответственно. Мартин [268] наблюдал наличие пор в теллуриде свинца после плазменной обработки нанокристаллов, полученных предварительно из жидкого раствора. В работе [269] поры сопровождали процесс формирования материала PbTe(V). Недостатком всех рассмотренных приемов является невозможность управления величиной пористости в широких пределах, сложность контролируемой вариации получаемой структуры, отсутствие механизмов изменения морфологии пор и т. д. Порообразование в данных методах является, скорее, побочным отрицательным явлением, чем надежным инструментом создания упорядоченной пористой структуры.

Наиболее универсальным методом формирования пористых материалов в рамках концепции «*top-down*» является анодная электрохимическая обработка (анодное травление). Данный подход заключается в создании пористых объектов, когда при высокой пористости размеры оставшихся после вытравливания элементов кристаллической матрицы могут быть уменьшены до пределов квантово-размерных эффектов. К преимуществам данной методики получения наноструктур следует отнести простоту и контролируемость процесса, эффективность и экономичность. Как известно, первым представителем пористых материалов, а вместе с тем и новым видом наноструктурированного материала является пористый кремний [270, 271], получаемый при обработке поверхности Si в электролитических водных растворах плавиковой кислоты HF. Варьируя параметры электрохимического травления, возможно получение пористых слоев толщиной от единиц до сотен микрон с различной морфологией и размерами пор. С появлением возможности трансформации физико-химических и оптических свойств исходного материала с помощью анодного травления весьма интересным и перспективным оказалось расширение области применения этого способа на другие функциональные полупроводниковые материалы, изначально обладающие рядом преимуществ относительно монокристаллического Si. На сегодняшний день существует значительное количество работ, посвященное получению и исследованию свойств

не только однокомпонентных полупроводников (пористых Si и Ge), но и соединений  $A^{IV}B^{IV}$  ( $Si_{1-x}Ge_x$ , SiC) [272, 273],  $A^{III}B^V$  (GaAs, GaP) [274, 275] и др. На момент написания данной книги в литературе, посвященной процессам и механизмам порообразования в полупроводниковых материалах, существует только одна внешняя работа группы Хохлова [276], в которой описывается анодная электрохимическая модификация материалов  $A^{IV}B^{VI}$ . Рассматривался вопрос об изменении оптических свойств PbTe после операции анодного травления, осуществляемого на пластинах монокристаллического PbTe(111). Было обнаружено, что в спектрах отражения в дальней ИК-области и комбинационного рассеяния света в анодированных образцах присутствовали дополнительные моды колебаний, не наблюдавшиеся в оптических спектрах исходного объемного PbTe. На основании полученных результатов авторами была выдвинута гипотеза о формировании слоя пористого PbTe. Несмотря на привлекательность выводов, сделанных в работе [276], вопросы получения пористых халькогенидов свинца и исследования их свойств долгое время оставались открытыми. В Ярославском государственном университете им. П. Г. Демидова в последние годы проводятся систематические исследования формирования пористой структуры пленок и нанопористых многослойных систем халькогенидов свинца методами анодной электрохимической обработки, некоторые результаты которых будут описаны в начальных разделах главы 3.

### ***3.1.1. Методика проведения анодной электрохимической обработки слоев халькогенидов свинца на кремниевых подложках***

Отсутствие качественных плоскопараллельных монокристаллических пластин халькогенидов свинца большой площади, необходимых для классических процедур порообразования [270, 271], предопределило поиск других технологических вариантов проведения операции электрохимического травления изучаемых материалов. Для экспериментальных исследований использовались эпитаксиальные монокристаллические пленки халькогенидов свинца (PbTe, PbSe) толщиной 1,5–5 мкм, выращенные на подложках монокристаллического Si(111) с буферным слоем  $CaF_2$  толщиной 2 нм. Применение эпитаксиальных систем позволяло

проводить обработку в электрохимических ячейках для кремниевых пластин, а туннельно-тонкий слой фторида кальция обеспечивал необходимое токопрохождение через слой диэлектрика.

Пленочные структуры  $\text{PbX}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  выращивались методом МЛЭ (Х. Цог, ЕТН, Цюрих) [277–279]. Контроль кристаллической структуры эпитаксиальных пленок проводился в процессе роста с помощью метода отражательной дифракции электронов высоких энергий. Для очистки кремниевых подложек применялась стандартная процедура жидкостного химического травления Шираки. Процесс роста пленок  $\text{PbX}$  осуществлялся при температуре подложки  $400\text{--}420^\circ\text{C}$  и скорости роста  $\sim 1$  мкм/час. Для решения проблемы большого рассогласования постоянных решеток халькогенидов свинца и кремния применялся успешно зарекомендовавший себя подход использования буферных слоев  $\text{CaF}_2$  [277]. Слои фторида кальция толщиной 2–4 нм выращивались при температуре подложки  $650^\circ\text{C}$  и скорости  $0,1\text{--}0,2$  Å/с. Схематичный вид используемых образцов  $\text{PbX}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  представлен на рис. 67.

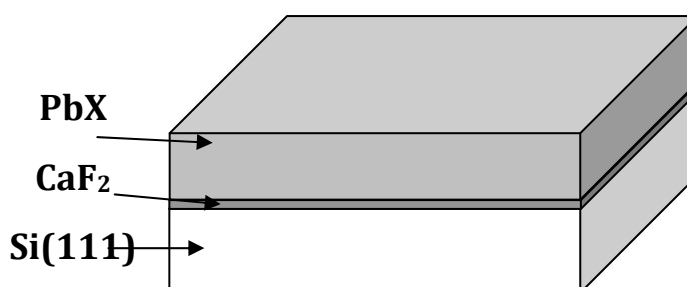


Рис. 67. Схематичный вид исходных эпитаксиальных пленочных структур  $\text{PbX}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$

Особенностью используемых пленочных структур  $\text{PbX}(111)$  являлось присутствие в их объеме пронизывающих дислокаций, появление которых обусловлено рассогласованием постоянной решетки материалов пленок и подложки. Плотность дислокаций в эпитаксиальных слоях определялась методами анизотропного химического травления и из измерений низкотемпературных подвижностей Холла и для используемых толщин пленок, как правило, лежала в интервале  $1 \cdot 10^7\text{--}4 \cdot 10^8$  см<sup>-2</sup>. Другим ключевым свойством пленок халькогенидов свинца на кремнии ориентации (111) являются пересекающиеся нанотеррасы высотой 1,5–3 нм

со ступенями в трех направлениях с плотностью выступающих углов треугольных нанотеррас  $(1-8) \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ . Такая морфология поверхности соответствует известной модели Цога [277]. Образование террас на поверхности обусловлено процессами пластической релаксации механических напряжений в слоях  $\text{PbX}(111)$ , вызванных значительным несоответствием (до 700%) ТКЛР материалов пленки и подложки. Релаксация осуществляется путем скольжения дислокаций в системе  $\langle 011 \rangle \{001\}$ . Присутствие понижающих дислокаций в пленке вызвано несоответствием постоянных кристаллической решетки материалов (5,43 Å для Si, 6,46 Å для PbTe, 6,12 Å для PbSe). Дислокации скользят вдоль плоскостей  $\{100\}$ , наклоненных на угол  $54,7^\circ$  по отношению к поверхности (111) и пересекающих поверхность вдоль направлений  $\langle 110 \rangle$ . В результате на поверхности формируются треугольные террасы, образованные пересечениями ступеней в направлении  $\langle 110 \rangle$  [277].

Методика создания локальных пористых областей халькогенидов свинца на кремниевых подложках [280], разработанная при участии Э. Ю. Бучина и Е. А. Богоявленской (ЯФ ФТИАН), использует фторопластовую электролитическую ячейку вертикального типа (рис. 68). Исходные пластины со структурами  $\text{PbTe}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  и  $\text{PbSe}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  при помощи скрайбирования разрезались на элементы площадью до  $2 \times 2 \text{ см}^2$ . Для очистки от поверхностных загрязнений каждый из образцов промывался в изопропиловом спирте в течение 1 мин и сушился под вертикальным ламинарным потоком непосредственно перед размещением в ячейке. Подготовленный образец помещался на алюминиевый анод-подложкодержатель с обеспечением плотного омичного контакта с обратной стороной кремниевой подложки и закреплялся с помощью кольцевых эластичных уплотнителей, которые закрывали часть поверхности и обеспечивали ее защиту. После заливки травителя к клеммам анода и платинового катода подключался источник питания. Электрохимическая анодная обработка проводилась при протекании тока  $I_0$ . В результате на контактирующей с электролитом поверхности пленок PbX происходило формирование локальной цветной пористой области с заданной площадью (рис. 69). Цвет этой области изменялся в зависимости от условий обработки от голубого до черного.

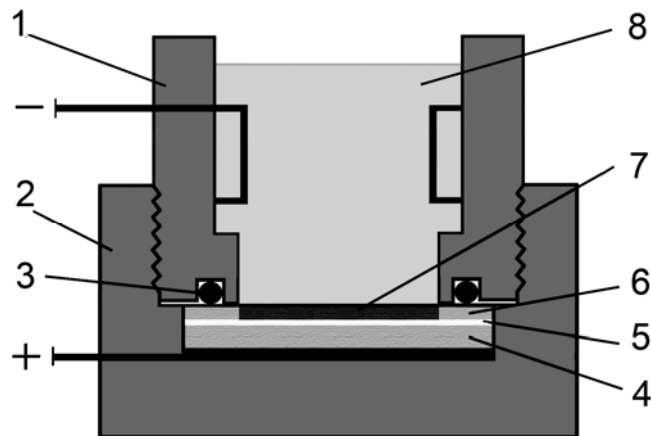


Рис. 68. Принципиальный вид электролитической ячейки вертикального типа для проведения операций электрохимической анодной обработки пленочных кристаллических структур  $PbX$  на кремнии:

- 1 – верхняя часть фторопластовой ванны с кольцевым платиновым катодом,  
 2 – нижняя часть ванны с плоским металлическим анодом,  
 3 – кольцо-уплотнитель, 4 – кремниевая подложка, 5 – буферный слой  $CaF_2$ ,  
 6 – слой  $PbX$ , 7 – модифицированная (пористая) область, 8 – электролит

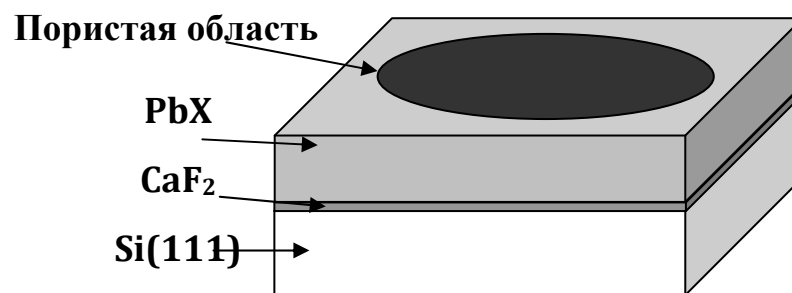


Рис. 69. Схематичный вид структур  $PbX/CaF_2/Si(111)$  с локальной пористой областью, полученной анодной электрохимической обработкой

Основными варьируемыми параметрами процесса анодной обработки, позволяющими контролировать особенности получаемых пористых областей, являлись длительность процесса анодирования  $t_{an}$  и плотность тока анодирования  $j_{an}$ , рассчитываемая по соотношению

$$j_{an} = \frac{I_0}{S_{\Pi}}, \quad (14)$$

где  $S_{\Pi}$  – площадь обрабатываемой поверхности. С учетом того, что в используемой ячейке анодному воздействию подвергается область в форме круга диаметром  $D$ , имеем

$$j_{an} = \frac{4I_0}{\pi D^2}. \quad (15)$$

Ключевым аспектом осуществления электрохимического травления является подбор состава травителя. В качестве растворов для проведения электрохимического анодного травления пленочных образцов  $PbX/CaF_2/Si(111)$  на первом этапе были выбраны три состава: травитель Норра (Norr) [281, 282], модифицированные травители Норра (разбавленные водой и  $NH_4OH$ ) и травитель на основе аммиака  $NH_3$  и сульфата никеля  $NiSO_4$ . Известно, что травитель Норра широко используется для полировки теллурида свинца при высоких  $j_{an}$  ( $\sim 200$   $mA/cm^2$ ). Простое погружение образцов на 10 мин в травители описанных составов не приводило к каким-либо изменениям морфологии поверхности пленок халькогенидов свинца. Это свидетельствует, что все особенности модификации пленок  $PbX$  обусловлены прохождением электрохимических реакций. Проведение комплекса исследований по оптимизации условий электрохимической обработки пленок халькогенидов свинца в различных электролитах показало [283], что наиболее эффективным для решения задачи порообразования является чистый травитель Норра, для приготовления 100 мл которого смешиваются 20 г КОН на 45 мл дистиллированной воды, 35 мл глицерина, 20 мл этанола. Модифицированные электролиты Норра уступают чистому электролиту Норра по своей активности, тогда как электролиты на основе насыщенного водного раствора сульфата никеля и аммиака способны только изменять морфологию тонкого приповерхностного слоя пленки халькогенида свинца. Поэтому для формирования пористых слоев халькогенидов свинца в дальнейшем был использован классический электролит Норра при вариации  $t_{an}$  в интервале 5–30 мин и  $j_{an} = 1–10$   $mA/cm^2$ .

### **3.1.2. Морфология пористых пленок и нанопористых многослойных систем $PbX$ на кремнии**

Исследования морфологии наноструктурированных халькогенидов свинца, описанные в главе 3, проводились методами СЭМ высокого разрешения на микроскопе SUPRA 40 Carl Zeiss при содействии В. В. Наумова (ЦКП «Диагностика микро- и наноструктур» ЯрГУ-ЯФ ФТИАН), методами атомно-силовой мик-

роскопии на специализированном исследовательском комплексе NTEGRA Aura NT-MDT в полуконтактном режиме на воздухе в сотрудничестве с М. Н. Герке, С. В. Кутровской (ВлГУ), а также методами АСМ в высоком вакууме на приборе Omicron UHV AFM/STM в кооперации с В. М. Мордвинцевым, В. Л. Левиным (ЯФ ФТИАН).

В ходе исследований установлено, что анодная электрохимическая обработка в электролите Норра приводит к двум параллельным процессам: уменьшению толщины пленки  $PbX$  вследствие процесса электрополировки и к формированию приповерхностных пористых слоев. Важно отметить, что параметры пористой структуры, включая и толщину пористой области, находятся в сильной зависимости от концентрации носителей заряда в исходной пленке, времени процесса, плотности тока анодирования, степени подсветки и т. д. Поэтому далее в качестве примера мы проанализируем только несколько конкретных ситуаций для пленок теллурида и селенида свинца.

### 3.1.2.1. Пористые слои $PbTe$

Рассмотрим особенности формирования пористых слоев на примере пленок теллурида свинца с невысокой концентрацией дырок при 77 К ( $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ), находящихся при комнатной температуре в области смешанной проводимости и обладающих эффективным электронным типом проводимости. На исходной поверхности пленок  $PbTe$  толщиной 2,3 мкм присутствовали типичные для эпитаксиальных пленок халькогенидов свинца кристаллографической ориентации (111) на кремниевых подложках ямки выхода пронизывающих дислокаций. На рис. 70 приведено АСМ-изображение поверхности пленки  $PbTe$  в исходном состоянии с ямками выхода дислокаций глубиной  $\sim 10$  нм и с плотностью  $(6-7) \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ . После проведения анодной обработки ( $j_{an} = 2-4 \text{ мА/см}^2$ ,  $t_{an} = 10-20$  мин) толщина теллурида свинца уменьшилась до 500–1200 нм, а поверхность пленок  $PbTe$  приобрела модифицированную морфологию, характеризующуюся присутствием нанодоменов с латеральными размерами 40–300 нм и поверхностной плотностью  $\sim 1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  (рис. 71). На поверхности практически каждого домена наблюдались выходы наклонных пор (рис. 72).

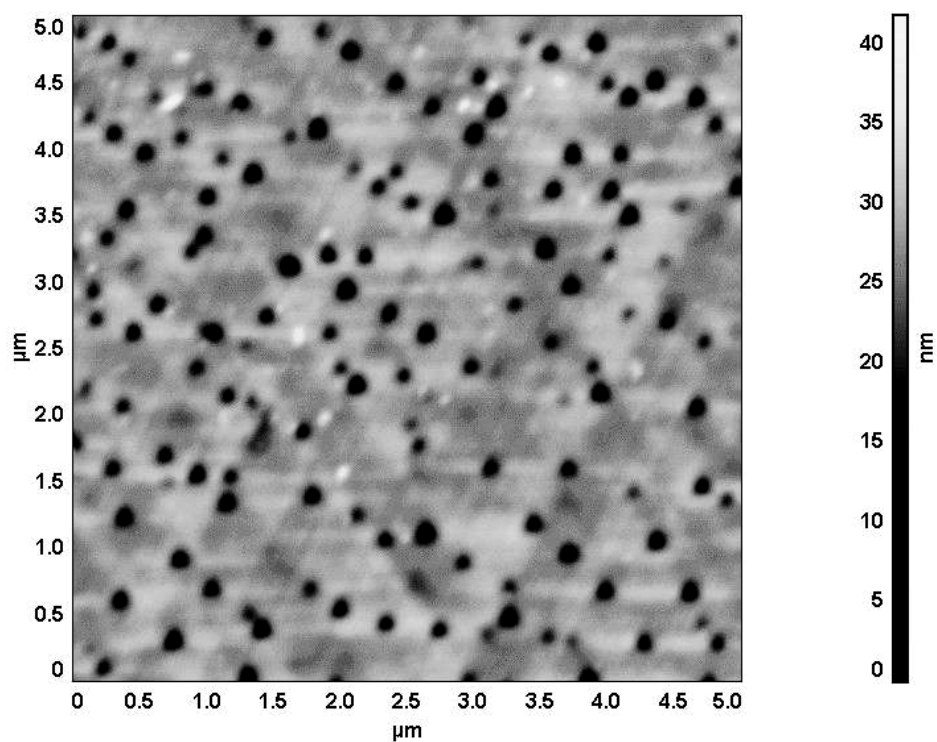


Рис. 70. АСМ-топография типичного участка исходной поверхности эпитаксиальной пленки  $PbTe$

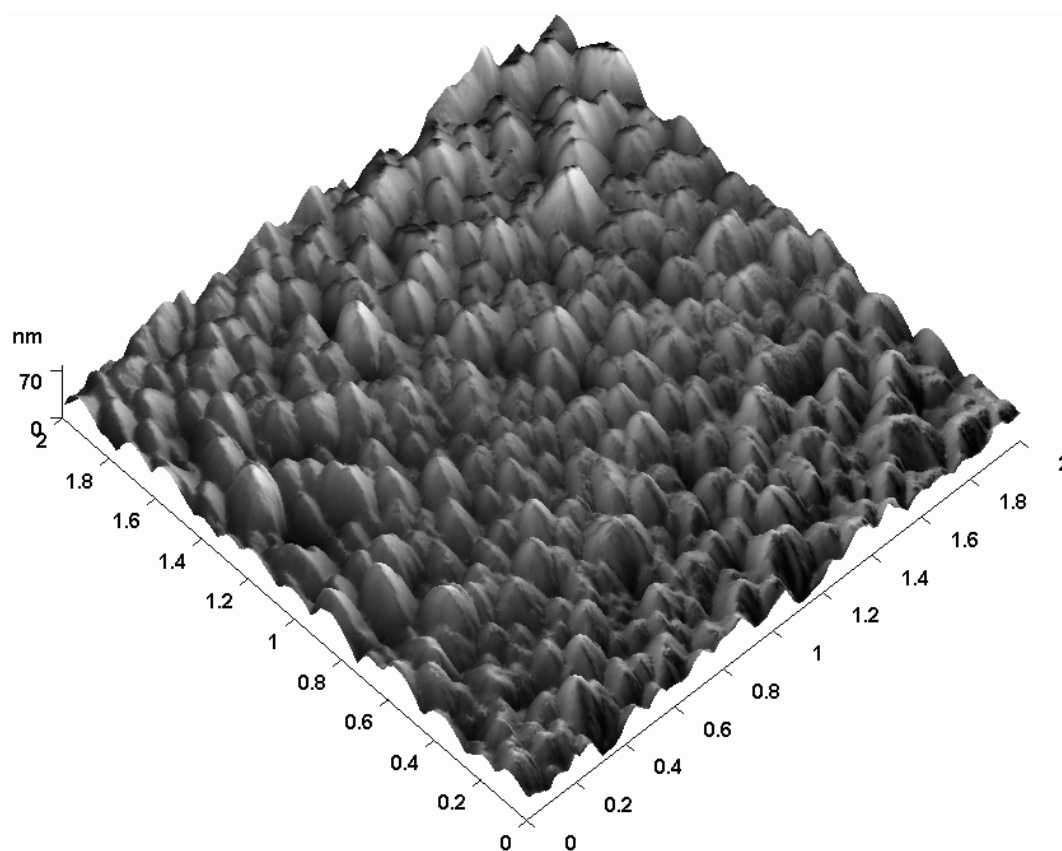


Рис. 71. Трехмерное АСМ-изображение поверхности пористого слоя  $PbTe/CaF_2/Si(111)$  ( $j_{an} = 2 \text{ мА/см}^2$  и  $t_{an} = 10 \text{ мин}$ )



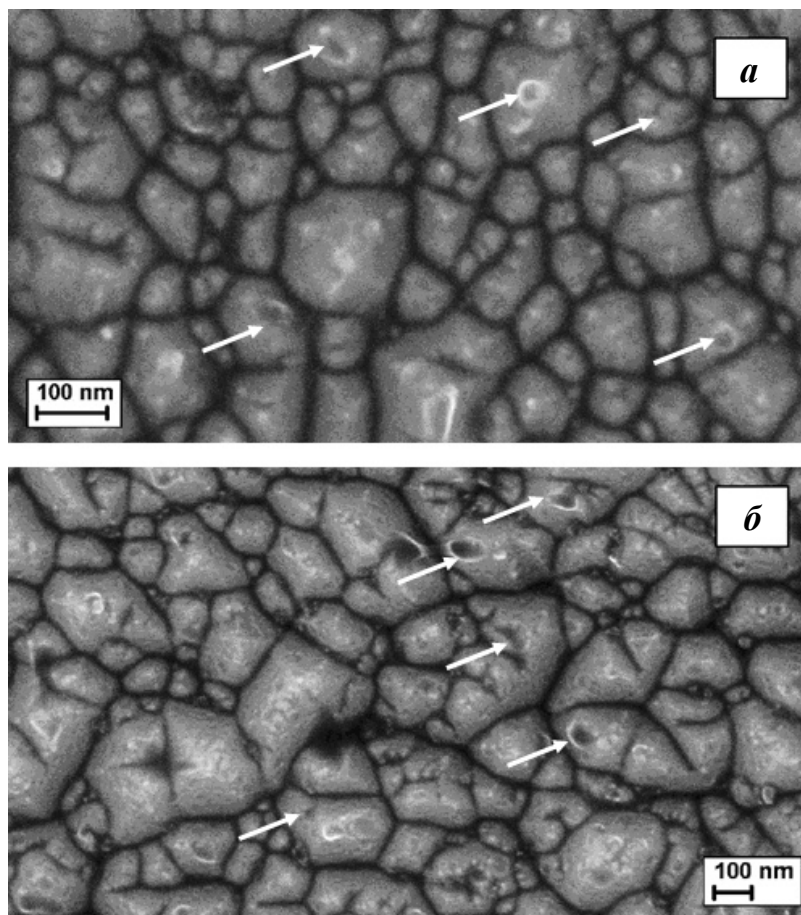


Рис. 72. СЭМ-изображение поверхности пористого слоя  $PbTe/CaF_2/Si(111)$  для режима  $j_{an} = 4 \text{ мА/см}^2$ ,  $t_{an} = 10 \text{ мин}$  (а) и  $j_{an} = 4 \text{ мА/см}^2$ ,  $t_{an} = 18 \text{ мин}$  (б)

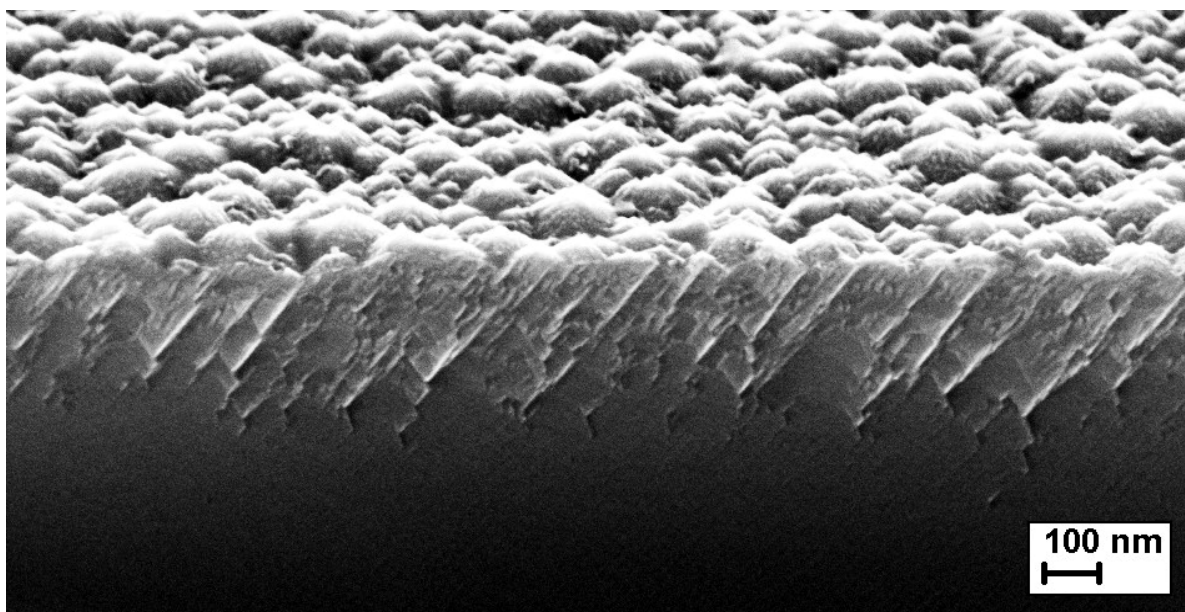
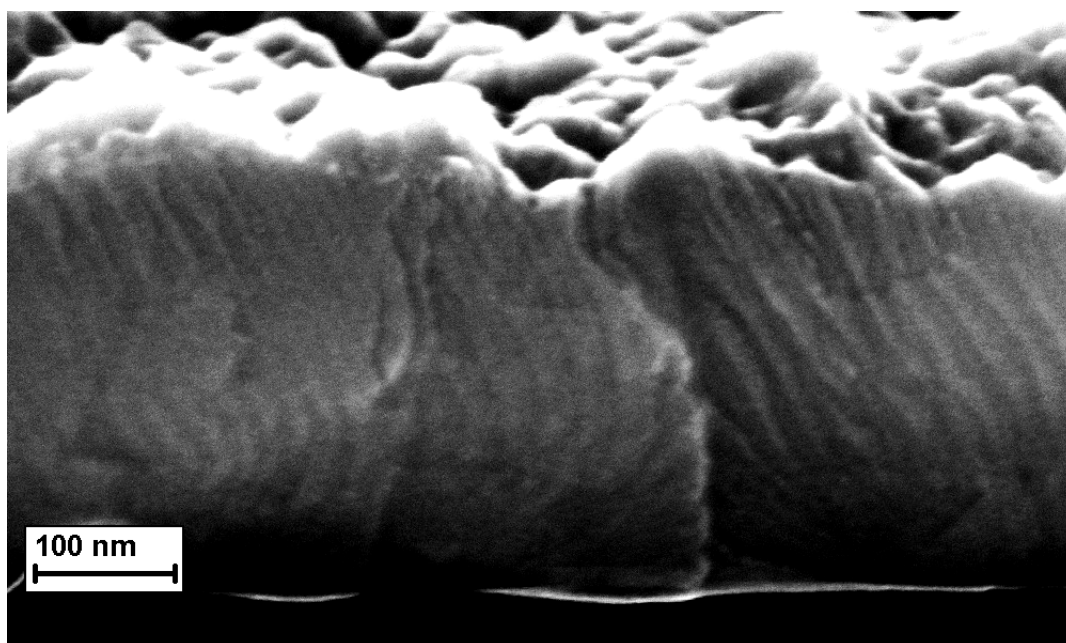


Рис. 73. СЭМ-изображение кросс-секции многослойной пористой структуры с пористым приповерхностным слоем  $PbTe/CaF_2/Si(111)$  (режим получения  $j_{an} = 4 \text{ мА/см}^2$ ,  $t_{an} = 10 \text{ мин}$ ), наклон образца при съемке  $70^\circ$

На сколах структуры  $\text{PbTe}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  после анодного травления, выполненных по направлению  $[110]$ , наблюдались цилиндрические поры с диаметром 7–26 нм, ориентированные под углом  $\sim 35^\circ$  к поверхности (рис. 73). Размер пор позволяет идентифицировать их как мезопоры по международной классификации IUPAC [270]. Важной особенностью пористой структуры явилось распространение мезопор на глубину 150–180 нм, практически не зависящую от длительности обработки в рамках данных режимов. Уменьшение толщины пленки дало возможность выработать технологические условия, позволяющие формировать полностью мезопористые слои  $\text{PbTe}$  с толщиной 200–250 нм на кремнии (рис. 74) [284].



*Рис. 74. СЭМ-изображение кросс-секции пористого слоя многослойной структуры  $\text{PbTe}/\text{PbSe}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  ( $j_{\text{ан}} = 4 \text{ мА/см}^2$ ,  $t_{\text{ан}} = 18 \text{ мин}$ ), наклон образца при съемке  $70^\circ$ . Толщина  $\text{PbSe}$  50 нм. Темная область в нижней части снимка – кремниевая подложка*

Для анализа причин появления пористой морфологии необходимо учитывать характерную особенность эпитаксиальных слоев халькогенидов свинца на  $\text{Si}(111)$ , заключающуюся в наличии пронизывающих дислокаций с плотностью  $1 \cdot 10^7 - 4 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$  и террасированной морфологии поверхности [280]. Данные неоднородности структуры могут вызывать процесс фрагментации эпитаксиальных пленок на нанодомены в процессе анодного

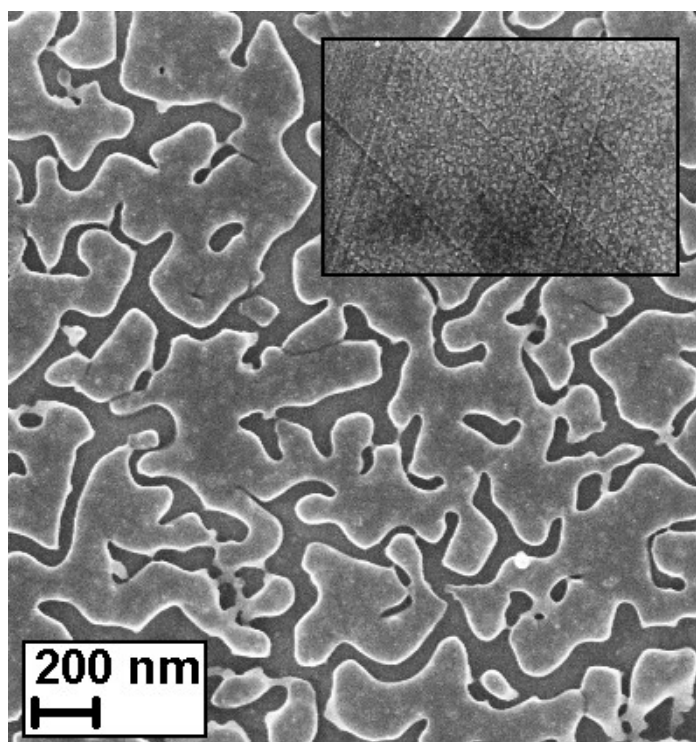
травления. В то же время не исключена и роль релаксации механических напряжений в пленке при анодной электрохимической обработке. Пронизывающие дислокации распространяются в пленке PbTe(111) под углом  $36^\circ$  (угол между направлениями [111] и [101]) [277], близким к углу распространения наблюдаемых мезопор, однако проведенные оценки показывают, что поры имеют плотность на несколько порядков выше, чем дислокации, и поэтому не связаны с последними. Как правило, в полупроводниках ориентации (111) предпочтительное распространение пор соответствует одному из двух наборов эквивалентных направлений:  $\langle 113 \rangle$  или  $\langle 100 \rangle$  [285]. В первом случае угол пор к нормали должен составлять  $29^\circ$ , а во втором –  $35^\circ$ , что позволяет сделать вывод об определяющей роли кристаллографических направлений  $\langle 100 \rangle$  в процессе формирования мезопор в слоях PbTe на Si(111).

### 3.1.2.2. Пористые слои PbSe

Процессы анодной электрохимической обработки пленок PbSe сопровождались более высокими скоростями удаления поверхностного слоя по сравнению с теллуридом свинца. Экспериментальные измерения толщин показали, что удаление материала линейно зависит от плотности тока анодирования и от времени. Для пленочных образцов PbSe при  $j_{\text{ан}} = 2 \text{ мА/см}^2$  и  $t_{\text{ан}} = 10 \text{ мин}$  удаляется слой толщиной  $\sim 750 \text{ нм}$ , а для образцов с  $j_{\text{ан}} = 4 \text{ мА/см}^2$  и  $t_{\text{ан}} = 10 \text{ мин}$  – толщиной  $\sim 1500 \text{ нм}$ . Полученные результаты, во-первых, находятся в соответствии с данными работы [286], где впервые сообщалось, что для электрополировки селенида свинца необходимы значительно меньшие плотности тока, чем для теллурида. Во-вторых, для PbSe в соперничестве процессов удаления слоя и порообразования преобладающим становится первый фактор, что вносит свои коррективы в особенности формирования пористого слоя.

Для формирования пористых слоев PbSe использовались исходные пленочные эпитаксиальные структуры, находящиеся при комнатной температуре в области смешанной проводимости, с морфологией двух типов. В первом случае поверхность пленок была ровной и имела классический террасированный вид. На вставке на рис. 75 приведено СЭМ-изображение поверхности

такой пленочной структуры  $\text{PbSe}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ . Модификация поверхности для данных образцов  $\text{PbSe}$  после анодной электрохимической обработки заключалась в формировании приповерхностной несплошной пленки. Установлено, что поверхностный модифицированный слой имеет толщину до 90–100 нм, притом что нижележащий слой  $\text{PbSe}$  остается немодифицированным. Типичное СЭМ-изображение поверхности пленок  $\text{PbSe}$  показано на рис. 75. Хорошо видно, что поверхностная пленка представляет собой систему сформированных в ходе электрохимического травления агломерированных сегментов  $\text{PbSe}$  с латеральными размерами 80–400 нм. Толщина данной пленки практически неизменна по площади образца, что может быть объяснено однородностью электрохимических процессов по всей поверхности.



*Рис. 75. СЭМ-изображение поверхности эпитаксиальной пленки  $\text{PbSe}$  после анодного травления ( $j_{\text{ан}} = 2 \text{ мА/см}^2$ ,  $t_{\text{ан}} = 10 \text{ мин}$ ). На вставке в том же масштабе показана исходная нанотеррасированная поверхность*

Возможным практическим применением данного эффекта может быть изготовление изолированных островков  $\text{PbSe}$  непосредственно на подложке  $\text{Si}$ . Для этого необходимо применить анодную обработку с высокими  $j_{\text{ан}}$  и  $t_{\text{ан}}$ , чтобы полностью удалить нижележащий немодифицированный слой  $\text{PbSe}$  многослой-

ной структуры и оставить несплошную пленку непосредственно на кремниевой подложке. Этот подход оказался эффективным, в результате чего стало возможным изготовление подобных структур для исходных пленок с относительно небольшой первоначальной толщиной (2 мкм) при длительном травлении (18–20 мин). СЭМ-изображение поверхности островковой пленки PbSe на Si приведено на рис. 76,*а*, АСМ-данные – на рис. 76,*б*, 76,*в*. Микроскопические исследования кросс-секций позволили подтвердить, что в данном случае имеет место формирование агломерированных островков селенида свинца непосредственно на кремниевой подложке.

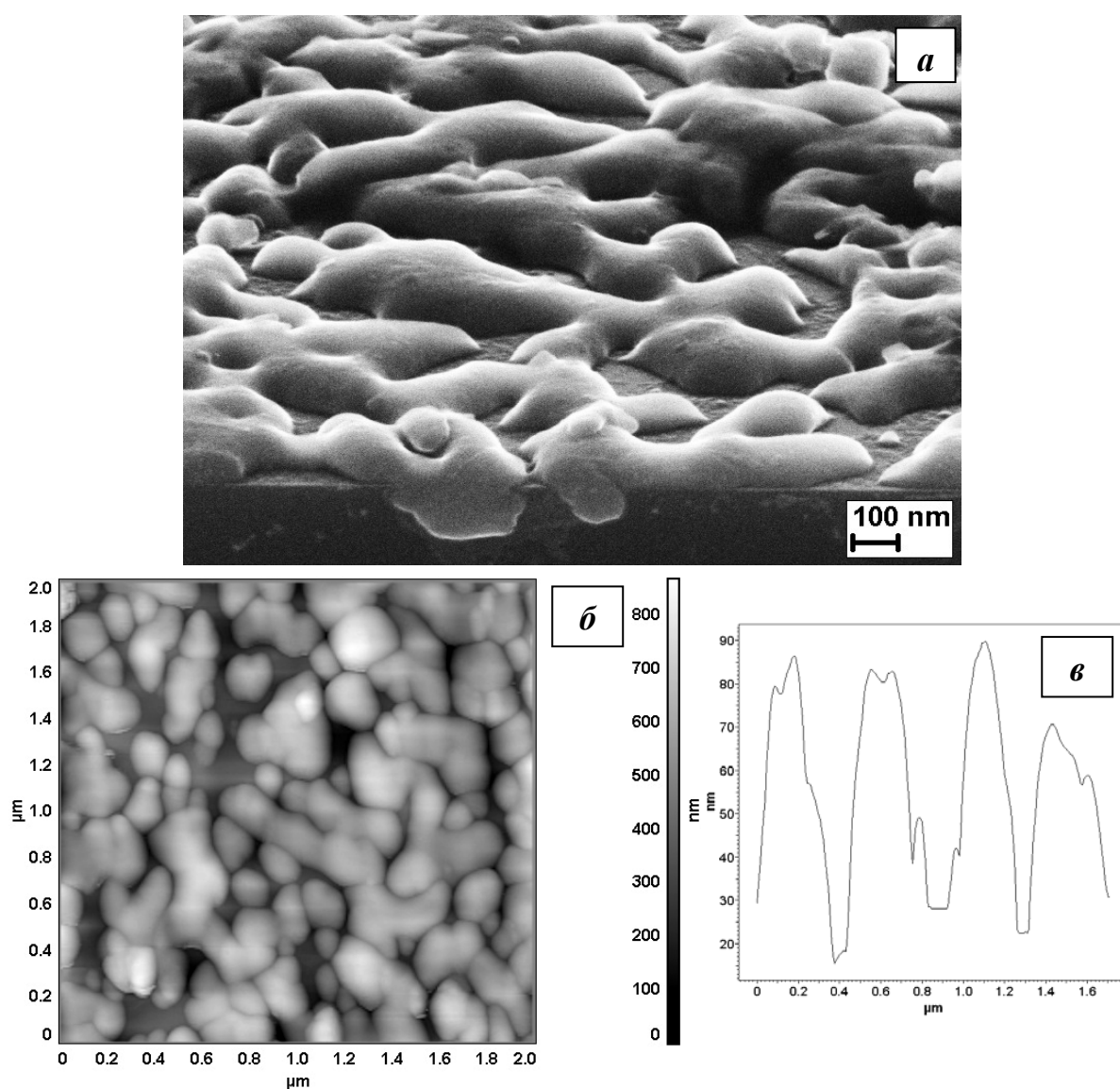


Рис. 76. СЭМ-изображение кросс-секции (*а*) (наклон при съемке 70°), АСМ-топография (*б*) и АСМ-профилограмма (*в*) островковой пленки PbSe на Si

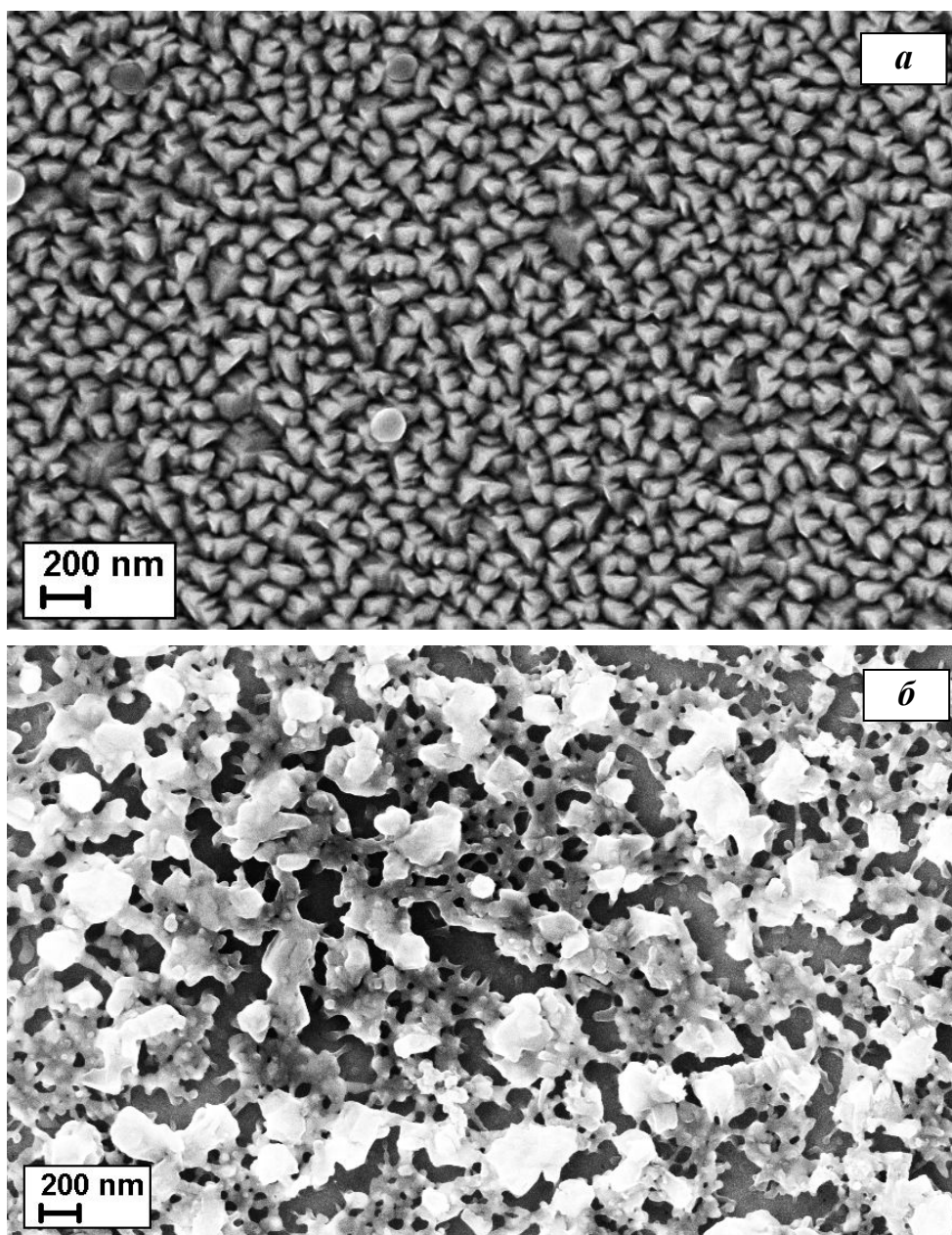


Рис. 77. СЭМ-изображение поверхности пленки PbSe в исходном состоянии (а) и после анодной обработки (б) ( $j_{an} = 4 \text{ мА/см}^2$ ,  $t_{an} = 10 \text{ мин}$ )

Вторая группа пленочных образцов PbSe обладала принципиально другой морфологией поверхности в исходном состоянии, показанной на рис. 77,а. Поверхность пленки PbSe является развитой, четко разделенной на гранулы практически одинаковой треугольной формы, латеральные размеры которых находятся в интервале 100–300 нм. Поверхность после анодного травления показана на рис. 77,б и характеризуется наличием сложного пористого слоя.



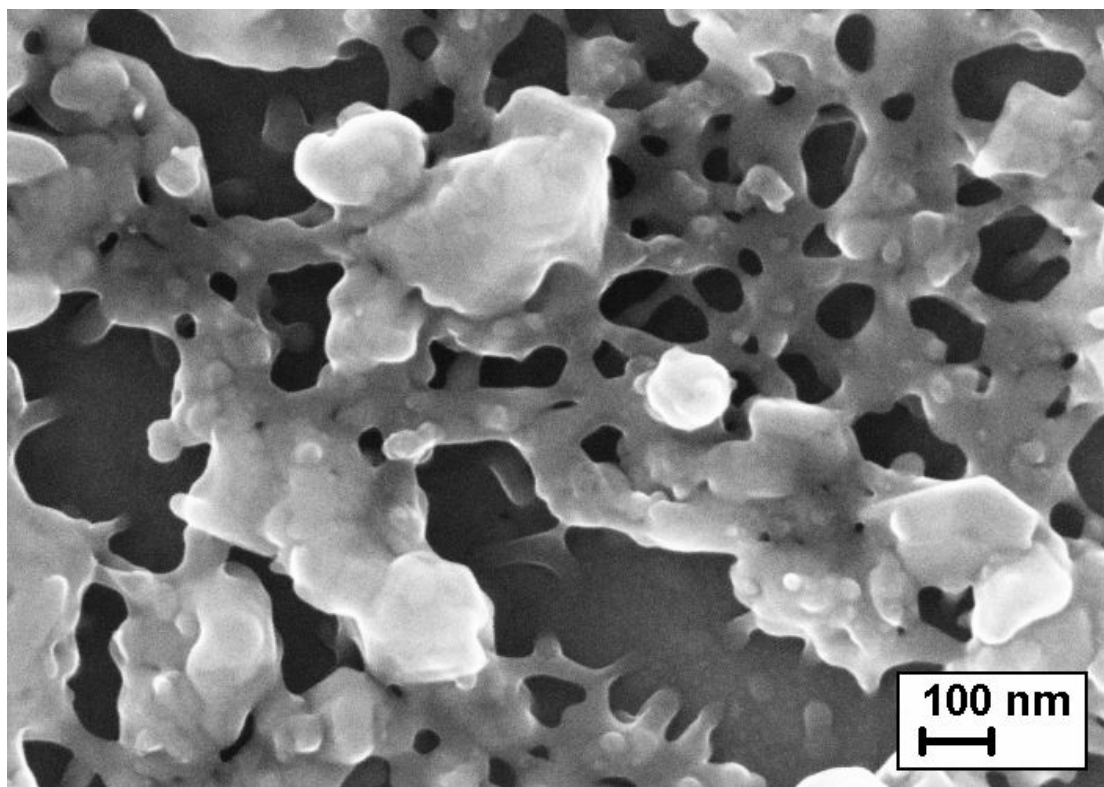


Рис. 78. СЭМ-изображение поверхности иерархического пористого слоя PbSe ( $j_{an} = 8 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t_{an} = 10 \text{ мин}$ )

Как видно из представленных микроскопических данных, для пленок с первоначальной гранулированной морфологией поверхности имеет место существенно иная модификация приповерхностного слоя толщиной  $\sim 150\text{--}200 \text{ нм}$  [287]. Пористая картина может быть описана как иерархическая пористая сеть с большими открытыми макропорами ( $100\text{--}250 \text{ нм}$ ), на стенках которых имеется система меньших макропор ( $50\text{--}75 \text{ нм}$ ) и мезопор ( $15\text{--}20 \text{ нм}$ ) (рис. 78). С другой стороны, такая морфология может быть представлена как агломерат PbSe кластерных наноструктур размером  $30\text{--}50 \text{ нм}$ , а также их крупных скоплений размером  $200\text{--}350 \text{ нм}$ , связанных мостиками толщиной  $20\text{--}40 \text{ нм}$ . Дополнительные исследования методами рентгеновской дифрактометрии выявили, что после анодного травления данные слои PbSe не показывают изменения кристаллографической ориентации (111) по сравнению с исходными монокристаллическими пленками и не проявляют какой-либо экспериментально заметной аморфизации или появления новых фаз. Наиболее вероятной причиной такой сложной пористой морфологии в данном случае служит неоднородность электрического поля при анодной обработке пленок с

сильноразвитым исходным микрорельефом. В этом случае при используемых низких плотностях тока поверхность предпочтительно травится на дефектах и неоднородностях структуры и границы элементов исходного рельефа служат центрами нуклеации пор образующейся наносистемы.

### **3.1.3. Структурные и физические параметры наноструктурированных пористых слоев халькогенидов свинца**

#### **3.1.3.1. Величина пористости и геометрические параметры пор**

Важнейшим параметром пористых систем является величина пористости  $P$ , определяемая как отношение общего объема пор к полному объему материала. Первостепенной задачей комплекса исследований наноструктурированных пористых слоев халькогенидов свинца явилось изучение влияния условий анодирования на величину пористости пленок теллурида и селенида свинца, определяемой методом полного внешнего отражения рентгеновских лучей. Данные эксперименты проводились в сотрудничестве с А. П. Петраковым, С. В. Шиловым (СыктГУ). Поскольку метод имеет малое распространение, опишем его подробно.

Рентгеновская рефлектометрия представляет собой метод исследования приповерхностных слоев, основанный на измерении отражательной способности рентгеновского излучения в угловой области полного внешнего отражения (ПВО). Явление ПВО рентгеновских лучей основано на том, что при определенных условиях показатель преломления  $n < 1$ . Показатель преломления находится по формуле

$$n = \frac{\cos \theta_0}{\cos \theta} = 1 - \delta, \quad (16)$$

где  $\theta_0$ ,  $\theta$  – углы падающего и преломленного лучей соответственно,  $\delta$  – единичный декремент показателя преломления. Из ф. (16) следует, что в пределах некоторого интервала углов рентгеновские лучи будут отражаться по законам геометрической оптики. Максимальный угол наблюдения данного явления определяется с



учетом того, что  $\delta \approx 10^{-6}$ , а  $\theta_0$  – малый угол, который находится из выражения

$$\delta = 1 - \cos \theta_0 = 2 \sin^2 \left( \frac{\theta_0}{2} \right) \approx \frac{\theta_0^2}{2}. \quad (17)$$

Таким образом, максимальный угол падения первичного пучка, при котором еще возможно ПВО:

$$\theta_0 = 2\sqrt{\delta}. \quad (18)$$

Этот угол называется критическим, обозначается  $\theta_c$  и связан с плотностью образца  $\rho$  через единичный декремент показателя преломления:

$$\delta = \frac{e^2 N}{2\pi m c^2} \frac{Z \rho \lambda^2}{A}, \quad (19)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $m$  – масса электрона,  $c$  – скорость света,  $\lambda$  – длина волны излучения,  $N$  – число Авогадро,  $Z$  – атомный номер,  $A$  – атомный вес.

На рис. 79 представлена схема используемого рентгеновского рефлектометра высокого разрешения [288]. Источником излучения служила рентгеновская трубка БСВ-27 с медным анодом. Измерения проводились на излучении  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), выделяемом из общего спектра трубки щелевым кремниевым монохроматором с трехкратным симметричным отражением (111) и вертикальной щелью шириной 0,1 мм, установленной после монохроматора. Из монохроматора рентгеновское излучение падало на образец, наклон которого настраивался так, чтобы нормаль к поверхности лежала в плоскости рисунка (в предположении, что отражающие плоскости монохроматора ориентированы подобным образом). Излучение после рефлектометрического отражения от образца регистрировалось детектором, в качестве которого использовался сцинтилляционный детектор БДС-6. Перед детектором устанавливалась вертикальная щель шириной 0,1 мм. В нулевом положении исследуемый образец делил первичный пу-

чок пополам, что облегчало точное определение начала отсчета. Использовалась схема сканирования  $\theta$ - $2\theta$  в шаговом режиме. Сканирование проводилось в угловом интервале поворота образца от 0 до 25 угл. мин с шагом  $0,05 \pm 0,005$  угл. мин. Прибор, показанный на рис. 79, является двухосевым. Первая ось предназначена для настройки монокристаллического монохроматора, а вторая – для поворота образца в заданном интервале углов  $\theta$ .

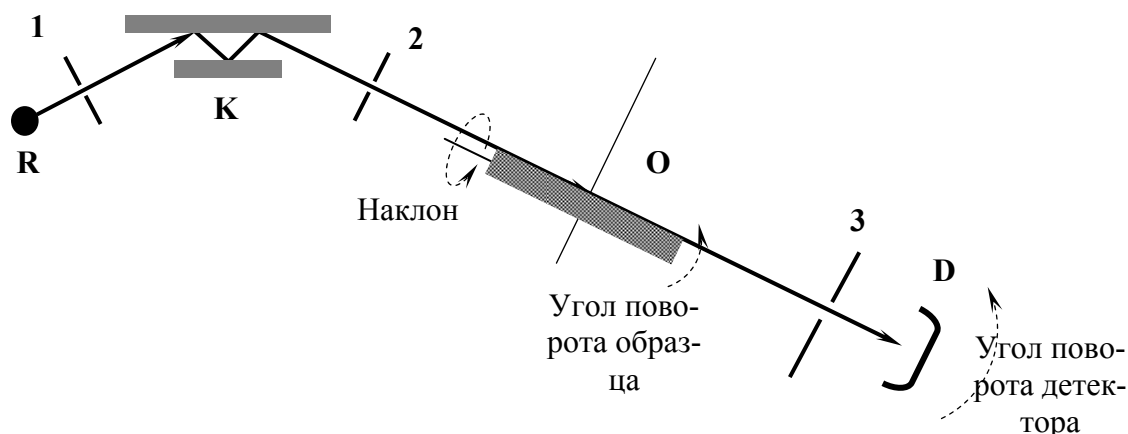


Рис. 79. Схема рефлектметра высокого разрешения:  
*R* – рентгеновская трубка, 1 – ограничивающая пучок щель,  
 2 и 3 – вертикальные щели шириной 0,1 мм,  
*K* – монокристалл Si с целевым каналом, *O* – образец,  
*D* – детектор; стрелкой показан ход рентгеновских лучей [288]

Из проведенных измерений получались данные для построения функциональной зависимости коэффициента отражения от угла поворота образца  $R = f(\theta)$ , характеризующей ПВО в конкретном случае. Главной причиной, вызывающей изменение формы кривой  $R=f(\theta)$ , является микрогеометрия поверхности и наличие неоднородностей в приповерхностной области образца. Опыт показывает, что качество поверхности пленок, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии, позволяет пренебречь влиянием микрорельефа по сравнению с пористостью, появляющейся при электрохимическом травлении пленок. Появление пор приводит к снижению отражательной способности поверхности ( $R < 1$ ), уменьшению крутизны большеугловой границы, увеличению ее протяженности и смещению критического угла ( $\theta_c$ ) ПВО в сторону малых углов. Поры в приповерхностной области являются существенным фактором, определяющим форму кривой ПВО и

величину  $\theta_c$ . Поэтому форма кривой  $R = f(\theta)$  и величина  $\theta_c$  являются определенными источниками информации о пористости образца.

Для контроля пористости были выбраны структуры PbTe/CaF<sub>2</sub>/Si(111) и PbSe/CaF<sub>2</sub>/Si(111), режимы обработки которых приведены в табл. 5.

Таблица 5

***Величина пористости слоев PbX в зависимости от режимов анодной электрохимической обработки***

№	Пленка	$j_{\text{ан}}, \text{мА/см}^2$	$t_{\text{ан}}, \text{мин}$	Пористость $P, \%$
1	PbTe	2	10	41
2	PbTe	2	20	52
3	PbTe	4	10	45
4	PbTe	4	18	68
5	PbSe	4	20	62
6	PbTe	6	10	50
7	PbTe	8	10	10

На рис. 80 приведены типичные экспериментальные интегральные кривые рентгеновской рефлектометрии для образца PbTe/CaF<sub>2</sub>/Si(111) (на примере образца 6 в табл. 5) в исходном состоянии и после обработки в электролите Норра. Увеличение интенсивности с углом поворота образца обусловлено увеличением области освещения рентгеновским пучком части поверхности образца. В области критического угла интенсивность резко падает. Критический угол ПВО, определенный по угловому положению точки с интенсивностью равной половине высоты в области уменьшения ПВО, для исходного и обработанного образцов составил  $\theta_{\text{сна}} = 21,26$  и  $\theta_{\text{са}} = 14,98$  угл. мин соответственно.

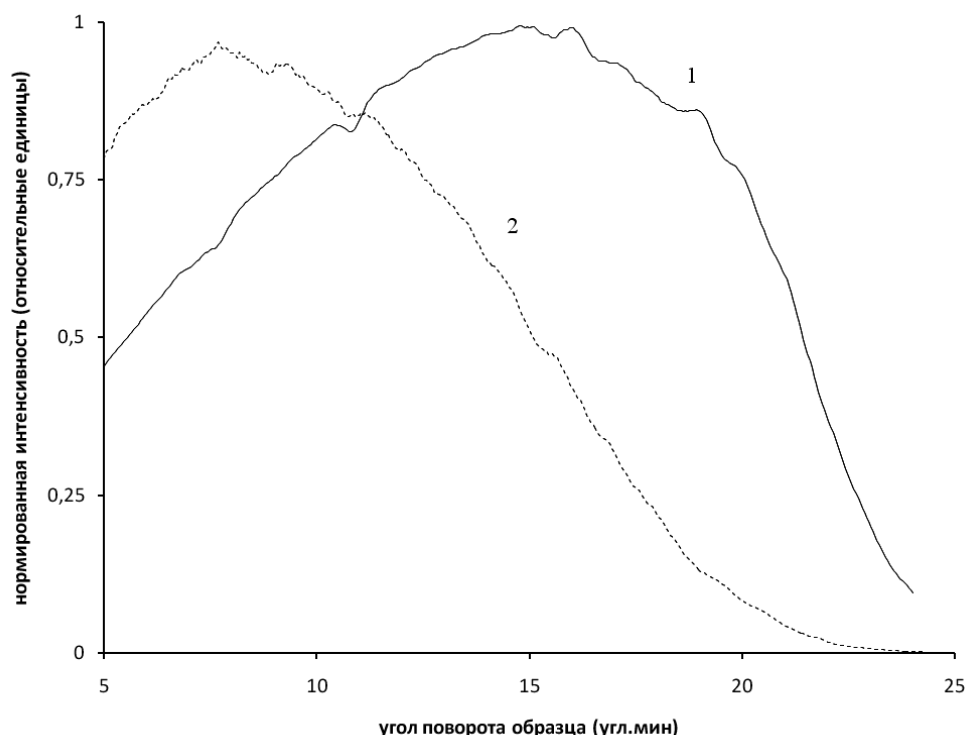


Рис. 80. Типичные интегральные кривые рентгеновской рефлектометрии образцов  $PbTe/CaF_2/Si(111)$  до (кривая 1) и после (кривая 2) анодного электрохимического травления

Приведенные кривые нормированы путем принятия максимальной интенсивности в области ПВО за единицу. Критический угол исходного образца немного меньше вычисленного теоретически по поляризуемости пленки  $\theta_{ct} = |\chi_0|^{1/2} = 21,83$  угл. мин. Это, очевидно, объясняется неровностью поверхности образца, фиксируемой методами микроскопии (раздел 3.1.2). Значительное уменьшение  $\theta_c$  после анодирования объясняется уменьшением рентгеновской плотности в результате появления пор. Степень пористости образца 6, оцененная по формуле

$$P = 1 - (\theta_{ca}/\theta_{сна})^2, \quad (20)$$

составила 50%. Погрешность метода – 1%, глубина тестирования – 200 нм.

Из приведенных в табл. 5 данных видно, что величина пористости халькогенидов свинца может меняться в широком диапазоне от 10 до 68% в зависимости от условий анодного травления. При этом максимальная пористость образцов соответствует

большим временам анодной обработки. Для времени анодного электрохимического травления в течение 10 мин величина пористости проходит максимум при плотности тока анодирования  $6 \text{ мА/см}^2$ . Локальные анодированные области, полученные при максимальных плотностях тока ( $8 \text{ мА/см}^2$ ), характеризуются невысокими показателями пористости. Из сравнения величины пористости образцов 1–4 видно, что увеличение времени обработки приводит к возрастанию величины пористости. Степень пористости PbSe зависит от технологических режимов примерно так же, как и для PbTe.

Таким образом, результаты свидетельствуют о возможности создания высокопористых материалов PbTe и PbSe с пористостью до 50–68% при анодном травлении в электролите Норра. Установлена сильная зависимость величины пористости пленок халькогенидов свинца от условий анодной электрохимической обработки. Оптимальными для формирования максимальной пористости при прочих равных условиях следует рассматривать режимы, относящиеся к малым плотностям тока и большим временам, поскольку в этих случаях толщина удаленного в ходе анодирования приповерхностного слоя является минимальной.

Для характеристики структурных параметров пористых слоев PbX и определения геометрических размеров пор в объеме наноструктурированных областей были применены методы трехкристальной и двухкристальной рентгеновской дифрактометрии, подробно описанные в работе [288]. Получаемая при этом кривая дифракционного отражения (КДО) записывается путем поворота образца на угол  $\alpha$  от точного брэгговского положения. В основе метода лежит то, что диффузно рассеянные волны концентрируются в малой угловой области вблизи направления выхода дифрагированной волны под углом Брэгга, положение их максимума зависит от типа дефектов, их расположения и ряда других факторов. Проводя сканирование диффузного рассеяния в обратном пространстве вдоль осей  $q_x$  и  $q_z$ , можно получать сечения диффузного максимума. Его ширина определяет характерные размеры дефектов, в данном случае – величины проекций пор на соответствующие оси в пористых полупроводниковых кристаллических пленках PbX. Ось  $q_x$  обратного пространства направлена вдоль поверхности образца, а ось  $q_z$  – вдоль нормали к данной

поверхности. В точке их пересечения находится узел обратной решетки. Распределение интенсивности вокруг узла обратной решетки представляет собой фурье-образ фактора формы рассеивающего объекта. В кинематическом приближении [288, 289] по ширине диффузного пика можно оценить размер пор вдоль поверхности:

$$L_x \approx \lambda / 2 \Delta \theta_x \sin \theta_B, \quad (21)$$

где  $\Delta \theta_x$  – ширина диффузного пика при сканировании вдоль оси  $q_x$ . Средний размер пор по глубине:

$$L_z \approx \lambda / 2 \Delta \theta_z \cos \theta_B, \quad (22)$$

где  $\Delta \theta_z$  – ширина диффузного пика на сечении вдоль  $q_z$ . Получив значения  $L_x$  и  $L_z$ , можно установить форму пор.

В работах [284, 288] приведено описание экспериментальных данных для пленок PbTe, морфология пор которых подробно проанализирована в разделе 3.1.2.1. Результаты рентгеновских исследований с хорошей точностью совпадают с данными электронной микроскопии. В обоих случаях наблюдается одинаковая картина распространения наклонных мезопор на глубину 140–180 нм.

### **3.1.3.2. Модификация элементного состава, электрических и оптических характеристик при формировании нанопористых халькогенидов свинца с низкоразмерными структурами**

Для проведения элементного анализа пористых слоев PbX был применен метод вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Исследования проводились с помощью прибора СА-МЕСА IMS-4f в сотрудничестве с С. Г. Симакиным (ЦКП «Диагностика микро- и наноструктур» ЯрГУ-ЯФ ФТИАН). В основе метода ВИМС лежит локальная бомбардировка поверхности образца первичным пучком ионов с последующей масс-спектрометрией испускаемых вторичных частиц.

Результаты ВИМС-исследований элементного состава пленочных образцов PbX/CaF<sub>2</sub>/Si (111) в исходном состоянии и после процесса электрохимической обработки проанализируем на приме-

ре PbTe с исходной толщиной пленки 4,5 мкм. Особенностью данных образцов являлась высокая концентрация электронов  $n = 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Анодное травление проводилось при  $j_{\text{ан}} = 7,5 \text{ мА/см}^2$  в течение 10 мин. Толщина пленки PbTe после анодной обработки равнялась 2,8 мкм. Глубина исследованных областей составляла 1,2–1,5 мкм. Особое внимание уделялось анализу химических элементов Pb, Te, H, C и K, присутствующих в составе пленки и травителя. Исследования показали, что на поверхности имеет место слой толщиной 150–200 нм, характеризующийся повышенным содержанием углерода [290], что связано с загрязнением поверхности образцов при их хранении на воздухе. Эта область во внимание не принималась и в дальнейшем не анализировалась.

Профиль распределения элементов по глубине исходной гетероэпитаксиальной системы PbTe/CaF<sub>2</sub>/Si(111) приведен на рис. 81,а. В объеме пленки детектировались основные компоненты бинарного соединения (свинец, теллур) и технологические примеси (водород, калий, углерод). Распределение этих примесей по толщине пленки являлось равномерным. Распределение химических элементов в слое PbTe после электрохимического травления продемонстрировано на рис. 81,б. Все указанные ранее химические элементы обнаруживаются и в объеме анодированной пленки. Их распределение по глубине является однородным, но значения интенсивности элементов изменились по сравнению с исходным состоянием. Для визуализации результатов, полученных в ходе ВИМС-исследований, представлены графики, отражающие профили интенсивностей для ионов Pb и Te (рис. 82), до и после операции анодного электрохимического травления. Из рис. 82 видно, что в результате электрохимической обработки интенсивность для ионов Pb увеличивается в среднем в 3 раза, а для ионов Te уменьшается в 6 раз. В результате можно говорить о довольно существенном нарушении стехиометрии пленки PbTe. После анодного травления бинарное соединение оказывается обогащенным свинцом по отношению к халькогену. Следствием этого является сохранение *n*-типа проводимости для пористых слоев, что подтверждается экспериментально. Анализ данных для ионов H, C и K показал, что при анодной электрохимической обработке происходит увеличение величины интенсивности для ионов H (примерно в 2 раза) и C (в 9 раз) и значительное умень-

шение интенсивности для ионов К (в 100 раз). Это свидетельствует о том, что дополнительные водород и углерод входят в объем материала, а калий покидает его при анодном травлении в электролите Норра.

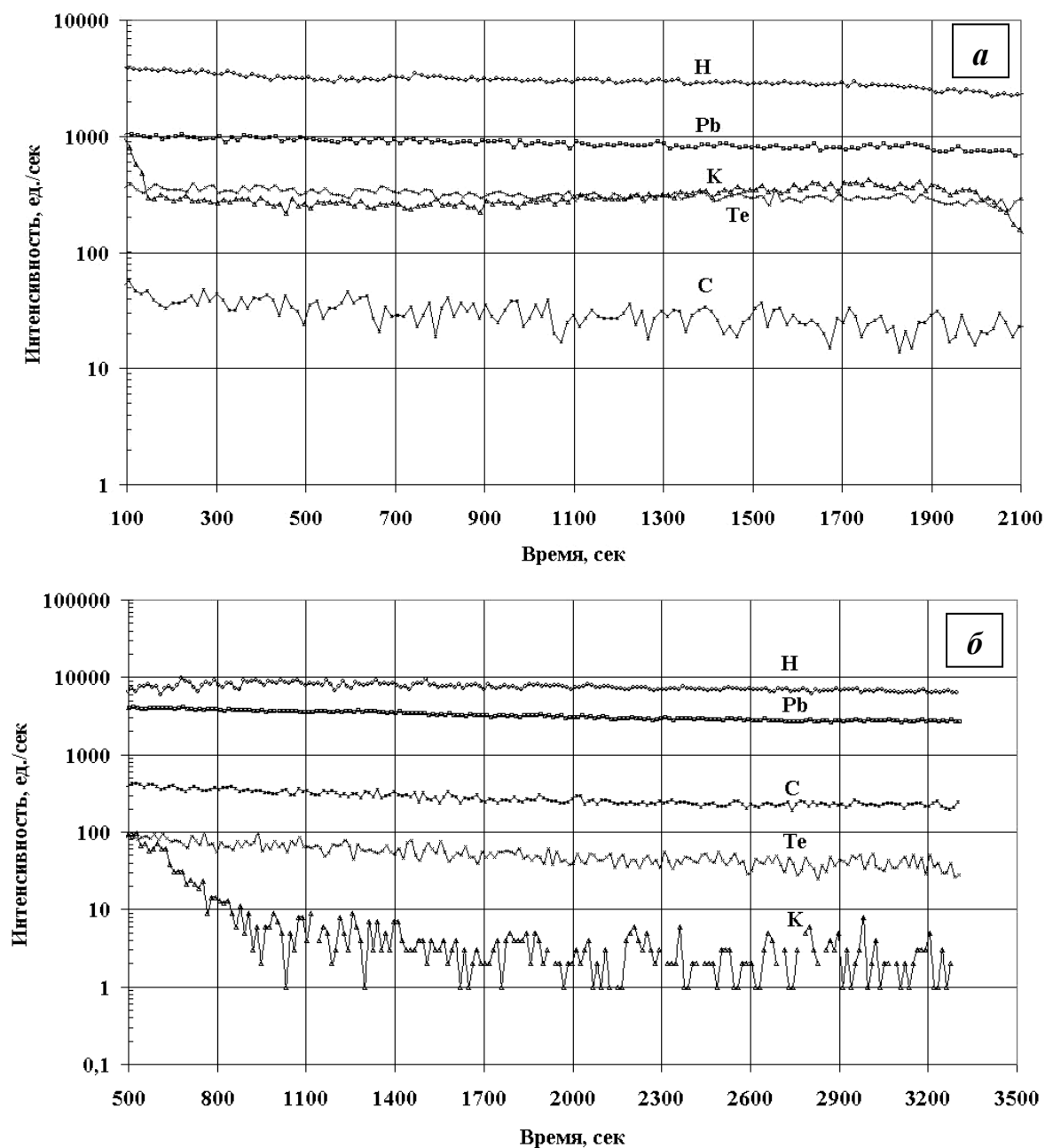


Рис. 81. Зависимость интенсивностей детектирования для Pb, Te, H, C и K от времени распыления (пропорциональной глубине слоя) для исходной (а) и обработанной (б) пленок  $PbTe$

Приведенные на рис. 81 и 82 результаты подтверждают прохождение процессов порообразования при данных условиях на большие глубины (по крайней мере, до 1,5 мкм). В тех режи-



мах, где порообразование распространялось на тонкие приповерхностные области (раздел 3.1.2.1.), описанные изменения химического состава характерны только для глубин 170–250 нм. В нижележащей области пленки элементный состав идентичен составу необработанной пленки халькогенида свинца.

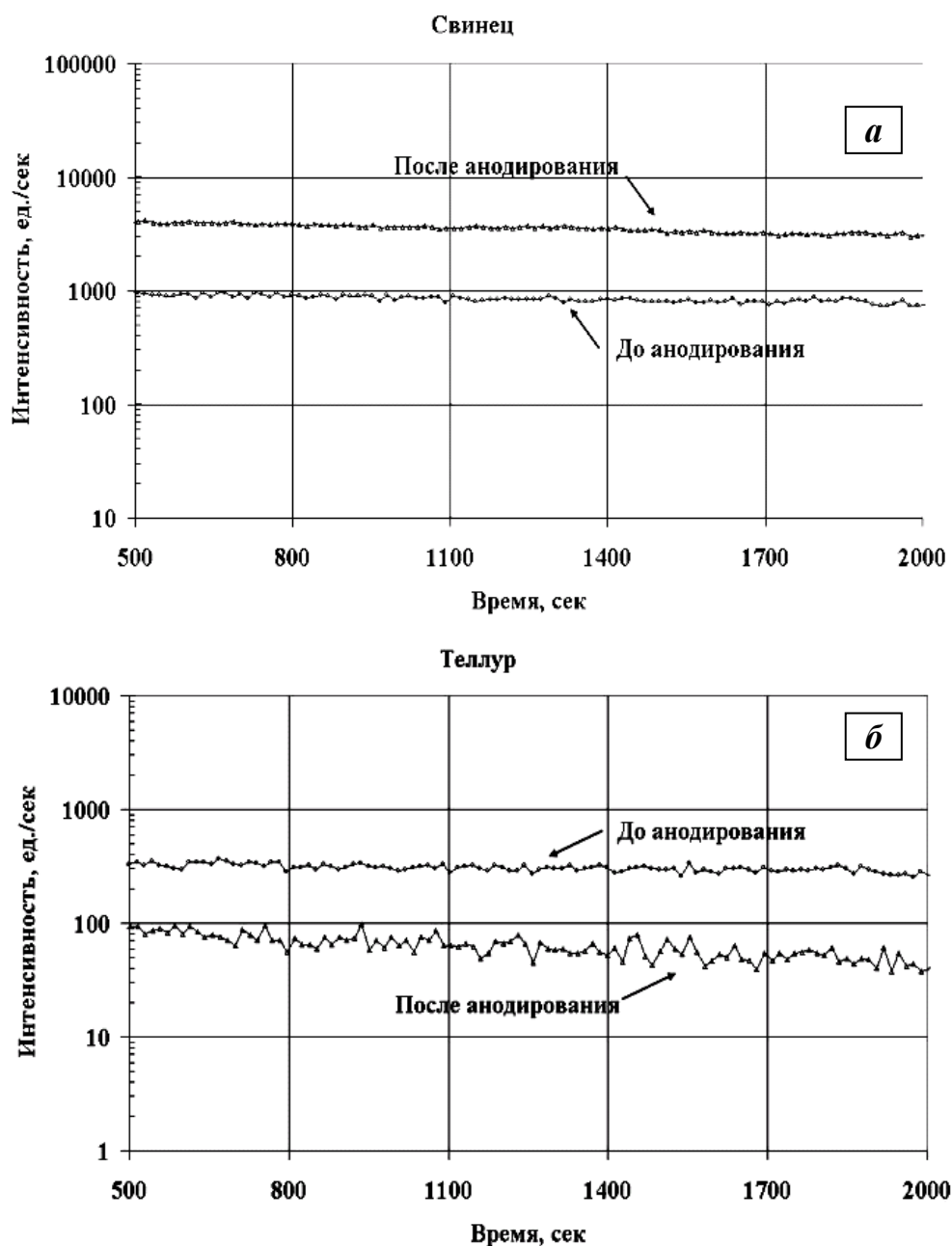


Рис. 82. Сравнительный анализ интенсивностей для ионов Pb (а) и Te (б) в пленке PbTe до и после анодного травления

Формирование пористой структуры полупроводников неизбежно приводит к изменению электрических и оптических свойств материала, что объясняется целым комплексом причин –

от появления воздушных (или заполненных) пустот до процессов обеднения носителей заряда при порообразовании. Так, например, для пористого кремния удельное сопротивление по сравнению с исходным состоянием увеличивается от 1,2 до  $10^{10}$  раз, что проанализировано для различной морфологии пор и для различных ситуаций изменения концентрации носителей в работе [291]. Поэтому задача исследования возможных вариаций поведения удельного сопротивления наноструктурированных пористых пленок халькогенидов свинца представляет особый интерес как с точек зрения физических процессов в данных материалах и их практического использования.

Обобщая результаты изучения величины электропроводности в пористых материалах теллурида свинца, отметим, что нет единой универсальной тенденции изменения удельного сопротивления PbTe при порообразовании. В работе [280] показано, что для случая образования пор в пленках PbTe(Bi) с  $n = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при пористости, определенной рентгеновским методом, в 50% имеет место увеличение удельного сопротивления при 300 К в 2,4–2,5 раз. Такое изменение соответствует теории эффективной среды в предположении отсутствия процессов обеднения носителей заряда. В рамках такого подхода величина пористости  $P$  связана с величиной удельного сопротивления в исходном состоянии  $\rho$  и после порообразования  $\rho^*$  соотношением

$$P = \frac{\rho^* - \rho}{\rho^* + 0,5\rho}. \quad (23)$$

Величина пористости, определенная из ф. (23), составляет  $(49 \pm 1)\%$ , что полностью соответствует значениям  $P$ , рассчитанным по методу ПВО.

В работе [292] при изучении электропроводности тонких пористых слоев PbTe, описанных в разделе 3.1.2.1, был обнаружен эффект аномального изменения удельного сопротивления при порообразовании. Удельное сопротивление исходных монокристаллических пленок теллурида свинца при 300 К составляло  $(9,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Пористый приповерхностный наноструктурированный слой имел толщину до 200 нм, величина пористости, определенная методами рентгеновской рефлектометрии, находи-

лась в интервале 41–68%. Результаты измерения величин удельного сопротивления и коэффициента Холла после электрохимического травления были проанализированы в рамках двухслойной модели Петрица [293]. Эффективный тип проводимости пленок теллурида свинца не изменился и после обработки остался электронным. Неожиданным явилось уменьшение величины удельного сопротивления пористого слоя до значений  $(1,2–2,4) \cdot 10^{-2}$  Ом·см. Уменьшение удельного сопротивления при порообразовании в несколько раз является аномальным и нетипичным эффектом для пористых полупроводников [270, 291].

Для объяснения полученных результатов может быть предложена модель, согласно которой необходимо принимать во внимание как появление пор (тенденция увеличения удельного сопротивления), так и изменение стехиометрии бинарного соединения при процессах порообразования (тенденция увеличения или уменьшения удельного сопротивления). Данные ВИМС, как было описано выше, показывают, что при проведении анодного травления эпитаксиальных пленок теллурида свинца в травителе Норра происходит изменение соотношения химических элементов в пленке в пользу свинца. Известно [1], что увеличение содержания свинца по отношению к теллуру приводит к увеличению концентрации носителей в материале *n*-типа и к уменьшению в материале PbTe *p*-типа. Исходя из этого понятно, что в пленках теллурида свинца с предельно большой концентрацией электронов ( $n = 2 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>) изменением последней при анодной обработке можно пренебречь и удельное сопротивление повышается в основном за счет появления непроводящих пустот. В случае, когда образцы находятся в области смешанной проводимости, они приобретают высокую чувствительность к возможному изменению концентрации носителей. Так, в последнем описываемом эксперименте разность между концентрациями электронов и дырок в процессе электрохимической обработки возрастает в 50–140 раз. За счет этого явления и объясняется аномальное увеличение проводимости в пористой структуре. Важно отметить, что в пористых слоях теллурида свинца не наблюдается тех сильных процессов обеднения носителями заряда, которые отмечаются, например, в пористом кремнии [291]. Комплекс полученных результатов о проводимости пористого PbTe подтверждает перспективность рассматриваемых

подходов к целесообразности применения пористого теллурида свинца при разработке термоэлектрических устройств нового поколения с высоким значением  $ZT$ .

Оптические свойства пористого теллурида свинца описаны в работе [280] для случая толстых пористых слоев на основе исходных пленок  $\text{PbTe}(\text{Bi})$ . Для измерений использовался Фурье-спектрометр Perkin Elmer 16РС. Анализ спектров пропускания для исходных и прошедших операцию электрохимического травления эпитаксиальных систем  $\text{PbTe}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  проводился в области длин волн 2,2-16,7 мкм. На рис. 83 представлены типичные спектры пропускания для исходной и обработанной ( $j_{\text{ан}} = 4 \text{ мА/см}^2$ ,  $t_{\text{ан}} = 10 \text{ мин}$ ) пленок теллурида свинца. Спектры имели классический интерференционный вид, связанный с явлением интерференции в пленочной системе. Определение ширины запрещенной зоны теллурида свинца до и после анодного травления привело к величинам  $E_g = 0,31 \pm 0,01 \text{ эВ}$  и  $E_g = 0,34 \pm 0,01 \text{ эВ}$  соответственно.

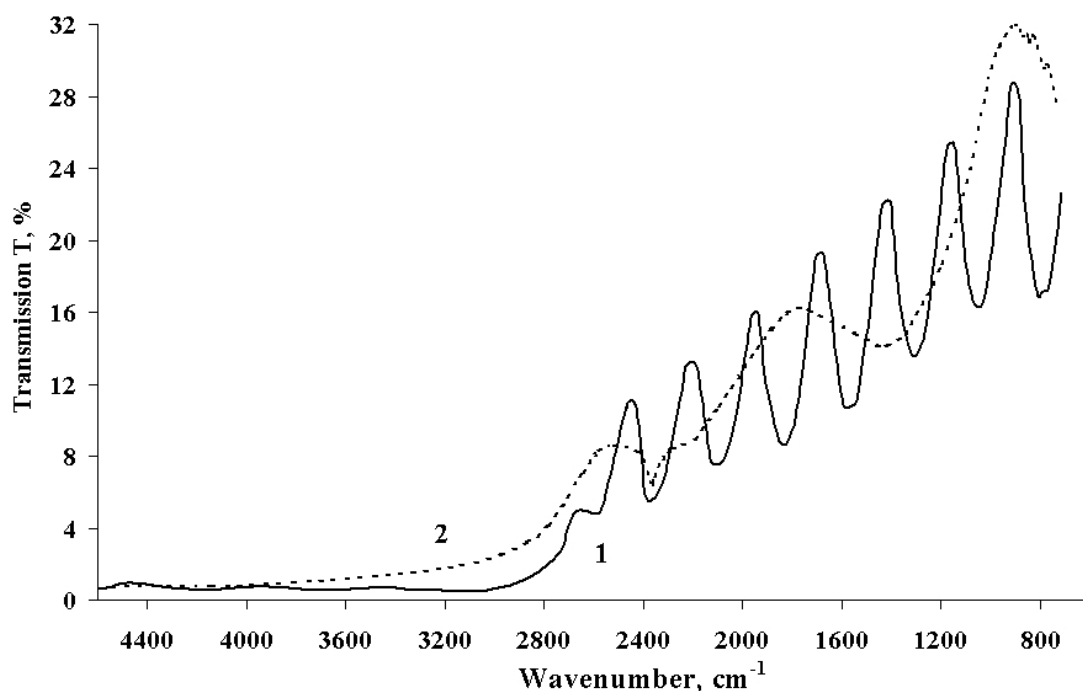


Рис. 83. Типичные спектры пропускания пленочного образца  $\text{PbTe}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  с пористостью 50%, полученные до (1) и после (2) процесса анодного электрохимического травления

Эффект увеличения  $E_g$  естественно связать с размерным квантованием при переходе к частицам нанометровых размеров. Для

оценки размеров наночастиц PbTe была использована гиперболическая модель [23], которая в последнее время широко применяется для наночастиц PbTe сферической формы. Точная форма наночастиц в нашем случае неизвестна, однако наличие развитой сети переплетенных пор часто сопровождается формированием объектов, приближающихся по геометрической форме к шару. Расчеты были приведены на основании ф. (5), эффективная масса экситона определялась в рамках изотропной модели расчетов [158]:

$$\begin{aligned}\frac{1}{m_n^*} &= \frac{1}{3} \left( \frac{2}{m_{nt}} + \frac{1}{m_{nl}} \right), \\ \frac{1}{m_p^*} &= \frac{1}{3} \left( \frac{2}{m_{pt}} + \frac{1}{m_{pl}} \right),\end{aligned}\tag{24}$$

где  $m_{nt}$  и  $m_{pt}$  – поперечные и  $m_{nl}$  и  $m_{pl}$  – продольные эффективные массы электронов и дырок для PbTe. Используя данные [158], для расчетов при 300 К применены следующие соотношения:  $m_0/m_{nt} = 11,6$ ,  $m_0/m_{pt} = 10$ ,  $m_0/m_{nl} = 1,2$  и  $m_0/m_{pl} = 0,7$ , где  $m_0$  – масса покоя электрона. Результаты расчетов показали, что при  $E_g^* = 0,34$  эВ радиус наночастиц, имеющих предположительно сферическую форму, составляет 13 нм. Следовательно, в наноструктурированных пористых пленках PbTe с большой пористостью реализуется условие сильных квантово-размерных эффектов, когда размер частиц становится меньше боровского радиуса экситона (50 нм для PbTe).

Подводя итоги, можно сказать, что авторам удалось предложить новый подход к формированию наноструктурированных пористых слоев халькогенидов свинца на кремниевых подложках с использованием анодного электрохимического травления в электролите Норра. Морфологические параметры, электрические, оптические и другие свойства пористых структур PbX многообразны, целенаправленно управляются условиями проведения электрохимической обработки и имеют перспективы практического использования.

### **3.2. Формирование наноструктурированных халькогенидов свинца методами плазменной обработки**

Обработка в плазме является наиболее перспективным *«top-down»* методом формирования нанообъектов на поверхности. К началу работы над данной книгой исследования по созданию наноструктурированных полупроводников PbX при помощи плазменных процессов в литературе практически отсутствовали. Можно указать лишь на работу [294], где демонстрировалась возможность селективного плазмохимического травления халькогенидов свинца для формирования нанорельефа поверхности в виде канавок с размерами  $\sim 400$  нм. Ниже будут описаны полученные творческим коллективом ЯрГУ-ЯФ ФТИАН результаты по изучению особенностей распыления халькогенидов свинца в плазме высокочастотного индукционного разряда низкого давления, по формированию нульмерных наноструктур PbX при обработке PbX/CaF<sub>2</sub>/Si(111) в плазме, по исследованию влияния вариации режимов и внешних воздействий на параметры наноструктур. В заключительном разделе будет представлена новая методика формирования массивов нанонитей халькогенидов свинца под маской травления в ходе плазменной обработки по механизму «пар – жидкость – кристалл».

#### **3.2.1. Методика плазменной обработки пленочных структур со слоями халькогенидов свинца**

Для экспериментальных исследований использовались эпитаксиальные монокристаллические пленки халькогенидов свинца (PbTe, PbSe, PbS) толщиной 1,5–5 мкм, выращенные на подложках монокристаллического Si(111) методом МЛЭ (Х. Цог, ЕТН, Цюрих) [277–279]. Все слои имели ориентацию [111] вдоль оси роста и характеризовались монокристаллической структурой, подтверждаемой рентгенографическими исследованиями. Схематическое изображение эпитаксиальных образцов приведено на рис. 67.

Эксперименты по плазменной обработке эпитаксиальных структур PbX выполнялись И. И. Амировым (ЯФ ФТИАН) в реакторе плотной плазмы высокочастотного индукционного разряда низкого давления (ВЧИ-плазмы) [295, 296]. Конструкция реак-

тора представлена на рис. 84. Плазменный разряд зажигался при подаче ВЧ-мощности 800 Вт с индуктора (частота 13,56 МГц). Плазма диффузно распространялась из разрядной в реакционную камеру. Откачка камеры осуществлялась при помощи турбомолекулярного насоса, предельный остаточный вакуум составлял  $2 \cdot 10^{-6}$  Торр. Использовалась химически инертная аргоновая плазма; расход Ar в основных экспериментах составлял 5–10 нсм<sup>3</sup>/мин, рабочее давление – 0,07 Па.

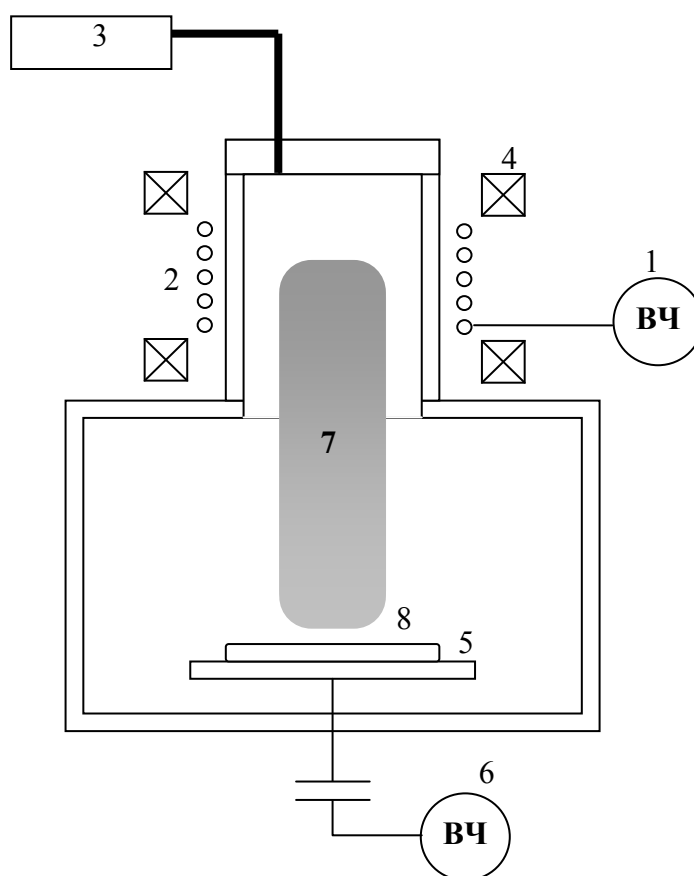


Рис. 84. Схема реактора ВЧИ-плазмы: 1 – ВЧ-генератор, 2 – индуктор, 3 – блок подачи газов, 4 – соленоиды, 5 – алюминиевый подложкодержатель, 6 – ВЧ-генератор смещения, 7 – ВЧИ-плазма, 8 – образец

На алюминиевый электрод-подложкодержатель подавалась независимая ВЧ-мощность 0–400 Вт от отдельного ВЧ-генератора (13,56 МГц). Энергия бомбардирующих ионов увеличивалась с возрастанием ВЧ-мощности на подложкодержателе в соответствии с ростом отрицательного потенциала самосмещения. При отсутствии ВЧ-смещения на подложке средняя энергия ионов  $\text{Ar}^+$  была равна потенциалу самосмещения плазмы. Исполь-

зование аргоновой индукционной плазмы позволяло практически полностью исключить процессы химического травления и обеспечить физическое распыление приповерхностной области пленок. Простая химия аргоновой плазмы (газ электронов, атомы Ar и бомбардирующие подложку ионы  $\text{Ar}^+$ ) и химическая инертность делают аргон наиболее подходящим газом для исследования процессов плазменного распыления твердых тел. Основу плазменной обработки в данном случае составляет воздействие на подложку энергетических ионов  $\text{Ar}^+$ , приводящее к распылению материала. Преимуществами используемой ВЧИ-плазмы являются низкое рабочее давление, высокая плотность потока ионов, независимое контролирование энергии ионов за счет изменения мощности ВЧ-смещения, направленность движения и моноэнергетичность ионов [297, 298].

В качестве накладной маски в процессах распыления использовался монокристаллический кремний. Высота ступени  $h_{\text{расп}}$  на границе распыленной и нераспыленной областей измерялась при помощи профилометра Talystep с вертикальным разрешением 1 нм и микроинтерферометра МИИ-4. Скорость распыления материала  $V_{\text{расп}}$  определялась как отношение толщины распыленного слоя к длительности обработки  $t$ :

$$V_{\text{расп}} = h_{\text{расп}} / t. \quad (25)$$

### ***3.2.2. Скорости распыления халькогенидов свинца в аргоновой плазме***

Применение плазменных процессов травления, в отличие от обычно используемых жидкостных процессов, позволяет формировать анизотропные микроструктуры с низкой дефектностью. Это особенно важно при изготовлении инфракрасных излучателей и фотоприемных устройств на основе материалов  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , обладающих низким порогом радиационных повреждений. Среди различных оптических материалов инфракрасной оптоэлектроники наиболее изучены процессы травления материалов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  [299]. Исследование показало [300], что в плазме  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  высокочастотного емкостного разряда скорость их травления была высокой и достигала 6,7 нм/с. Высокие скорости травления оказа-



лись характерными не только при плазмохимической обработке, но и при распылении этих материалов в аргоновой плазме. Скорость травления  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  при энергии ионов 300 эВ достигала 16,7 нм/с [300]. В данном разделе представим результаты по определению скоростей и коэффициентов распыления халькогенидов свинца в ВЧИ-плазме в зависимости от энергии бомбардирующих ионов, рассмотрим физические модели для коэффициентов распыления бинарных соединений  $\text{PbX}$ .

Эксперименты по определению скорости распыления пленок халькогенидов свинца проводились в реакторе ВЧИ-плазмы с применением плазмы инертных газов аргона и криптона. Мощность ВЧ-смещения  $W_{\text{см}}$  задавалась в интервале 0-400 Вт ( $f = 13,56$  МГц). Известно, что в реакторе ВЧИ-плазмы можно независимо управлять энергией и плотностью ионного потока [301, 302, 303]. Плотность ионного потока определяется ВЧ мощностью ( $W$ ), подаваемой на индуктор, а энергия ионов задается ВЧ мощностью, подаваемой на ВЧ электрод ( $W_{\text{см}}$ ). При подаче ВЧ напряжения на электрод на нем возникает отрицательный потенциал самосмещения  $U_{\text{см}}$ , который определяет энергию бомбардирующих ионов. Функция распределения падающих на электрод ионов по энергиям (ФРИЭ), в отличие от случая подачи постоянного отрицательного потенциала на электрод, является двугорбой, а не моноэнергетической. В общем случае ее вид зависит от массы ионов и частоты прикладываемого ВЧ поля [304]. Экспериментальные измерения ФРИЭ в реакторе ВЧИ-плазмы показали, что потенциал самосмещения расположен симметрично между двумя максимумами ФРИЭ [305, 306]. Средняя энергия бомбардирующих ионов  $E_i$  при этом определяется выражением [303]:

$$E_i = e(U_{\text{пл}} - U_{\text{см}}), \quad (26)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $U_{\text{пл}}$  – потенциал плазмы, составляющий в используемой экспериментальной установке 25 В.

Другая основная характеристика плазменного распыления – плотность ионного тока  $J$  – определялась из зависимости потенциала самосмещения от подаваемой ВЧ мощности. В случае плотной плазмы, когда вся вкладываемая в разряд мощность ВЧ смещения затрачивается на ускорение ионов в приэлектродном

слое, можно записать  $W_{\text{см}} = I \cdot U_{\text{см}}$  [304], где  $I$  – ионный ток на электрод. Линейный характер зависимости потенциала самосмещения от подаваемой ВЧ мощности в плазме Ar и Kr (рис. 85) подтверждает это положение. Отсюда

$$J = \Delta W_{\text{см}} / \Delta |U_{\text{см}}| S, \quad (27)$$

где  $S$  – площадь электрода ( $201 \text{ см}^2$ ). Необходимо отметить, что на ускорение ионов затрачивается, конечно, не вся подаваемая ВЧ мощность смещения. Часть ВЧ мощности может теряться в согласующем устройстве. Считается, что в случае полного согласования в плазму может передаваться до 95% подаваемой ВЧ мощности [307].

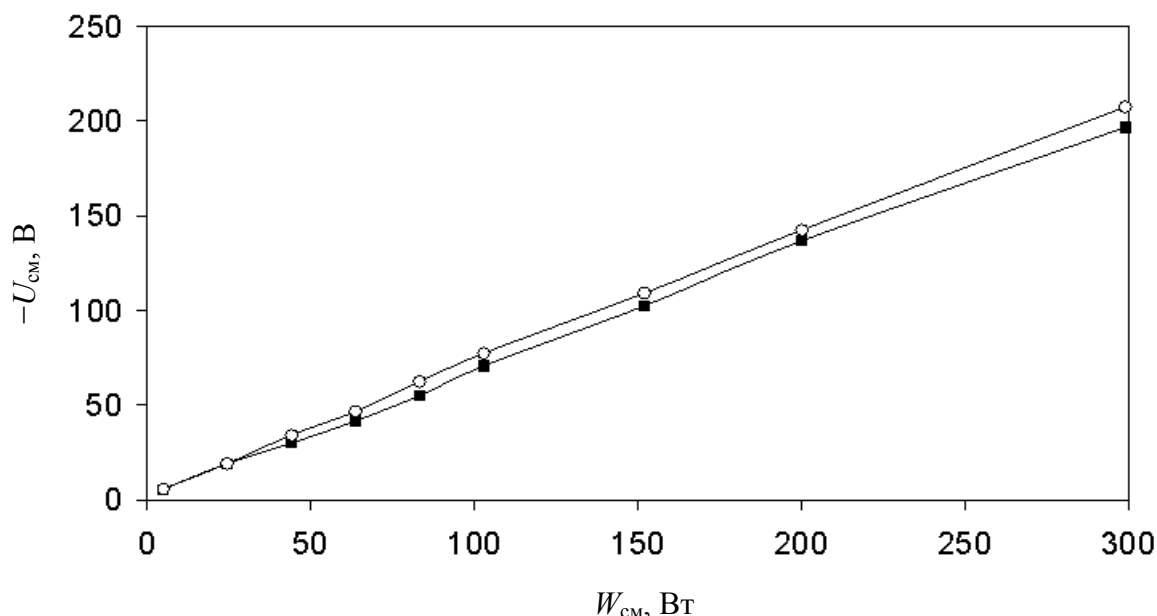


Рис. 85. Зависимость отрицательного потенциала самосмещения на электроде-подложкодержателе от приложенной мощности ВЧ смещения в реакторе ВЧИ-плазмы для аргоновой ( $\circ$ ) и криптоновой ( $\blacksquare$ ) плазмы.

$$W = 800 \text{ Вт}, Q_{\text{Ar, Kr}} = 10 \text{ нсм}^3/\text{мин}, P = 0,08 \text{ Па},$$

$$J(\text{Ar}^+) = 7,3 \text{ мА/см}^2, J(\text{Kr}^+) = 7,5 \text{ мА/см}^2$$

В экспериментах образцы размещались на алюминиевом подложкодержателе и переносились в реакционную камеру на ВЧ электрод через шлюзовое устройство. Скорость распыления определялась по ф. (25). Величина ступеньки травления линейно зависела от времени обработки в интервале 30–120 с. Это свидетельствовало о том, что скорость травления пленок PbSe, PbTe,

PbS была постоянна во времени. Неравномерность скорости распыления материала образцов по радиусу держателя образцов не превышала 5%, что говорит о равномерности потока ионов, падающего на электрод. Известно, что при обработке свободнолежащих на держателе подложки образцов в плазме происходит их нагрев [308]. Измерения температуры пластин Si лазерно-интерферометрическим способом показали, что в плазме она нагревалась до 500 К за 30 с при мощности ВЧ смещения, равной 200 Вт. Поэтому была проведена проверка влияния температуры образца на скорость травления пленок. Они показала, что ступеньки травления термостатируемого образца, лежащего на массивном держателе на вакуумной смазке, и образца без смазки были одинаковыми, что свидетельствовало о независимости скорости распыления от температуры образца.

Результаты экспериментального определения скоростей распыления  $V_{\text{расп}}$  для халькогенидов свинца при распылении ионами аргона с энергией  $E_i = 200$  эВ ( $Q = 10$  нсм<sup>3</sup>/мин,  $P = 0,08$  Па,  $J = 5,5$  мА/см<sup>2</sup>) приведены в табл. 6.

Таблица 6

***Скорости распыления и коэффициенты распыления для PbX  
в аргоновой плазме***

Материал	$V_{\text{расп}}$ , нм/с	$\rho_{\text{пл}}$ , г/см <sup>3</sup>	$M$ , г/моль	$Y$ , молекула/ион	$E_{\text{субл}}$ , ккал/моль [309]
PbTe	10,4±0,3	8,2	334,79	0,45±0,02	53,5
PbSe	8,9±0,3	8,1	286,15	0,44±0,02	54,0
PbS	8,8±0,3	7,6	239,26	0,49±0,02	56,7

Из приведенных данных следует, что скорости распыления изучаемых материалов составляют 8,8–10,4 нм/с и заметно превосходят скорости распыления известных бинарных полупроводников. Так, величина скорости распыления для PbTe, PbSe, PbS,

приведенная к плотности ионного тока  $1 \text{ мА/см}^2$ , находится в интервале 1,6–1,9 нм/с. Приведенные скорости распыления для Si [310], InN [311], GaN [312], InSb [313] и GaAs [314] при распылении ионами аргона в аналогичных условиях составляют 0,02, 0,2, 0,4, 0,6 и 0,7 нм/с соответственно.

Основным параметром, описывающим эффективность процесса взаимодействия иона с твердым телом, является коэффициент распыления  $Y$ , показывающий, сколько атомов покидают поверхность при воздействии одного иона. Для экспериментального определения коэффициента распыления  $Y$  материала, состоящего из одного сорта атомов, используется формула [315]:

$$Y(\text{атом/ион}) = \frac{V\rho eN_A}{JM}, \quad (28)$$

где  $\rho$  – плотность исследуемой мишени,  $N_A$  – число Авогадро,  $M$  – молекулярная масса материала. Известно, что при применении полиатомных мишеней общий коэффициент распыления  $Y$  в общем случае будет определяться коэффициентами распыления и концентрациями атомов каждого сорта. Существует много моделей для определения коэффициента распыления двух и более компонентных соединений [315–319]. Важно отметить, что для изучаемых материалов имеет место особая ситуация, заметно упрощающая применяемые физические модели. В отличие от других многокомпонентных полупроводников для халькогенидов свинца величины энергии диссоциации молекул в кристаллическом и газообразном состоянии превосходят величины энергии сублимации  $E_{\text{субл}}$  при 298 К [309]. Это приводит к тому, что при распылении халькогенидов свинца поверхность покидают не отдельные атомы, а целые молекулы и их комплексы [320]. Кроме того, хорошо известно, что испарение  $\text{PbX}$  происходит в основном в виде бинарных молекул и степень диссоциации составляет всего несколько процентов [242].

В случае распыления целых молекул для определения коэффициента распыления  $Y$  можно воспользоваться выражением (28) для одноэлементной мишени, подставив значения плотности и молекулярной массы для  $\text{PbX}$ . Размерность определяемой величины в данных условиях будет молекула/ион.

$$Y(\text{молекула/ион}) = \frac{V\rho_{\text{PbX}}eN_A}{JM_{\text{PbX}}} \quad (29)$$

Величины плотности, молекулярной массы и коэффициента распыления при энергии первичных ионов 200 эВ для исследуемых халькогенидов свинца приведены в табл. 6. В классической последовательности PbTe-PbSe-PbS по мере уменьшения размеров и массы молекулы не наблюдается заметных отличий в коэффициенте распыления, который для всех трех составов находится в узком интервале  $0,46 \pm 0,05$  молекула/ион. Эта величина значительно меньше коэффициентов распыления Pb, Te, Se ионами аргона, которые при энергии 200 эВ равняются приблизительно 1,4, 2,2, 2,8 соответственно [321]. Более низкая величина коэффициента распыления халькогенидов свинца объясняется влиянием энергии связи в молекуле на их коэффициент распыления [242]. Кроме того, так как коэффициенты распыления веществ, входящих в соединение, выше, чем коэффициент распыления соединения, то не должно наблюдаться сегрегации и накопления металла или халькогена на поверхности исследуемых пленок в процессе их распыления. Это подтверждается результатами проведенных ЭДРА-измерений, когда количество свинца и халькогена на поверхности исходной пленки и обработанной в плазме оставались постоянными.

Полученные результаты близких значений коэффициентов распыления для бинарных соединений халькогенидов свинца качественно могут быть объяснены в рамках модели Зигмунда для распыления моноатомной мишени в режиме линейного каскада столкновений на основе теории переноса. Применимость этой модели в случае бинарных соединений халькогенидов свинца обусловлена возможностью простой замены распыляемых атомов одного сорта на молекулы. Для коэффициента распыления для энергий ионов  $\sim 1$  кэВ Зигмундом получена общая формула [322]:

$$Y = \frac{0,042\alpha S_n(E_i)}{U_0}, \quad (30)$$

где  $\alpha$  – фактор, зависящий от соотношения масс атома мишени и первичного иона,  $S_n(E_i)$  – сечение ядерного торможения,  $U_0$  –

энергия поверхностной связи, в качестве которой часто используется энергия сублимации или энергия когезии. Замена халькогена в халькогенидах свинца (в силу малой массы по отношению к свинцу) не изменяет существенно величину произведения  $\alpha S_n$ , а величины  $U_0$  для бинарных соединений халькогенидов свинца являются близкими, отличающимися не более чем на 6% (значения  $E_{\text{субл}}$  при 298 К приведены в табл. 6).

При увеличении энергии ионов аргона в интервале энергий 200–400 эВ зависимость  $Y = f(E_i)$  имела зависимость, близкую к линейной, что характерно для диапазона малых энергий первичных ионов в теории Зигмунда [322]. При значениях  $E_i = 400$  эВ коэффициенты распыления для халькогенидов свинца PbTe, PbSe, PbS по-прежнему были близки друг к другу, находясь в диапазоне  $0,91 \pm 0,10$ .

Таким образом, малые отличия величин  $Y$  для изучаемых соединений объясняются близостью физико-химических и термодинамических свойств халькогенидов свинца и малым отношением массы первичного иона по отношению к массе вылетающей молекулы. Именно поэтому скорости распыления PbTe в плазме Ar и Kr одинаковы (рис. 86), хотя массы ионов  $\text{Kr}^+$  и  $\text{Ar}^+$  отличаются почти в два раза. В (30) параметр  $\alpha$  при замене аргона на криптон практически не изменится [322], поскольку отношение массы летящего иона к массе молекулы PbX остается много меньше единицы. Параметр  $S_n(E_i)$  в рамках разных приводимых моделей [322] также не должен существенно измениться. В результате этого возможные изменения скорости распыления не превышают экспериментальную погрешность. Факты неизменности коэффициента распыления для меди от состава инертного газа в области малых энергий (менее 1 кэВ) анализируются у Зигмунда в [322].

Зависимости скорости распыления от ВЧ мощности смещения для бинарных соединений халькогенидов свинца в криптоной плазме имели линейный характер, что на примере теллурида свинца и селенида свинца показано на рис. 87. Уменьшение скорости распыления для PbSe при больших энергиях ионов  $\text{Ar}^+$  наблюдалось и в плазме Ar (см. табл. 6). Это объясняется близкими энергиями сублимации и коэффициентами распыления материалов и небольшими отличиями в  $M_{\text{PbX}}$ . Следует отметить, что без подачи мощности ВЧ смещения при энергии ионов меньше 20 эВ распыления PbTe не

происходит. Наоборот, наблюдается эффект вздутия материала на 60 нм за 120 с обработки. Из этих данных можно заключить, что порог распыления халькогенидов свинца составляет 25–30 эВ.

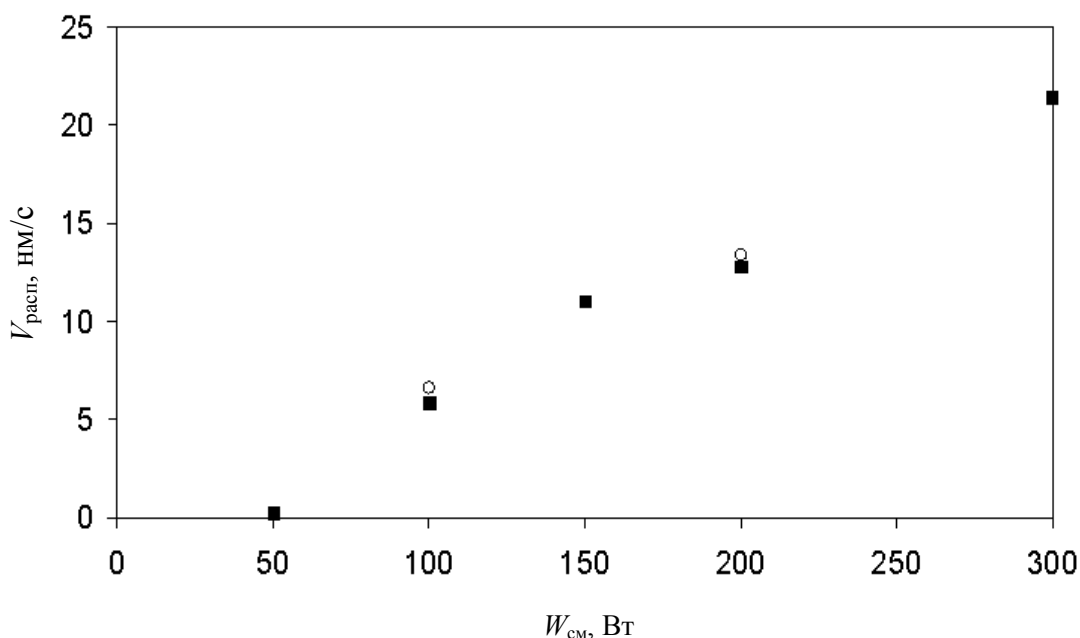


Рис. 86. Зависимость скорости распыления для пленки PbTe в ВЧИ-плазме Ar (○) и Kr (■) от мощности ВЧ смещения.  
 $W = 800 \text{ Вт}$ ,  $Q_{Ar,Kr} = 20 \text{ нсм}^3/\text{мин}$ ,  $P = 0,15 \text{ Па}$

Интересно сравнить полученные скорости распыления в аргоновой ВЧИ-плазме со скоростями физического ионного распыления по данным [323, 324]. Если экстраполировать данные рис. 87 для теллурида свинца в аргоновой плазме до значений  $U_{см} = 475 \text{ В}$ , то это будет соответствовать энергии ионов аргона 500 эВ. При приблизительно одинаковой энергии ионов (500 эВ) и одинаковой плотности ионного тока, равной  $1 \text{ мА/см}^2$ , скорость распыления PbTe(111) в плазме, составляя 5,4 нм/с, попадает в интервал данных для распыления ионным пучком  $\text{Ar}^+$  [323–325]. Сравнение приведенной скорости распыления PbTe в ВЧИ-плазме при средней энергии ионов 200 эВ и плотности ионного тока  $1 \text{ мА/см}^2$  с результатами ионного травления [324] показывает, что скорости распыления в плазме и пучком ионов практически одинаковы, составляя 2,7–2,8 нм/с.

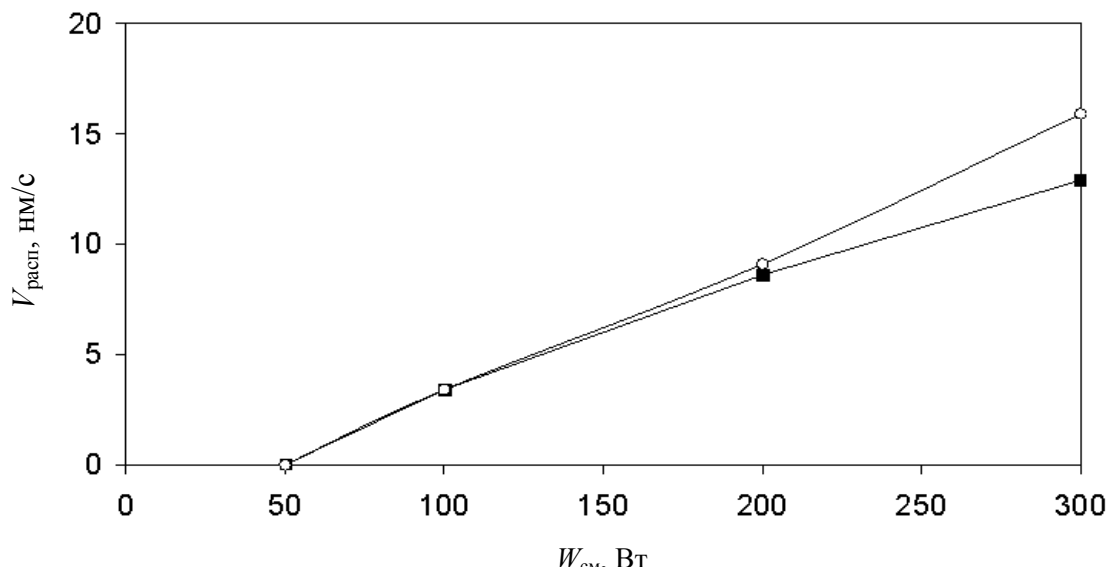


Рис. 87. Зависимость скорости распыления пленок PbTe (○) и PbSe (■) в ВЧИ-плазме Kr от мощности ВЧ смещения.

$$W = 800 \text{ Вт}, Q_{Kr} = 10 \text{ нсм}^3/\text{мин}, P = 0,08 \text{ Па}, J(Kr^+) = 7,5 \text{ мА/см}^2$$

Необходимо отметить, что в условиях плазменного распыления при недостаточно высоком вакууме и неизбежной десорбции адсорбированной на стенках реактора молекул воды и кислорода их влияние на характер распыления может быть весьма сильным [318]. Вышеприведенное сравнение скорости ВЧ распыления PbTe в плазме с данными [324] о скорости его ионного распыления при плотности ионного тока  $1 \text{ мА/см}^2$  и энергии ионов 200 эВ свидетельствует, что присутствие в плазме микропримеси кислорода, молекул воды, десорбирующихся со стенок реактора, не влияло на распыление материала. Кроме того, одинаковые скорости распыления PbTe под ионным пучком  $Ag^+$  и в плотной плазме Ag при одинаковой плотности ионного потока, определяемой по ф. (27), свидетельствовали о правомерности использования ф. (26) и (27) для оценки параметров ионного потока в плотной плазме ВЧИ разряда.

На рис. 88 приведены экспериментальные зависимости скорости распыления PbTe и отрицательного потенциала самосмещения от давления аргона. С увеличением давления газа от 0,07 до 1,03 Па при постоянной плотности мощности ионного потока, равной  $0,5 \text{ Вт/см}^2$  ( $W_{см} = 100 \text{ Вт}$ ), скорость распыления пленки PbTe остается практически постоянной. При этом отрицательный потенциал самосмещения увеличился более чем в 5 раз (с 60 до 320 В), а плот-



ность ионного тока упала в 5,3 раза. Для объяснения такой зависимости надо допустить, что коэффициент выхода молекул PbTe от энергии ионов изменяется линейно. Это подтверждается линейной зависимостью скорости травления материалов от энергии ионов, которую можно получить из данных, представленных на рис. 85, 87. Однако такое одинаковое увеличение энергии ионов и уменьшение плотности ионного потока не совсем понятно, так как при значениях энергии ионов вблизи пороговой энергии распыления коэффициенты распыления Pb, Te увеличиваются более чем в 10 с увеличением энергии ионов в данном диапазоне энергий [321]. Можно предположить, что неизменность скорости распыления пленки PbX объясняется синергетическим эффектом влияния энергии и плотности ионного потока, т. е. травление пленки определяется плотностью мощности ионного потока.

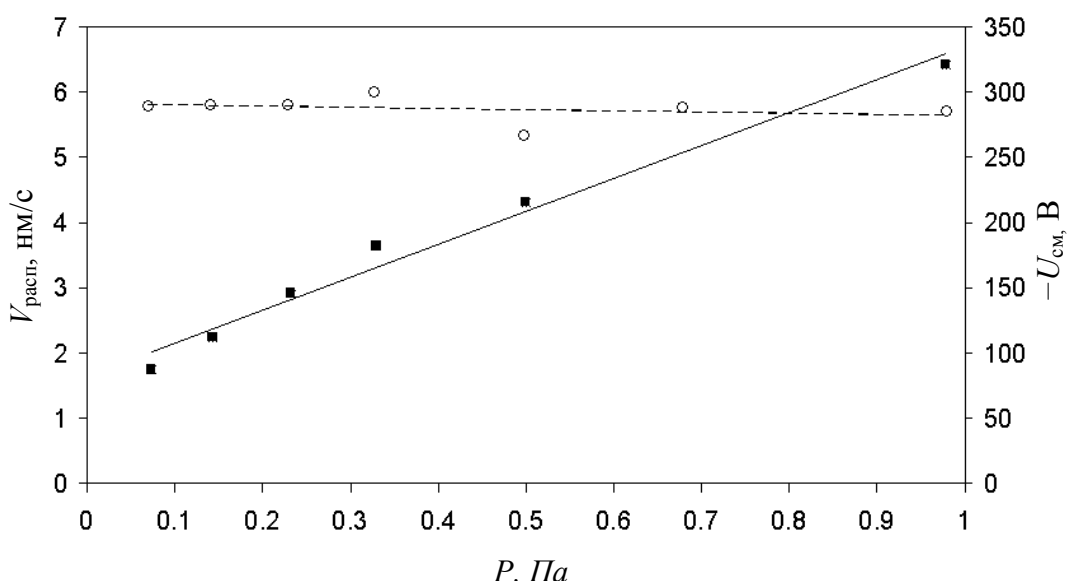


Рис. 88. Зависимость скорости распыления пленки PbTe (○) и отрицательного потенциала самосмещения (■) в аргонной ВЧИ-плазме от давления в реакторе при условии постоянной плотности мощности ионного потока  $0,5 \text{ Вт/см}^2$

В качестве промежуточных итогов отметим, что особенностью ионного травления в аргонной плазме халькогенидов свинца является распыление целых молекул [326], что позволяет свести к минимуму сегрегационные процессы в приповерхностном слое и применять для качественного анализа процессов распыления классические модели и формулы для одноэлементных мишеней. Коэффициенты

распыления бинарных соединений халькогенидов свинца PbTe, PbSe, PbS практически одинаковы и не изменяются при вариации плазмообразующего газа. Высокая скорость плазменного распыления PbX делает перспективным применение этого метода для формирования мезоструктур в технологии создания термоэлектрических и оптоэлектронных приборов. Предложенные выше модели в дальнейшем получили свое подтверждение при изучении особенностей плазменного распыления тройных твердых растворов на основе халькогенидов свинца ( $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ,  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$  и др.). Эти сведения читатель найдет в работе [327].

### ***3.2.3. Эффект микромаскирования при плазменной обработке эпитаксиальных пленок PbX***

Как показано в разделе 3.1.1, особенностью исследуемых эпитаксиальных структур PbX/CaF<sub>2</sub>/Si(111) является присутствие на поверхности треугольных нанотеррас и выходов пронизывающих дислокаций. Можно было предположить, что наличие таких областей приведет к специфическим явлениям при плазменном распылении, что получило свое экспериментальное подтверждение. В ходе плазменной обработки в «базовом» режиме при мощности ВЧ-смещения 400 эВ и продолжительности 30 с при определенных условиях происходило селективное распыление поверхности пленок, приводящее к значительной модификации рельефа. Типичное трехмерное АСМ-изображение поверхности PbTe на Si(111) после плазменной обработки приведено на рис. 89. На поверхности формируются крупные выступы субмикронных размеров (микровыступы) высотой 350–450 нм, полушириной 600–800 нм, с плотностью  $\sim 10^8 \text{ см}^{-2}$ . Высота микровыступов соответствовала толщине распыленного слоя (350–450 нм). Для ряда структур в верхней части всех микровыступов присутствовали ямки треугольной формы с латеральными размерами 250–300 нм (рис. 90), что соответствует размерам ямок выхода дислокаций на исходной поверхности. Микровыступы были расположены на фоне однородного нанорельефа, показанного на рис. 90. Высота наноструктур составляла 15–55 нм, полуширина выступов находилась в интервале 40–85 нм, их плотность равнялась  $(2\text{--}3) \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ .

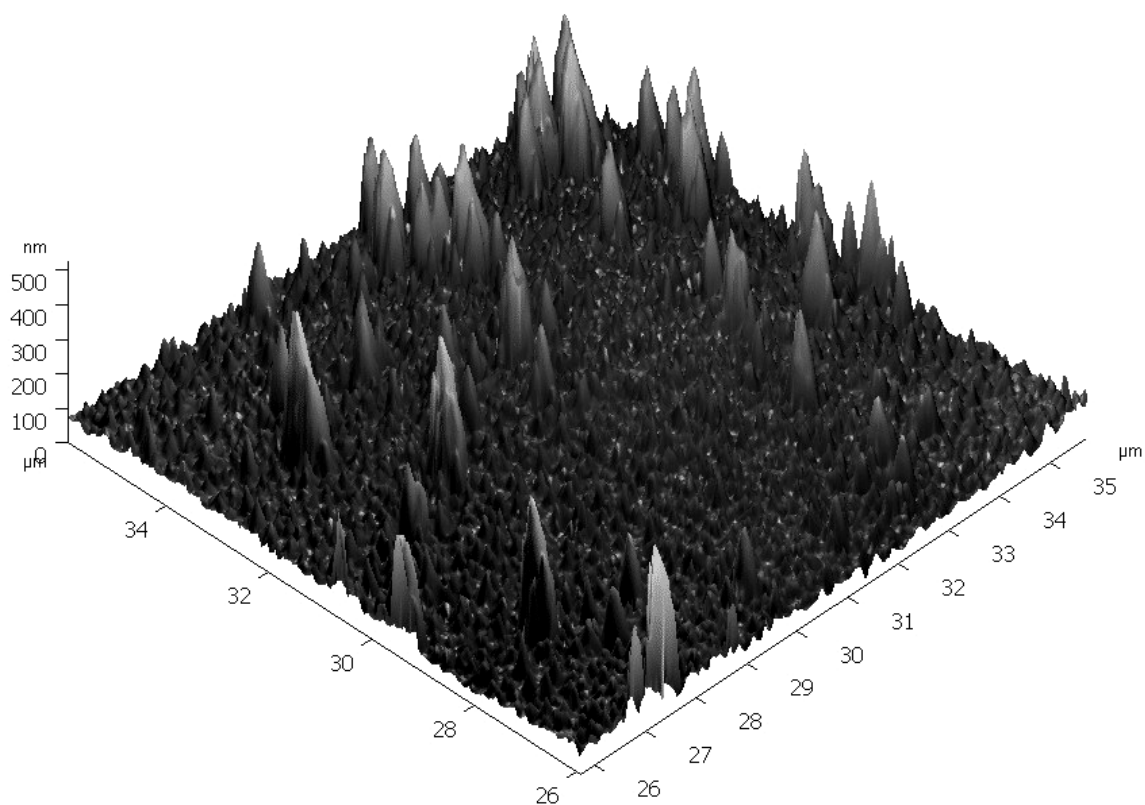


Рис. 89. Трехмерное АСМ-изображение типичного состояния поверхности  $PbX/CaF_2/Si(111)$  после плазменной обработки

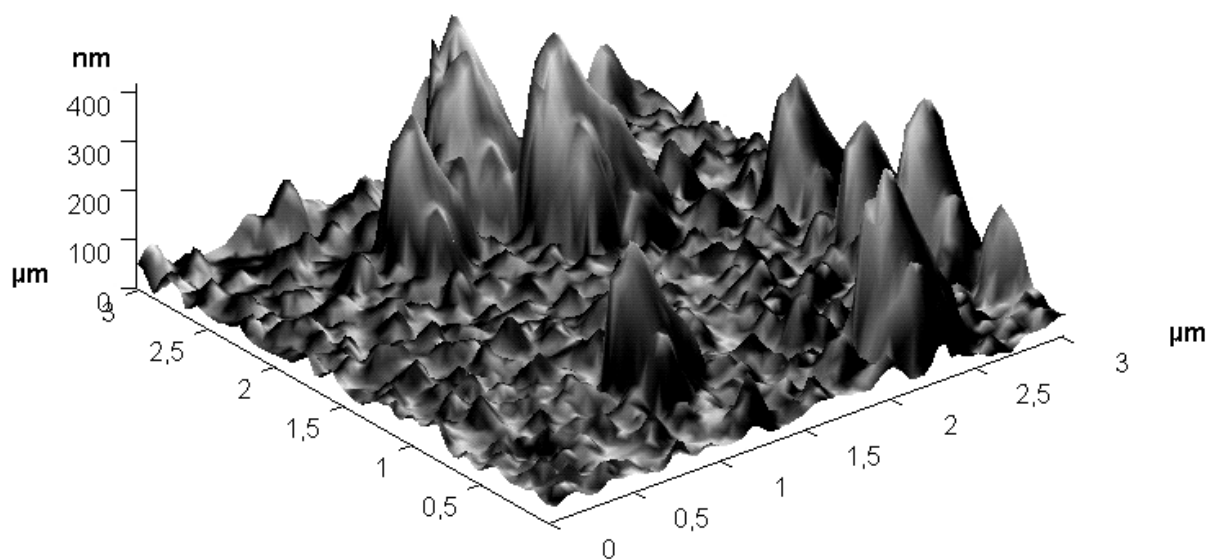


Рис. 90. Трехмерное АСМ-изображение морфологии поверхности пленки  $PbTe/CaF_2/Si(111)$  после плазменной обработки

**Параметры морфологии пленок PbX после плазменной обработки**

№	Материал пленки	Толщина пленки, мкм	Плотность дислокаций, см <sup>-2</sup>	Плотность микровыступов, см <sup>-2</sup>	Плотность нановыступов, см <sup>-2</sup>
1	PbTe	5,0	$2 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^9$
2	PbTe	4,5	$4 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^9$
3	PbTe	4,3	$7 \cdot 10^7$	$7 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^9$
4	PbTe(Bi)	3,2	$1 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^9$
5	PbSe	1,9	$2 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^9$

Сравнение величин плотностей микро- и нановыступов с параметрами структурных особенностей пленок PbX приведено в табл. 7. Строгое соответствие плотности дислокаций в исходной пленке и микровыступов после травления, а также присутствие на вершинах выступов ямок выхода дислокаций позволяют утверждать, что крупные выступы локализуются на местах выхода пронизывающих дислокаций эпитаксиального слоя [328]. Причина этого явления заключается в проявлении эффекта микромаскирования. Важно заметить, что плотность нановыступов (табл. 7) имеет для разных образцов близкие значения, соответствующие плотности выступающих вершин треугольных террас на исходной поверхности. Связь нановыступов и вершин нанотеррас дополнительно подтверждается экспериментами по распылению пленок PbX на подложках BaF<sub>2</sub>(111), рассмотренными в [328].

Микромаскирование заключается в том, что самоформирующаяся маска субмикронных размеров, образованная слабораспыляемыми химическими соединениями, локализуется на определенных участках поверхности образца и препятствует распылению нижележащей области материала. В результате могут формироваться микроструктуры типа выступов, игл, конусов. В литературе достаточно подробно описаны эффекты формирования микроструктур в ходе плазменного травления Si [329], SiC [330] и других материалов [331, 332]. К настоящему моменту установлено, что основным источником материала микромасок в реакторах ВЧИ-

плазмы служит алюминий, распыляющийся с поверхности электрода-подложкодержателя или стенок реактора состава  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и пересаживающийся на поверхность образца. Причиной возникновения на поверхности конических образований может быть присутствие примеси с коэффициентом распыления меньшим, чем у материала. Коническая форма приобретается вследствие того, что коэффициент распыления зависит от угла падения ионов [318].

Анализ экспериментальных данных показал, что замена алюминиевого подложкодержателя на кремниевый приводит к резкому подавлению эффекта образования микровыступов. С целью определения химической природы посторонних элементов микромасок и их источника было проведено сравнительное ВИМС-исследование пленок  $\text{PbX}$ , обработанных на алюминиевом и кремниевом подложкодержателях. Элементный состав приповерхностной области пленок в обоих случаях содержал алюминий и фтор. Обнаружено, что в случае пленок, обработанных на алюминиевом электроде, концентрации  $\text{Al}$  и  $\text{F}$  в приповерхностной области в среднем выше соответственно на 1 и 2 порядка, чем для пленок, обработанных на кремниевом подложкодержателе. ВИМС-спектры для пленок  $\text{PbSe}$  представлены на рис. 91.

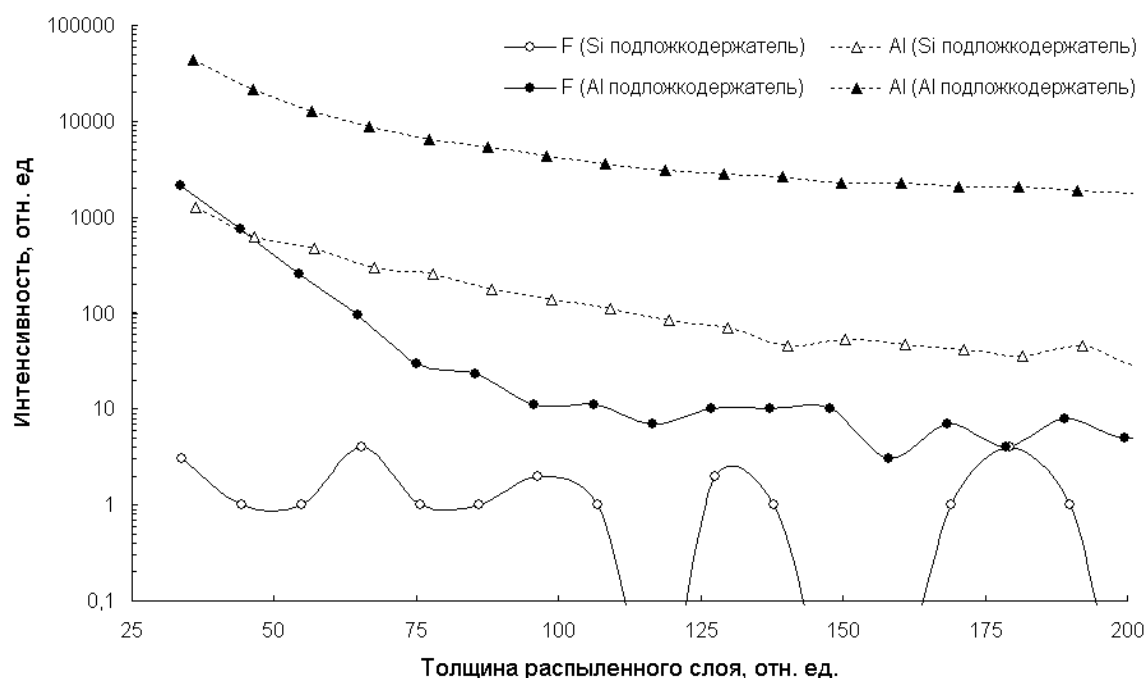


Рис. 91. ВИМС-профили для пленок  $\text{PbSe}$  после плазменной обработки

Алюминий может присутствовать на поверхности пленок за счет распыления электрода. Относительно неожиданным стал факт накопления значительных концентраций фтора на микроструктурированной поверхности. Присутствие следовых концентраций фтора может быть обусловлено распылением полимерных соединений со стенок реактора или открытых участков фторсодержащих подложек. Одновременное присутствие F и Al может приводить к сильному микромаскированию, поскольку соединения Al-F стабильны и слабораспыляемы [329].

По всей видимости, нуклеация микромасок в случае распыления алюминиевого электрода связана с локализацией ионизованных Al-содержащих частиц в местах выхода дислокаций за счет встроенного заряда дислокационных линий. Зафиксированное высокое содержание F и Al на поверхности модифицированных пленок дает основания полагать, что микромасками служат нелетучие фториды алюминия или свинца. Механизм формирования микромасок непосредственно в области выходов пронизывающих дислокаций заключается в реакции фтора со свинцом, сегрегация которого происходит в атмосферах Коттрела дислокаций [333, 334]. Не исключен и эффект накопления распыленных с алюминиевого электрода-подложкодержателя заряженных наночастиц Al в области дислокаций. Физическая модель микромаскирования дислокаций в ходе плазменной обработки пленок PbX представлена на рис. 92.

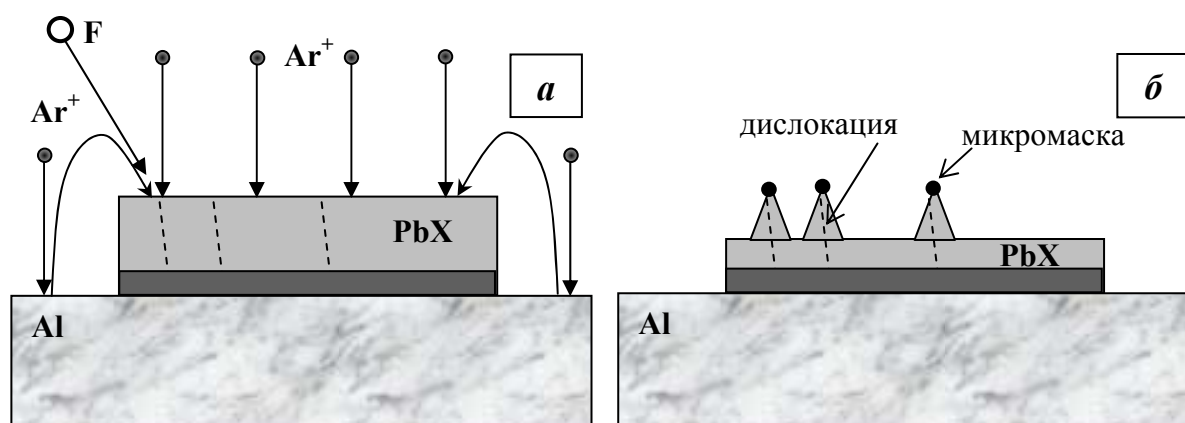
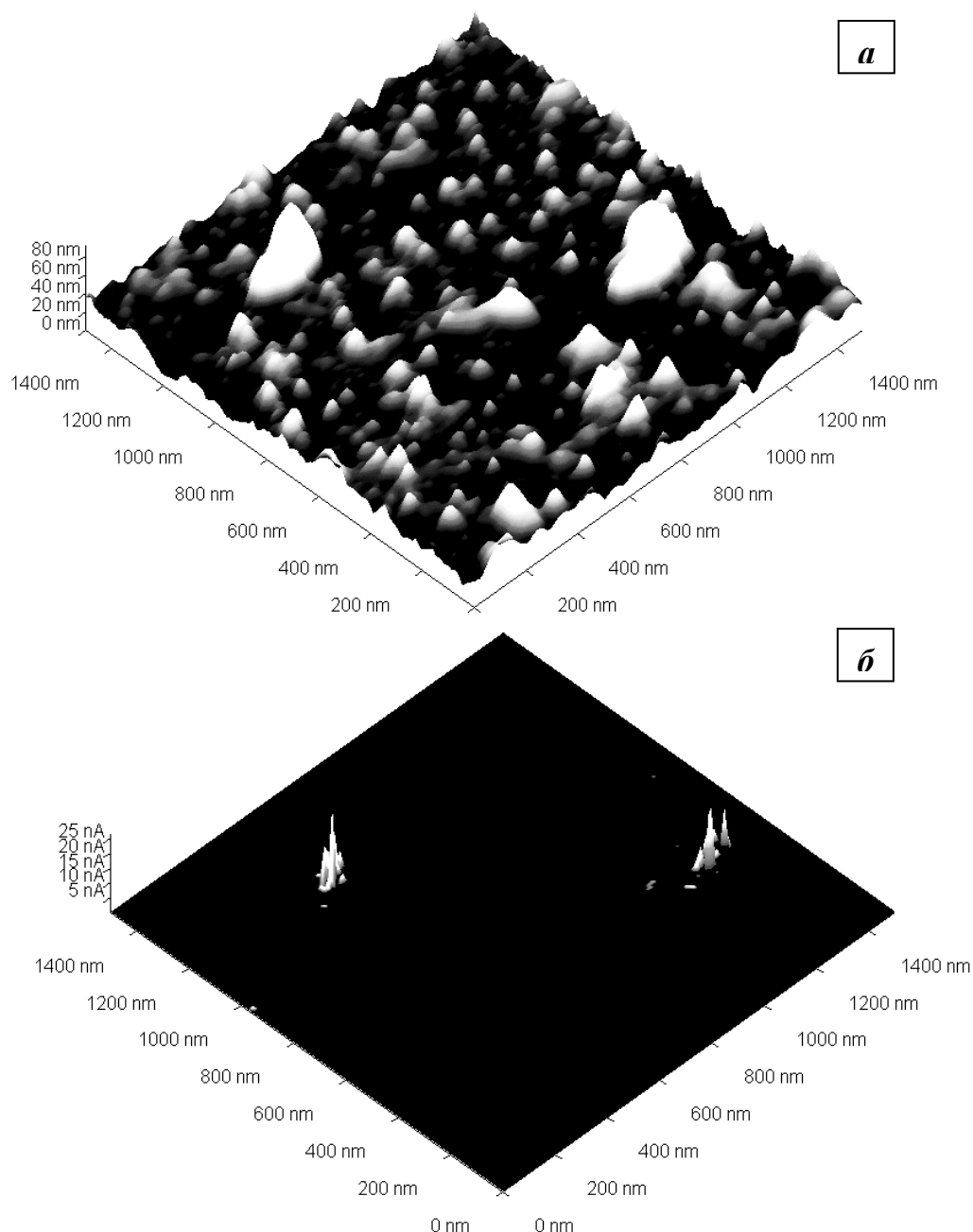


Рис. 92. Модель микромаскирования дислокаций при плазменной обработке пленок PbX: а – исходная пленка, б – пленка после плазменного распыления

Для определения электрических параметров фазы, дающей вклад в образование микромасок, методами контактной АСМ с использованием кантилеверов с проводящим покрытием были проведены измерения карты тока по поверхности обработанных в плазме пленок  $\text{PbX}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ . Параллельно с исследованием рельефа поверхности проводилась регистрация тока, протекающего в системе зонд-поверхность, который, при условии постоянного контактного сопротивления, пропорционален удельной проводимости исследуемой точки. Было обнаружено, что в области вершин микровыступов, соответствующих областям выхода дислокаций на исходной поверхности, присутствуют участки с высокой проводимостью. АСМ-изображение участка пленки с микровыступом и соответствующая карта тока приведены на рис. 93.

В рамках исследуемой системы высокопроводящей фазе может соответствовать либо алюминий, внесенный в данную область в процессе плазменной обработки за счет распыления электрода, либо свинец, аккумулированный в области дислокаций в атмосферах Коттрела. В литературе отсутствует информация об электрических свойствах тонких пленок  $\text{Al}_{1-x}\text{F}_x$ , получаемых при распылении алюминия во фторсодержащей плазме. Это осложняется тем, что пленки могут быть неоднородными по составу и толщине, содержать большое число дефектов и примесных атомов. Однако известно [335, 336], что такие слои не являются диэлектрическими и не обладают высоким удельным сопротивлением. На основании данных работы [335] можно оценить, что удельное сопротивление пленок  $\text{Al}_{1-x}\text{F}_x$  в направлении роста находится на уровне  $10^{-3}$  Ом·см. Если учесть, что удельное сопротивление теллурида или селенида свинца превышает это значение на несколько порядков, то становится объяснимым появление высокопроводящей фазы на поверхности микровыступов.

Таким образом, причиной формирования микромасок в области дислокаций может служить присутствие встроенного заряда, локализуя ионизованные частицы  $\text{Al}^+$ , или избыточного  $\text{Pb}$ , вступающего в реакцию со фтором. В первом случае микромаскирование может осуществляться слабораспыляемыми соединениями  $\text{AlF}_x$ , во втором –  $\text{PbF}_x$ .



*Рис. 93. Трехмерное АСМ-изображение (а) пленки PbSe после плазменной обработки и соответствующая карта тока (б)*

С практической точки зрения, появление микровыступов является нежелательным явлением, поскольку они могут повреждать вышележащие слои (металлизацию) и мешать при создании меза- и наноструктур. С целью устранения эффекта микромаскирования можно предложить несколько приемов. Во-первых, следует попытаться увеличить энергию ионов. При достижении ионами определенной пороговой энергии возможно добиться повреждения областей маски и снижения плотности микровысту-



пов. Эффективность такого подхода показана в работе [337]. Во-вторых, необходимо исключить распыление алюминия (закрытие столика кремниевой пластиной) и провести очистку стенок плазменного реактора в кислородной плазме от продуктов загрязнения, накопленных в ходе предыдущих циклов обработки. В этих условиях микровыступы не формируются [295, 338]. Более того, в ходе плазменной обработки исходные треугольные ямки выхода пронизывающих дислокаций приобретают округлую форму за счет изотропного латерального распыления [338].

В завершение приведем еще один эксперимент, свидетельствующий о важной роли соединений фтора в процессе микромаскирования дислокаций пленок  $PbX$ . Для этой цели была проведена плазменная обработка  $PbSe/CaF_2/Si(111)$  во фторсодержащей плазме  $Ar/SF_6$ . Для уменьшения скорости распыления и усиления эффектов химического травления ВЧ-смещение на электрод-подложкодержатель не подавалось. Обработка проводилась при размещении образцов на кремниевой пластине. В результате наблюдалась классическая картина формирования двух групп выступов на поверхности (рис. 94).

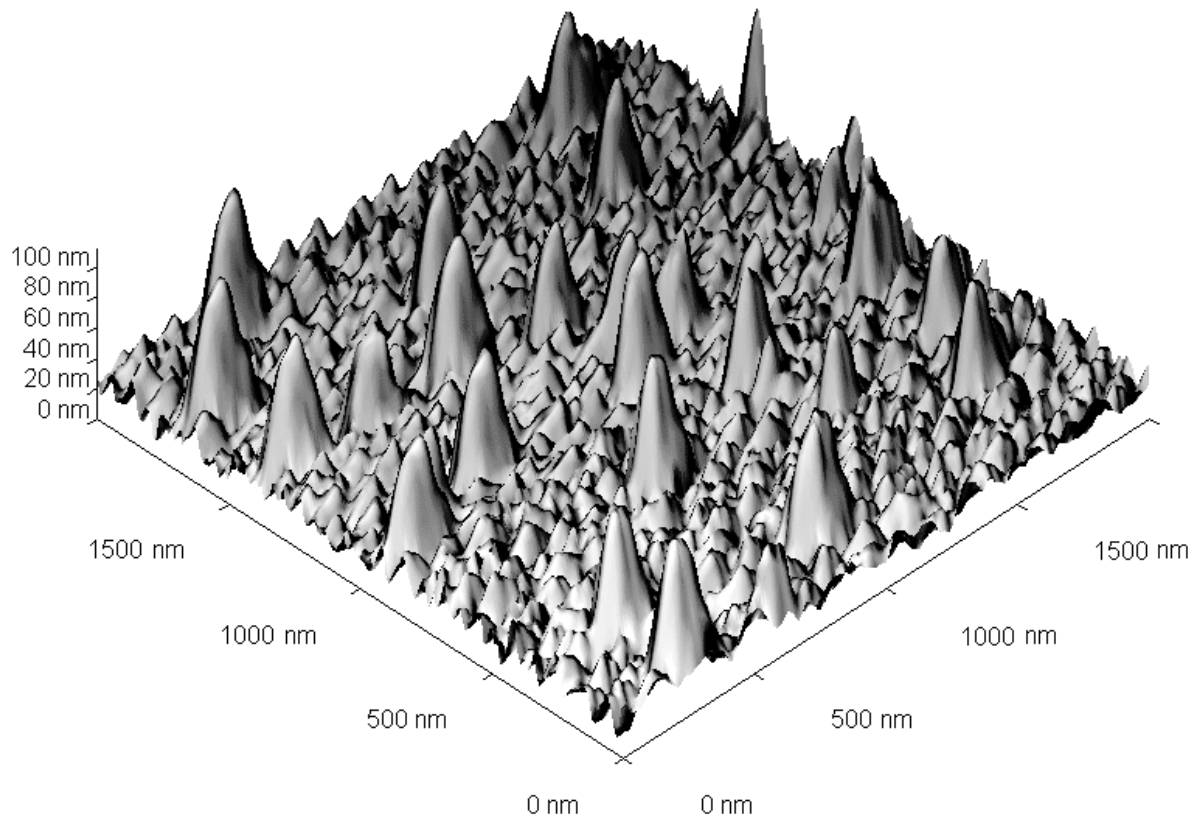


Рис. 94. Характерное трехмерное АСМ-изображение поверхности пленки  $PbSe$  на подложке  $CaF_2/Si(111)$  после обработки во фторсодержащей плазме  $Ar/SF_6$

Надо полагать, что в данном случае микромаскирующим слабо-распыляемым материалом может быть  $PbF_x$ . Поскольку используемые в данных экспериментах пленки были *n*-типа проводимости, халькогениды свинца обладали излишним  $Pb$ , накапливающимся в атмосферах Коттрела, окружающих линии дислокаций. Таким образом, практическое получение массивов наноструктур халькогенидов свинца в аргоновой ВЧИ-плазме должно проводиться при исключении содержания фтористых соединений. Полученные результаты по исследованию подавления эффектов микромаскирования были использованы для формирования массивов наноструктур, что будет описано в следующем разделе.

#### ***3.2.4. Морфологические свойства наноструктур $PbX$ , формируемых при обработке в аргоновой плазме***

Важной практической задачей является формирование на поверхности плотного массива нановыступов, геометрические размеры которых соответствовали бы условиям размерного квантования. Для решения необходимо подавить возникновение микровыступов, для чего нужно исключить появление эффекта микромаскирования, и значительно уменьшить скорость распыления для стабилизации происходящих процессов. Среди различных приемов наиболее выгодным технологическим подходом является проведение плазменной обработки при отсутствии смещения на электроде-подложкодержателе. В этом случае не происходит распыления алюминиевого электрода и образования микромаски на местах выхода пронизывающих дислокаций. Не менее важно, что при этом сводятся к минимуму радиационные повреждения материала и будет удален минимальный приповерхностный слой.

Для формирования массивов наноструктур  $A^{IV}B^{VI}$  в данной работе применена обработка в аргоновой ВЧИ-плазме при отсутствии ВЧ-смещения на электроде, при этом энергия ионов  $Ar^+$  была минимальна и составляла 10–25 эВ. Расход  $Ar$  составлял  $100 \text{ нсм}^3/\text{мин}$ , рабочее давление – 1,2 Па, длительность обработки – 2 мин. В таком режиме путем одношагового процесса плазменной обработки на поверхности эпитаксиальных пленок халькогенидов свинца на кремнии получены массивы наноструктур с параметрами, близкими к пределам квантово-размерных эффектов [147]. Полученные данные сравнимы с параметрами струк-

тур, формируемых более дорогостоящими и сложными эпитаксиальными методами [86].

Типичные АСМ-изображения массива наноструктур PbX (на примере PbSe) приведены на рис. 95, 96. Плотность расположения нановыступов составляла от  $1 \cdot 10^9$  до  $8 \cdot 10^9$  см<sup>-2</sup> в зависимости от обрабатываемой структуры. Средняя высота нановыступов была 10–25 нм, средний латеральный размер у основания – 100 нм. Среднее квадратичное отклонение структур по высоте составляло 45–50%. Заметной ступени травления в данном случае не наблюдалось, поскольку происходило распыление только приповерхностной (~25–30 нм) области пленок. Обнаружено, что увеличение продолжительности обработки выше 120 с приводило к увеличению толщины распыленного слоя, появлению ступени травления и определенному увеличению высот наноструктур наряду с возникновением заметного нежелательного разброса их геометрических параметров.

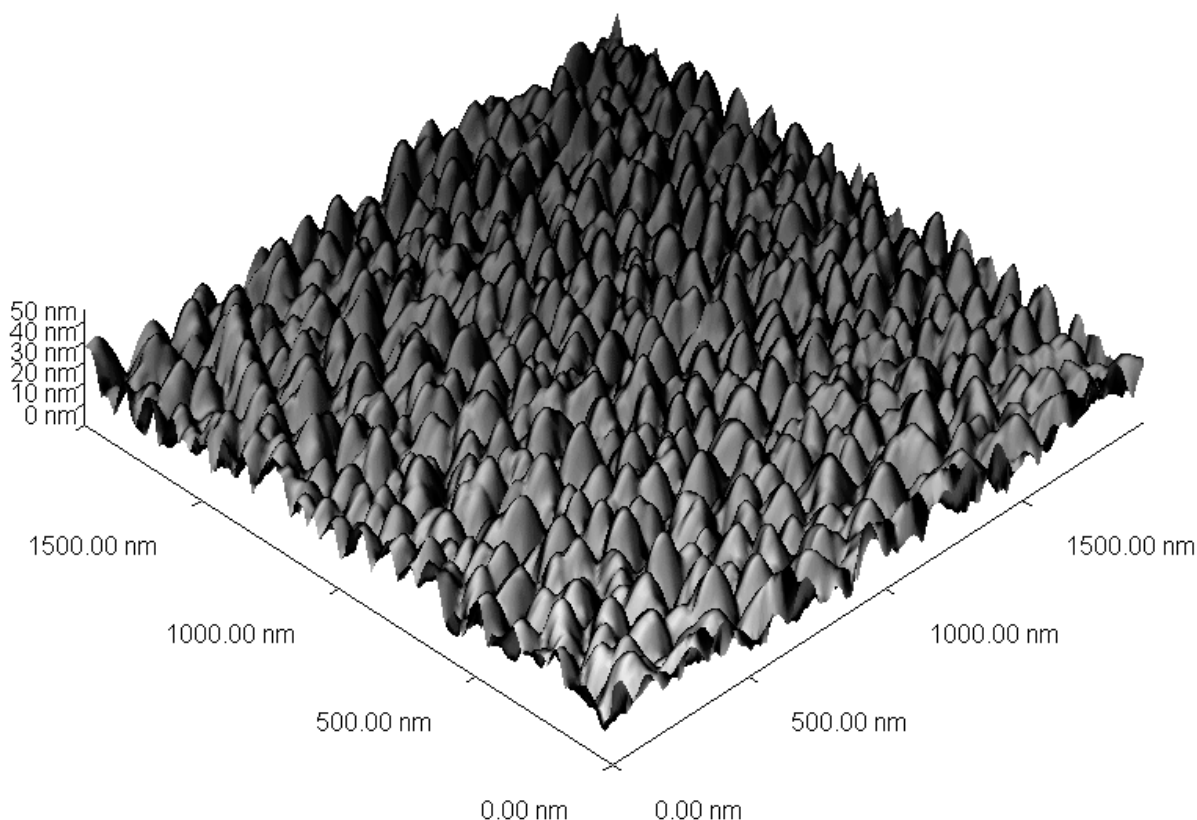


Рис. 95. Трехмерное АСМ-изображение массива нановыступов халькогенидов свинца, сформированного на поверхности эпитаксиальной пленочной структуры PbSe/CaF<sub>2</sub>/Si(111)

Важным шагом явилось исследование параметров наноструктур PbX при вариации длительности обработки в сторону уменьшения (60 с). В результате были получены массивы наноструктур со следующими морфологическими параметрами: средней высотой нановыступов – 5–10 нм, средним латеральным размером у основания – 100–200 нм. Как видно из приведенных значений, за счет уменьшения длительности обработки удалось уменьшить высоты наноструктур и величину их разброса, что связано с уменьшением толщины распыленного в ходе плазменной обработки приповерхностного слоя пленок PbX.

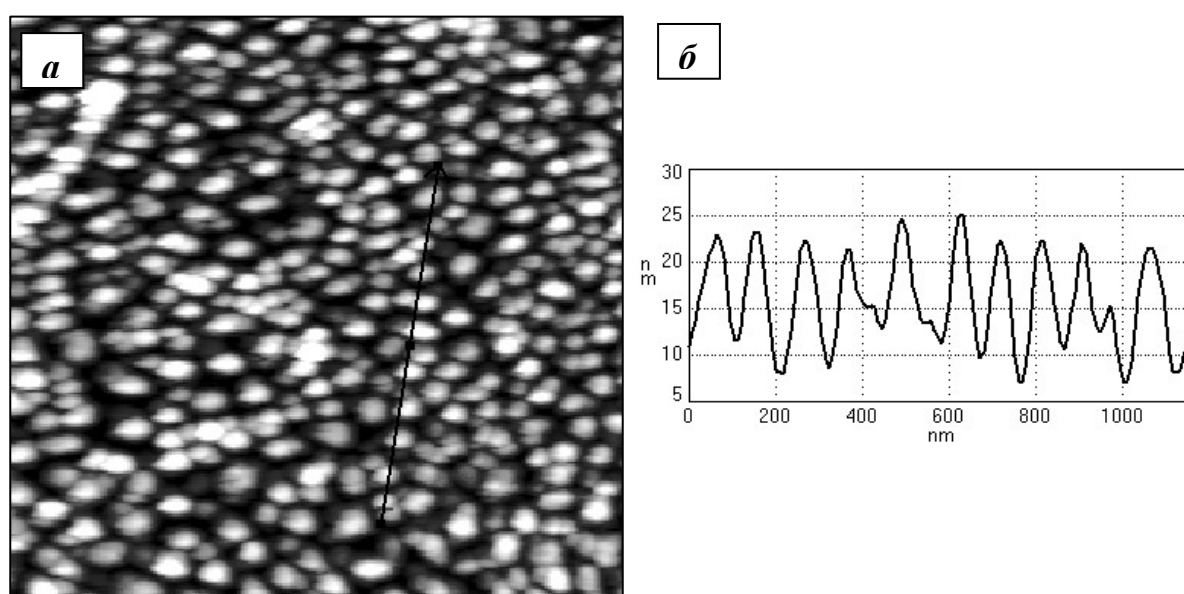
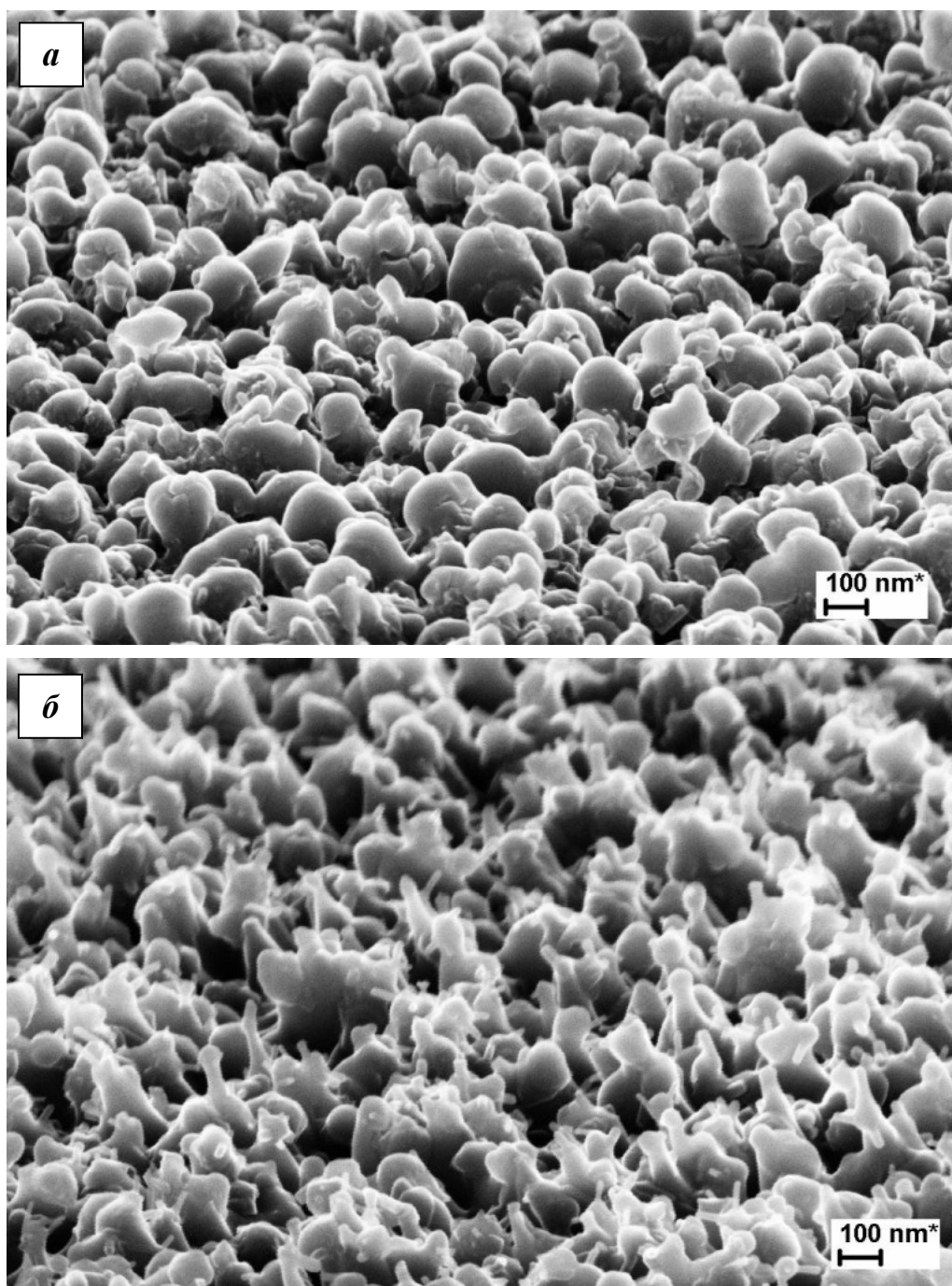


Рис. 96. АСМ-изображение массива нановыступов PbX (а) и профилограмма типичных нановыступов (б), полученных при обработке поверхности пленок PbSe/CaF<sub>2</sub>/Si(111) в аргоновой ВЧИ-плазме

Следующей решаемой задачей явилось исследование возможности применения разработанной методики получения наноструктур PbX при больших величинах ВЧ-смещения, являющихся более воспроизводимыми и стабильными. Эксперименты были проведены для мощности ВЧ-смещения 200 Вт, расход аргона составлял 10 нсм<sup>3</sup>/мин, давление аргона равнялось 0,08 Па, длительность – 45 с.

Исследования полученных в данном режиме массивов наноструктур PbX (PbSe) методами СЭМ высокого разрешения позволили выявить детальные особенности морфологии получаемых нанообъектов.



*Рис. 97. СЭМ-изображения массивов наноструктур, сформированных на поверхности пленки PbSe в ВЧИ-плазме с мощностью ВЧ-смещения 200 Вт при размещении образца на Al (а) и Si (б) подложкодержателе*

На рис. 97 показаны эти массивы при размещении обрабатываемых структур PbX/CaF<sub>2</sub>/Si(111) на алюминиевом (рис. 97,а) и кремниевом (рис. 97,б) электродах-подложкодержателях. Средний латеральный размер нановыступов у основания составил 100–250 нм и 50–150 нм соответственно. Высота наноструктур равнялась 150–175 нм для Al подложкодержателя и ~100 нм для Si подлож-

кодержателя. Поверхностная плотность расположения нановыступов практически не зависела от типа плазменной обработки и составляла  $4 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ . Важным результатом является показанная возможность снижения размеров наноструктур практически вдвое, до пределов квантово-размерных эффектов, за счет использования электрода из кремния. Причиной влияния материала электрода-подложкодержателя на морфологию наноструктур на поверхности является, по всей видимости, отвод тепла подложкодержателем и поглощение им радикалов плазмы, что влияет на поверхностные процессы плазменного травления пленок.

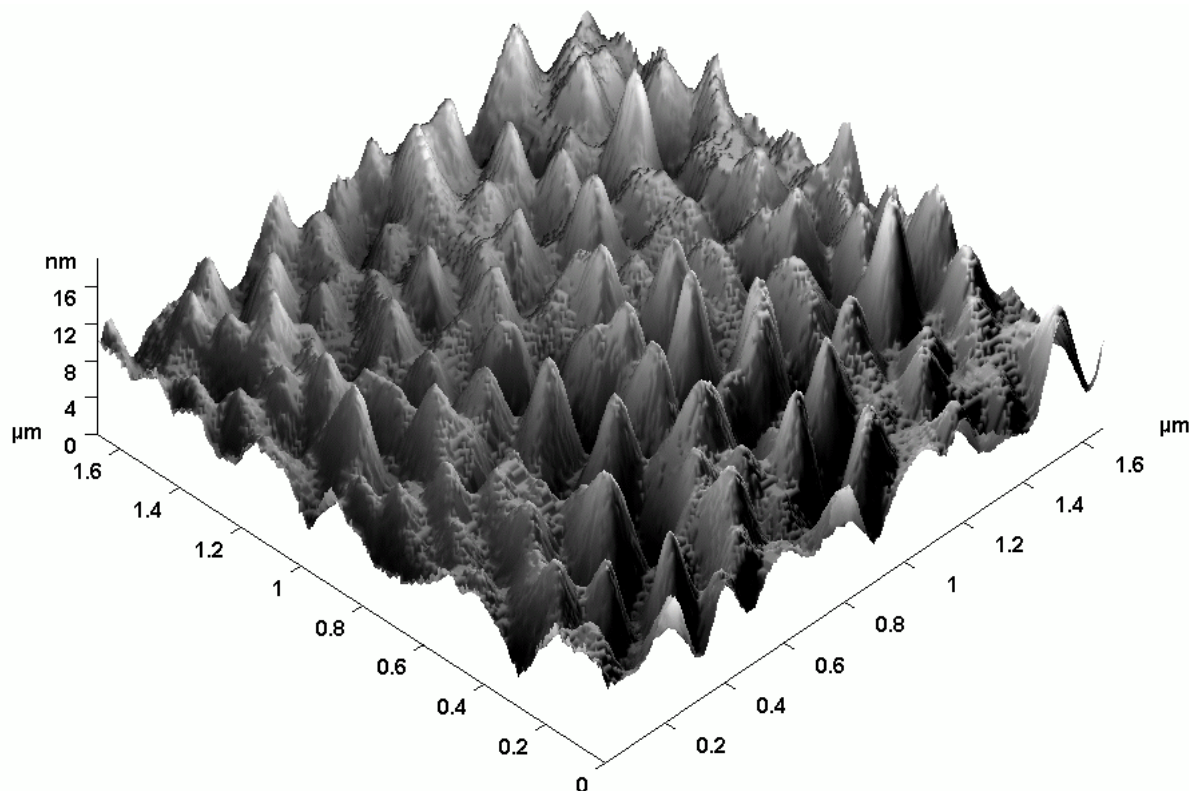
Из СЭМ-изображений на рис. 97 хорошо видно, что получаемые наноструктуры халькогенидов свинца имеют округлую и разветвленную (в ряде случаев близкую к «грибообразной») форму. Такая морфология поверхностных образований позволяет говорить о значительной роли процессов переосаждения в ходе плазменного распыления или перекристаллизации в ходе плазменно-стимулированного испарения материала. Согласно современным концепциям плазмостимулированного наноструктурирования [339, 340], механизмы формирования наноструктур представляют собой не чистое распыление материала, а в большинстве случаев комбинацию «*top-down*» процессов, таких как плазменное селективное распыление, и «*bottom-up*» самоорганизации путем поверхностной диффузии и переосаждения материала.

### ***3.2.5. Исследование влияния внешних воздействий на параметры наноструктур халькогенидов свинца, получаемых методом плазменной обработки***

Данный раздел посвящен экспериментальным исследованиям по модификации параметров получаемых нановыступов, изменению их размеров и степени однородности при использовании дополнительных технологических процедур, таких как термический отжиг и электронное облучение, влияющих на структуру и элементный состав приповерхностных областей пленок халькогенидов свинца.

### 3.2.5.1. Влияние термического отжига на морфологические параметры наноструктур халькогенидов свинца

Для определения влияния отжига на параметры наноструктур использовались пленки PbX (PbSe) со сформированными наноструктурами с поверхностной плотностью  $4 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$  и средним латеральным размером у основания 100–200 нм (рис. 98).



*Рис. 98. Трехмерное АСМ-изображение наноструктур на поверхности пленки PbSe, полученных в режиме плазменной обработки без ВЧ-смещения длительностью 1 мин*

Отжиг проводился при температуре 400°C в вакууме ( $\sim 1 \cdot 10^{-5}$  Торр) в течение 1 часа. Температура процесса примерно соответствовала температуре подложки эпитаксии пленки селенида свинца. АСМ-изображение наноструктур PbX на поверхности пленки после проведения отжига приведено на рис. 99,а. Плотность нановыступов не изменилась и составила  $4 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ . Также постоянными остались и латеральные размеры структур (100–200 нм). Высота наноструктур в ходе отжига увеличилась в среднем в два раза и составила 15–25 нм (рис. 99,б). По всей видимости, явление увеличения высот наноструктур халькогенидов



свинца при термическом воздействии обусловлено процессами поверхностной диффузии и выносом материала на вершины имеющихся особенностей нанорельефа. Полученный результат примечателен тем, что достаточно высокотемпературная термообработка не разрушает созданный ансамбль наноструктур, что свидетельствует о совместимости предложенной методики формирования массивов наноструктур PbX с термическими процессами полупроводниковой интегральной технологии.

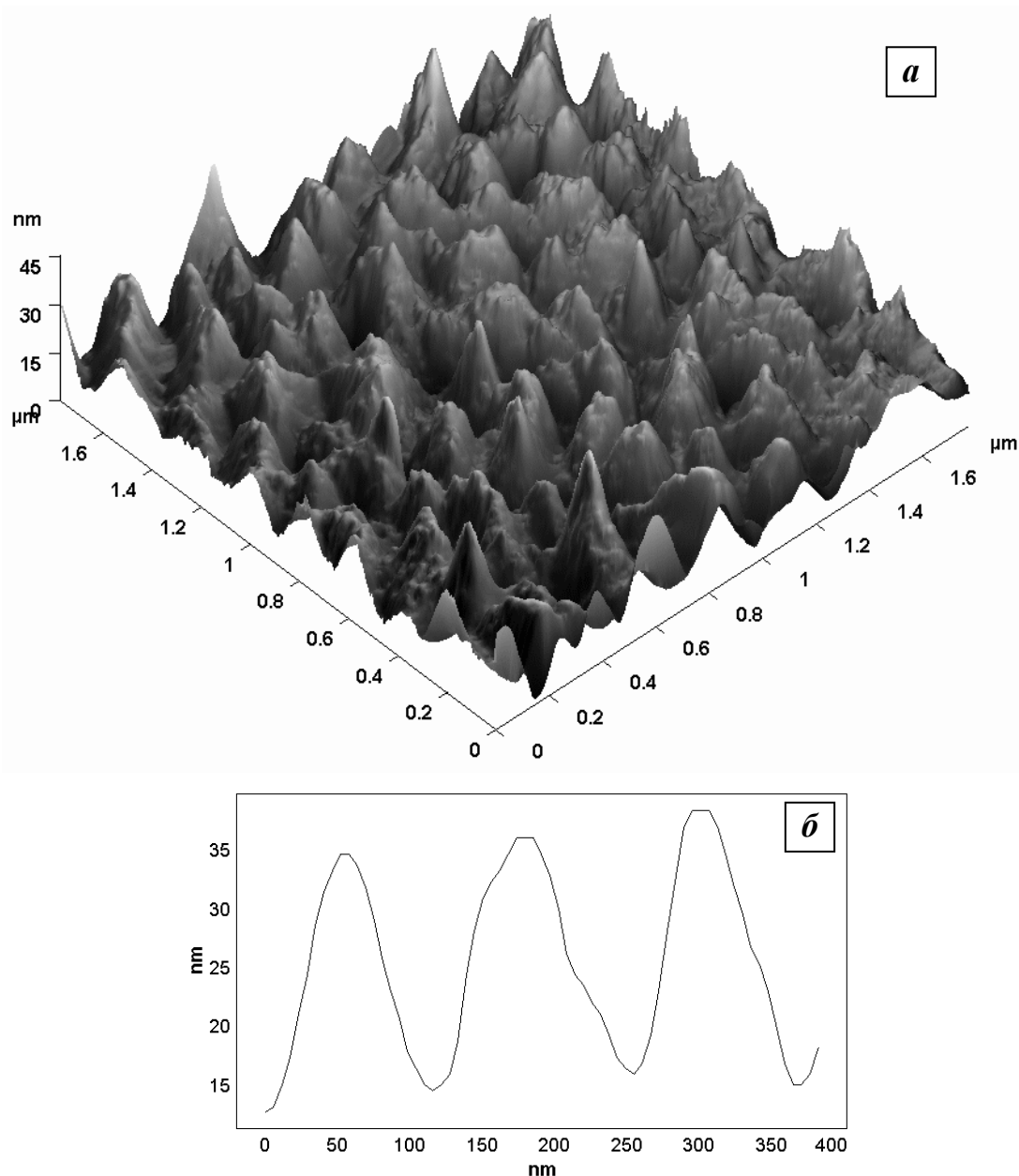


Рис. 99. Трехмерное АСМ-изображение (а) и АСМ-профилограмма (б) наноструктур на поверхности пленки PbSe, полученных в режиме плазменной обработки без ВЧ-смещения длительностью 1 мин и подвергнутых вакуумному отжигу при 400°C

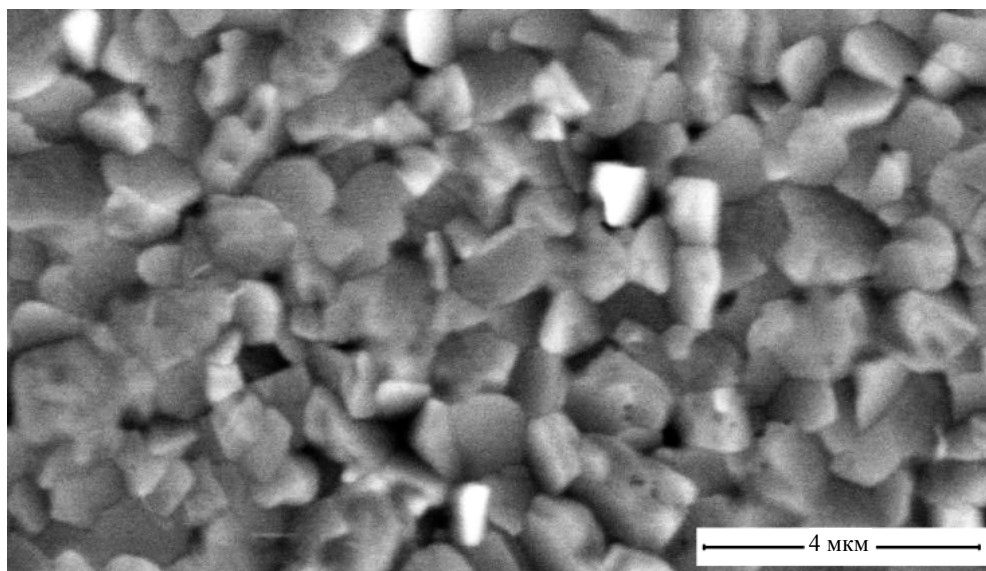


### **3.2.5.2. Влияние электронного облучения на процессы наноструктурирования поверхности поликристаллических пленок халькогенидов свинца в плазме**

В настоящее время новым актуальным направлением технологии становится применение электронного облучения для модификации морфологических и структурных свойств полупроводниковых наноструктур [341]. Облучение электронами традиционно используется для управления концентрацией носителей заряда в халькогенидах свинца, позволяя получать полностью компенсированное состояние [342]. Ниже мы опишем результаты работы [343], в которой приведены результаты экспериментальных исследований влияния облучения высокоэнергетичными электронами на морфологию поверхности пленок PbX и ее последующую модификацию в ходе плазменной обработки.

Исследования выполнялись на поликристаллических пленках PbS, которые выращивались на подложках BaF<sub>2</sub>(111) методом МЛЭ при температуре подложки 100°C. Облучение структур проводилось пучком электронов с энергией 2 МэВ и флюенсом  $\Phi = 1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> при комнатной температуре на воздухе на установке ЭЛУ-4. Мощность ВЧ-смещения при плазменной обработке составляла 200 Вт, расход аргона – 10 нсм<sup>3</sup>/мин, давление в камере плазменного реактора – 0,08 Па, длительность обработки – 60 с. Поверхность исходных поликристаллических пленок PbS/BaF<sub>2</sub>(111) характеризовалась наличием нанорельефа, связанного с зернами поликристаллического материала (рис. 100). Средняя плотность зерен составляла  $1 \cdot 10^8$  см<sup>-2</sup>. Высота структур на поверхности была 35–40 нм, латеральный размер у основания – 0,6–1,5 мкм.

После проведения плазменной обработки исходных необлученных пленок PbS имела место модификация поверхности, характеризующаяся незначительным увеличением высот зерен на поверхности до 45–55 нм. Важной особенностью плазменной обработки в данном случае явилось то, что при плазменном распылении поликристаллических пленок PbS/BaF<sub>2</sub>(111) отсутствовали эффекты микромаскирования и формирования развитого микрорельефа. Это связано с отсутствием в объеме зерен PbS пронизывающих дислокаций, которые могут служить центрами нуклеации микромасок для монокристаллических пленок халькогенидов свинца.



*Рис. 100. Электронно-микроскопическое изображение поверхности поликристаллической пленки  $\text{PbS}/\text{BaF}_2(111)$*

Для анализа процессов распыления поликристаллических пленок  $\text{PbX}$  необходимо учитывать возрастающую роль поверхности межзеренных границ [344, 345]. В ВЧИ-плазме ионы бомбардируют поверхность под средним углом  $0^\circ$  относительно нормали. При падении ионов по нормали к поверхности зерна травятся медленнее, чем области между ними, и в дополнение к этому за счет рассеяния ионов от боковых граней зерен имеет место локальное увеличение скорости распыления в областях между ними. Поэтому в ходе плазменной обработки может иметь место увеличение высот зерен относительно среднего уровня поверхности. Формирование такого рода рельефа качественно может быть описано с использованием теории эрозии первого порядка, разработанной Картером [346]. Вместе с тем поверхность поликристаллического материала может увеличивать свою шероховатость в процессе распыления за счет различной кристаллографической ориентации множества отдельных кристаллитов, поскольку коэффициенты распыления кристаллитов, имеющих различную ориентацию по отношению к потоку ионов, бомбардирующих поверхность, различны [347]. Таким образом, увеличение высот зерен на поверхности поликристаллических пленок  $\text{PbS}$  в ходе плазменной обработки от 40 до 55 нм вызвано особенностями распыления отдельных зерен и преимущественного распыления областей между ними.

Пленки сульфида свинца, подвергнутые электронному облучению, обладали такой же морфологией поверхности, что и исходные пленки. Было установлено, что исходная толщина и морфология поверхности пленок после проведения электронного облучения не претерпела какой-либо экспериментально обнаруживаемой модификации. Распыления материала при электронном облучении не происходило. Однако после проведения плазменной обработки облученных структур имело место значительное изменение состояния поверхности. На рис. 101 представлены трехмерное АСМ-изображение и профилограмма характерного участка поверхности пленки сульфида свинца после облучения и плазменной обработки. На поверхности пленок PbS, подвергнутых двухстадийной обработке, происходило формирование отдельных крупных микровыступов. Плотность данных микроструктур составляла  $(2-3) \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ , латеральные размеры – 1,4–2,0 мкм. Средняя высота микровыступов составляла 580–700 нм, значительно превышая размах рельефа для исходной поверхности.

Известно, что в ходе обработки тонких пленок сульфида свинца с энергией электронов порядка единиц МэВ и высоким флюенсом  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  имеет место увеличение концентрации кислорода в приповерхностном слое [348]. Данный эффект связан с радиационно-стимулированной адсорбцией и диффузией, идущих по вакансионному механизму. Ранее было показано [349], что на поверхности пленок PbS после облучения формируется набор оксидных фаз свинца  $\text{Pb}_m\text{O}_n$ . При дозе  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  толщина модифицированного оксидосодержащего слоя может достигать 200 нм. При этом распределение по толщине приповерхностного слоя оксидной фазы  $\text{Pb}_m\text{O}_n$  может быть достаточно неоднородным. В ходе распыления поверхности облученных пленок в плазме локальные кластеры  $\text{Pb}_m\text{O}_n$  имеют значительно более низкую скорость распыления, чем сильнораспыляемый сульфид свинца. В результате плазменной обработки такие области играют роль собственных микромасок материала, приводящих к локальному уменьшению скорости травления и формированию системы микровыступов на поверхности.

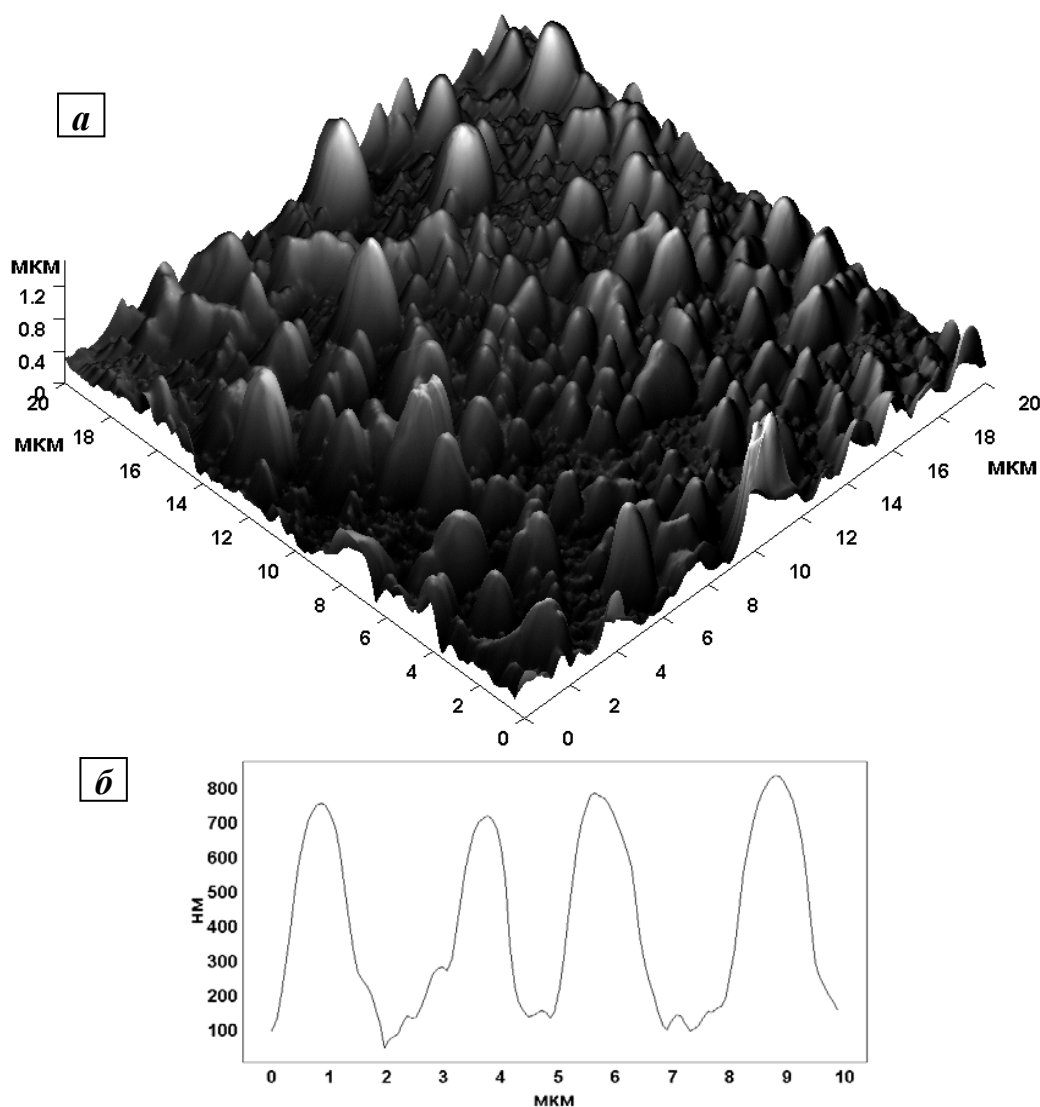


Рис. 101. Вид поверхности пленки  $\text{PbS}/\text{BaF}_2(111)$  после двухстадийного процесса электронного облучения и плазменной обработки:  
 а – трехмерное АСМ-изображение,  
 б – АСМ-профилограмма микровыступов на поверхности

### 3.2.6. Формирование массивов нанонитей халькогенидов свинца под маской травления методом плазменной обработки

Как было показано в главе 1, нанонити халькогенидов свинца, как правило, получают «*bottom-up*» методами осаждения и эпитаксиального роста, при этом одним из распространенных способов выращивания одномерных наноструктур служит каталитический рост по механизму «пар – жидкость – кристалл» [120–122, 125–127]. В настоящее время востребованным остается экономичный и универсальный метод формирования нанонитей на заданных участках поверхности в рамках традиционных «*top-*

*down*» операций, что является важным для интеграции нанопроволок PbX в устройства электроники на кремниевых подложках. В заключительном разделе книги будет описано получение одномерных наноструктур халькогенидов свинца на поверхности пленок PbX под накладной маской травления при использовании операции плазменного распыления поверхности, что является принципиально новым подходом [350].

В качестве исходных образцов выступали пленки PbSe, которые обрабатывались в аргоновой ВЧИ-плазме при ВЧ-мощности смещения 200–400 Вт. Особенностью данных экспериментов явилось осуществление процесса с использованием накладной маски, представляющей собой пластину монокристаллического кремния толщиной 380 мкм со сквозными периодическими круглыми отверстиями диаметром 75 мкм (рис. 102), когда между маской и пленкой селенида свинца создавался микрозазор величиной в несколько десятков микрон. Поскольку скорость распыления кремния в аргоновой ВЧИ-плазме для используемых режимов значительно ниже скорости распыления бинарных соединений PbX, то открываемые участки подложки Si практически не растравливались.

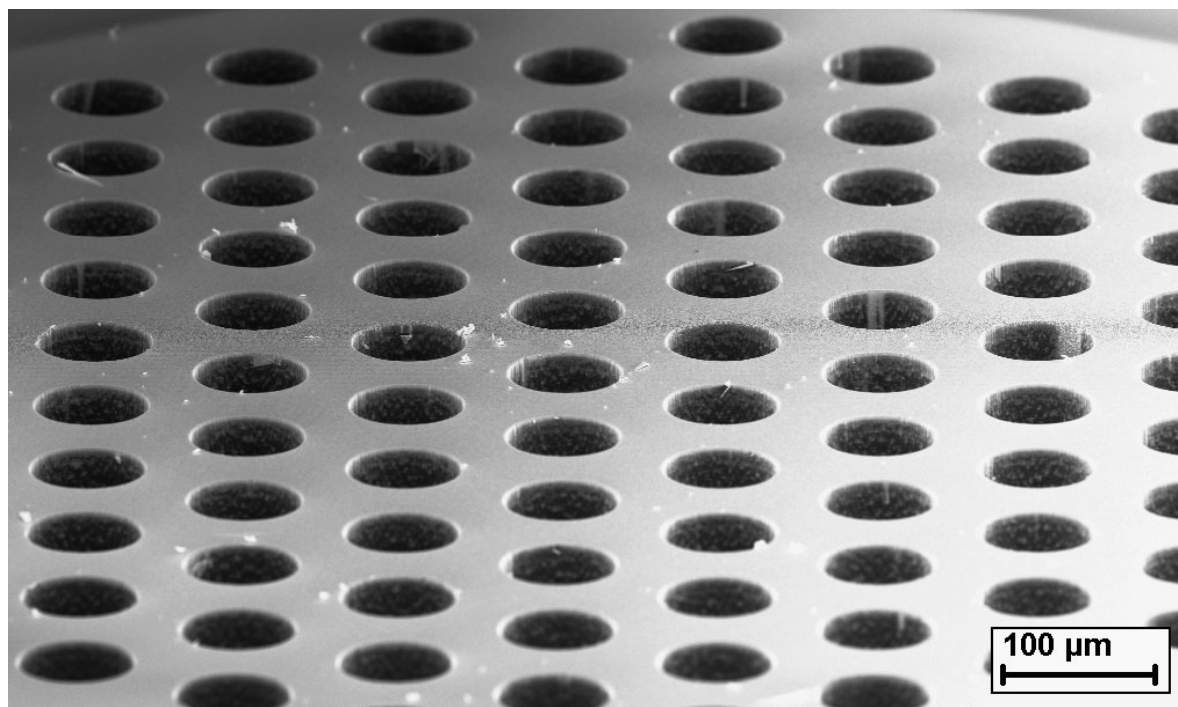
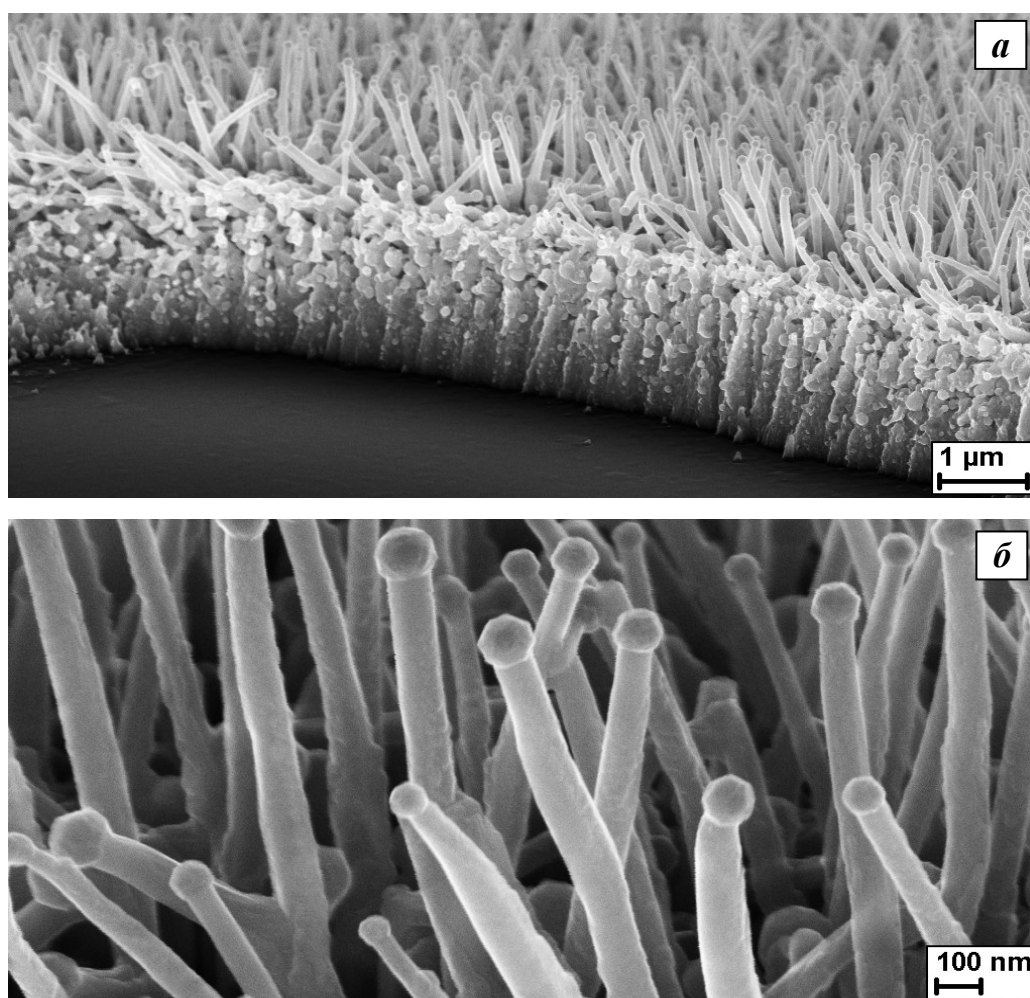


Рис. 102. СЭМ-изображение накладной кремниевой маски с системой колодцев

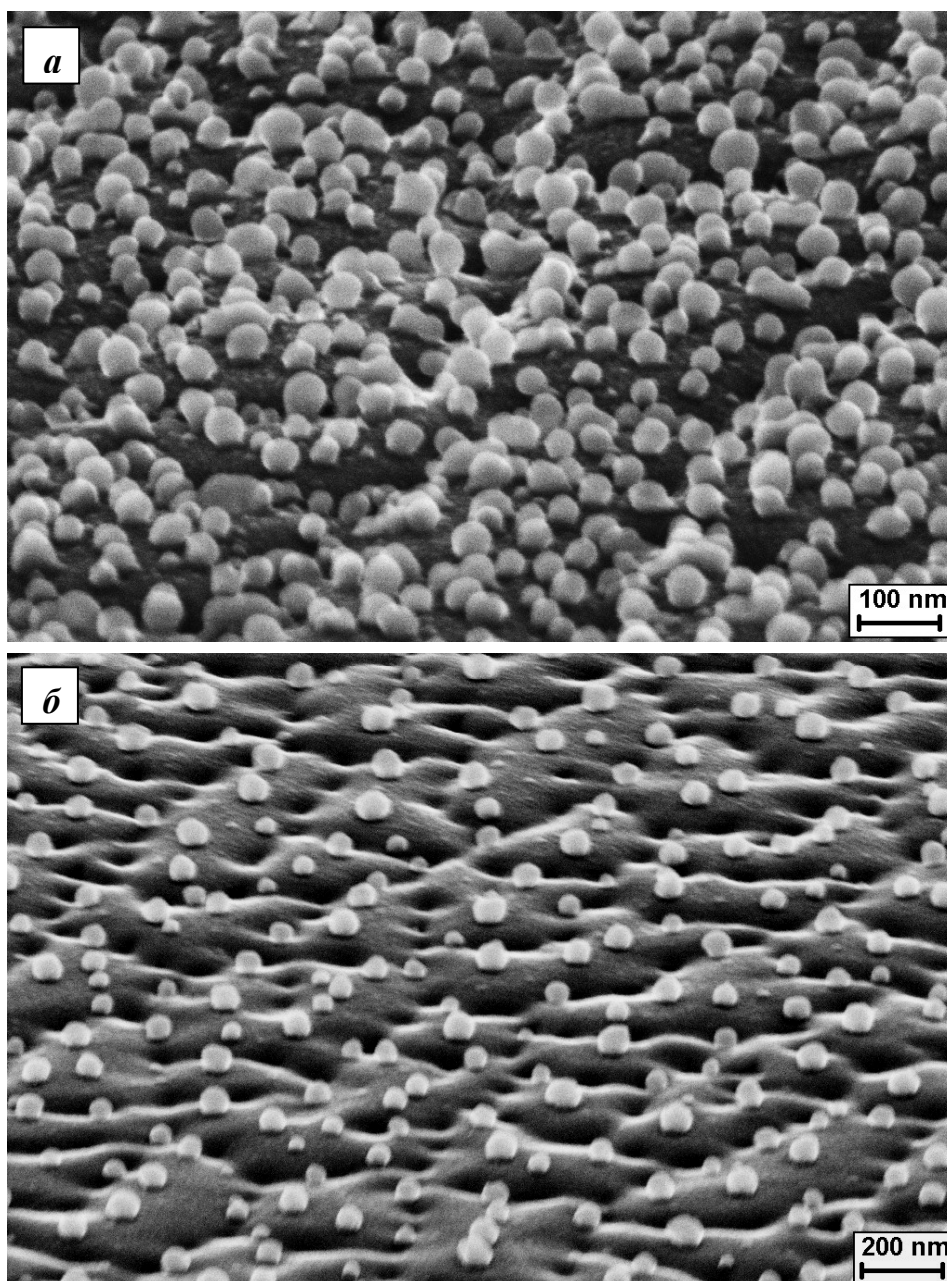
Новым эффектом, имеющим место при создании сквозных микроотверстий в пленках селенида свинца в данных условиях, стало формирование одномерных наноструктур на участках пленки PbSe, находящихся в процессе плазменной обработки под закрытыми маской областями в непосредственной близости от распыляемых участков. Типичные изображения таких наноструктур для пленки селенида свинца с исходной толщиной 1,7 мкм представлены на рис. 103.



*Рис. 103. СЭМ-изображения: а – края микроотверстия в пленке PbSe/CaF<sub>2</sub>/Si(111), сформированного методом плазменной обработки, б – нанопроволок (PbSe) на закрытом маской участке пленки вблизи края. Наклон образца при съемке 70°*

Высота нанопроволок цилиндрической формы достигала 1000–1200 нм при толщине 75–125 нм. На вершинах нанопроволок присутствовали квазисферические ограниченные наноструктуры диаметром 85–180 нм. Поверхностная плотность нанопроволок со-

ставляла  $(1-2) \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ . На участках поверхности пленок PbSe, находящихся под накладной маской и удаленных от области плазменной обработки на расстояние более 20–30 мкм, вместо формирования нанопроволок происходило образование сферических наноструктур диаметром 38–78 нм с уменьшающейся по мере увеличения расстояния от распыляемой области плотностью:  $2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$  для расстояния 750 мкм и  $4 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$  для 1500 мкм (рис. 104).



*Рис. 104. СЭМ-изображения сферических наноструктур (Pb) на поверхности пленки PbSe после плазменной обработки на расстоянии 750 мкм (а) и 1500 мкм (б) от края распыляемой области. Наклон образца при съемке – 70°*

Сравнение ЭДРА-спектров для исходных участков пленочных структур  $\text{PbSe}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  и областей  $\text{PbSe}$  с нанопроволоками показало эффект небольшого изменения соотношения металл-халькоген в сторону увеличения содержания свинца на 4–5 атомных % в рамках глубины анализа ( $\sim 1$  мкм) для областей селенида свинца под маской. При этом по площади участков под маской распределение элементов было однородным. На основании этих данных можно предположить, что формируемые одномерные нанообъекты являются кристаллическими структурами селенида свинца, а избыточный свинец сосредоточен в сферических образованиях.

Процессы распыления открытых областей пленок сопровождаются распространением распыляемых атомов под маску в области микрозазора, осаждением их на поверхности пленки и маски. Данный эффект может иметь место при условии высокой плотности пересыщенного пара, что наблюдается в ВЧИ-плазме за счет высоких коэффициентов распыления бинарных соединений халькогенидов свинца. СЭМ и ЭДРА-исследования внутренней стороны накладной кремниевой маски после проведения плазменной обработки показали в области радиусом до 120 мкм вокруг колодцев травления наличие слоя наноструктур  $\text{PbSe}$  размерами 100–150 нм. Для этого слоя отмечено сохранение соотношения атомов металл-халькоген по сравнению с исходной пленкой. Это подтверждает эффект сильного переосаждения распыляемого материала в виде отдельных молекул, что обсуждалось в разделе 3.2.2.

Комплекс полученных экспериментальных данных указывает на то, что формирование нанопроволок в процессе плазменной обработки происходит в результате каталитического роста по механизму «пар – жидкость – кристалл». Данный процесс состоит в том, что капли металла-катализатора на поверхности, находясь в контакте с пересыщенным паром осаждаемого полупроводникового материала, служат затравками для анизотропного роста нанопроволок [351]. В рассматриваемом случае пересыщенный пар халькогенидов свинца создается в микрозазоре под накладной маской за счет высокой скорости распыления халькогенидов свинца в ВЧИ-плазме и сильных эффектов переноса распыленного материала в область микрозазора (оценки показывают, что



объем нанопроволок составляет до 12% от общего распыленного материала пленки). При этом распыление селенида свинца проходит преимущественно в виде молекул PbSe и их комплексов, а доля атомарного свинца в распыленном материале невелика и составляет несколько атомных % [352]. Поскольку свинец обладает низкой температурой плавления, то, диффундируя по нагретой поверхности под маской, он коалесцирует в капли нанометровых размеров, что наблюдалось для эпитаксиальных методик формирования нано- и микроструктур PbX в [120, 353]. Далее при пересадке молекул PbX из пересыщенного пара происходит классический синтез по механизму «пар – жидкость – кристалл» одномерных наноструктур PbSe под затравками Pb, остающимися на их вершинах (рис. 105). Не исключается влияние фактора сильного электромагнитного поля на рост нанопроволок. Косвенно это подтверждается тем, что скорость роста исследуемых наноструктур на порядок превышает величины для эпитаксиальных методик [125]. Свинец в данном эксперименте выполняет роль, аналогичную специально наносимым на поверхность металлам-катализаторам с низкой температурой плавления (Au, In, Ga, Bi) в эпитаксиальных методиках формирования нанопроволок PbX по механизму «пар-жидкость-кристалл» [119, 125].

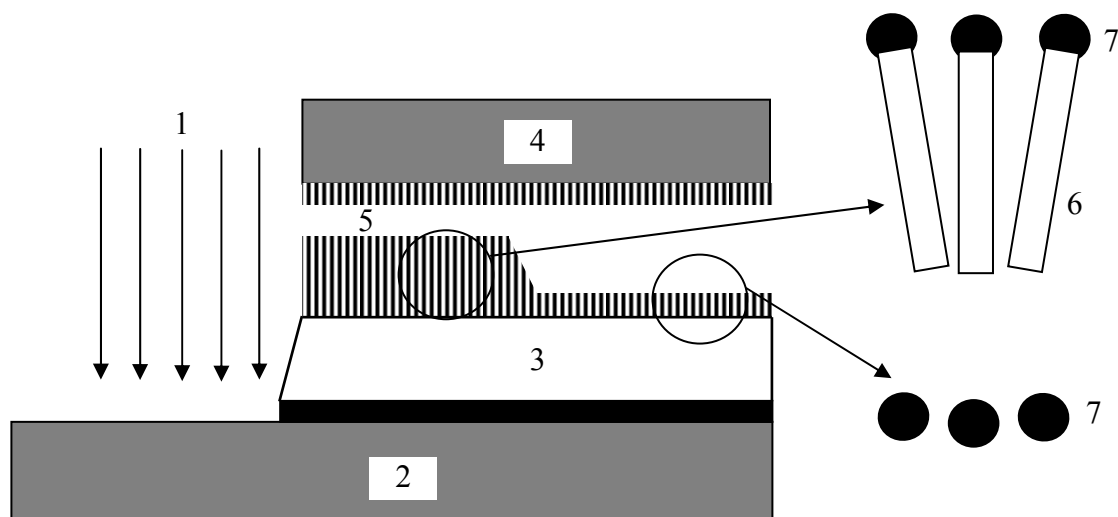


Рис. 105. Схематическое изображение процесса распыления в плазме пленки PbSe, сопровождающегося формированием массива одномерных наноструктур на закрытой части пленки вблизи края травления по механизму ПЖК:  
 1 – поток ионов  $Ar^+$ , 2 – подложка Si, 3 – пленка PbSe, 4 – накладная маска Si, 5 – микрозатравка, 6 – нанопроволоки PbSe, 7 – катализатор Pb

Явление самоорганизации капель свинца или олова рассматривалось для эпитаксиального роста нанопроволок  $PbX$  и  $Sn_{1-x}Pb_xS$  в [120, 121]. В нашем случае отсутствие каких-либо посторонних металлов-катализаторов в существенной концентрации подтверждено методом ЭДРА. Специфическим эффектом явилось образование массивов сферических структур катализатора (свинца) с уменьшающейся по мере удаления от зоны распыления плотностью. Это объясняется отсутствием достаточной для роста нитей концентрации пересыщенного пара селенида свинца, что не характерно для эпитаксиальных методов, когда плотность пара достаточно велика и однородна по подложке.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что локальное формирование нанопроволок селенида свинца на поверхности пленок  $PbSe/CaF_2/Si(111)$  под накладной маской травления при обработке в ВЧИ-плазме происходит за счет пересаживания активно распыляемого материала и роста структур  $PbSe$  в соответствии с механизмом «пар – жидкость – кристалл» на самоформирующихся затравках  $Pb$ . Особенности данного процесса связаны с образованием катализатора непосредственно атомами распыляемого материала (свинца), обеспечением локальной высокой плотности пересыщенного пара в силу аномально высоких скоростей распыления  $PbX$ , построением нанопроволок преимущественно распыляемыми молекулами  $PbX$  с сохранением стехиометрического состава обрабатываемой пленки. Обнаруженное явление формирования наноструктур может быть положено в основу методики целенаправленного локального выращивания нанонитей халькогенидов свинца на подложках  $Si$  с заданной топологией в соответствии с параметрами накладной маски и микрозазора. Важнейшую задачу представляет дальнейшее исследование свойств создаваемых наносистем, перспективных для оптоэлектронных и термоэлектрических устройств на основе наноструктурированных халькогенидов свинца, интегрированных на кремниевые чипы.

## Заключение

Приведенный в книге краткий анализ методов получения наноструктурированных материалов PbX и их свойств показывает перспективность формирования 0D, 1D и 2D объектов на основе халькогенидов свинца для создания приборных устройств нового поколения. Пионерские работы Киношита, Гапонова, Партина, Криечбаума и других в начале 80-х гг. XX века по созданию квантово-размерных систем с применением солей свинца явились эффективным трамплином для развития технологических и физических основ новой области знаний по изучению и внедрению наноразмерных систем на основе халькогенидов свинца. Развитие новых технологических методов за последние 30 лет привело к многообразию подходов создания квантовых точек, нанонитей, ультратонких и наноструктурированных пленок, структурно-сложных нанообъектов халькогенидов свинца с уникальными физическими и химическими свойствами. Новые возможности наноразмерных систем на основе PbX позволили реализовать эффективные лазерные системы среднего ИК-диапазона для газовой сенсорики, работающие выше комнатных температур. Наноструктурированные халькогениды свинца показали высокие рабочие характеристики при их использовании в термоэлектрических устройствах нового поколения, в приборах альтернативной энергетики. Нанокompозитные стеклянные системы с наночастицами PbX обеспечили более высокую глубину модуляции насыщаемых потерь в лазерной технике для генерации импульсов сверхкороткой длительности. Перечень ярких примеров использования наноструктурированных халькогенидов свинца можно продолжить. Авторы выражают надежду, что главные открытия удивительных применений наноразмерных материалов PbX еще впереди.

Отзывы о книге, замечания по ее содержанию просим направлять по адресу [zimin@uniyar.ac.ru](mailto:zimin@uniyar.ac.ru). Издание осуществлено при финансовой поддержке Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы на 2009–2011 годы (проекты 2.1.1/466 и 2.1.1/13083)».

## Литература

1. Равич Ю. И., Ефимова Б. А., Смирнов И. А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. – М.: Наука, 1968. – 384 с.
2. Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^4B^6$ . – М.: Наука, 1975. – 195 с.
3. Nimtz G., Schlicht B. Narrow-gap lead salts. In: Narrow-gap semiconductors. Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 98, 1983. – P. 1–117.
4. Фрейк Д. М., Галушак М. А., Межиловская Л. И. Физика и технология полупроводниковых пленок. – Львов: Вища школа, 1988. – 152 с.
5. Гавалешко Н. П., Горлей П. Н., Шендеровский А. С. Узкозонные полупроводники. Получение и физические свойства. – Киев: Наукова думка, 1984. – 287 с.
6. Lead Chalcogenides: Physics and Application. Ed. D. Khokhlov. – New York: Taylor & Francis, 2003. – 697 p.
7. Mukherjee S., Li D., Kar A. G. J., Shi Z. Lead salt thin film semiconductors for microelectronic applications. – Transworld Research Network: Kerala, India, 2010. – 88 p.
8. 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.: Технолит, 2008. – 240 с.
9. Kinoshita H., Fujiyasu H. PbTe-Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te superlattices prepared by a hot wall technique // J. Appl. Phys. – 1980. – Vol. 51. – P. 5845–5846.
10. Гапонов С. В., Лускин Б. М., Салащенко Н. Н. Сверхрешетки на основе InSb-CdTe, InSb-PbTe, Bi-CdTe // ФТП. – 1980. – Т. 14, № 8. – С. 1468–1472.
11. Partin D.L. Single quantum well lead-europium-selenidetelluride diode lasers // Appl. Phys. Lett. – 1984. – Vol. 45. – P. 487–489.
12. Kriechbaum M., Ambrosch K. E., Fantner E. J., Clemens H., Bauer G. Electronic structure of PbTe/PbSnTe superlattices // Phys. Rev. B. – 1984. – Vol. 30. – P. 3394–3405.
13. Валейко М. В., Засавицкий И. И., Матвеев А. В., Мационашвили Б. Н. Фотолюминесценция квантово-размерных эпи-

таксиальных слоев и структур на основе  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  // Письма в ЖЭТФ. – 1986. – Т. 43, вып. 3. – С. 140–142.

14. Колесников И. В., Литвинов В. А., Сипатов А. Ю., Федоренко А. И., Юнович А. Э. Квантовые размерные эффекты при люминесценции тонких пленок сульфида свинца и сверхрешеток  $\text{PbS-EuS}$  // ЖЭТФ. – 1988. – Т. 94. – С. 239–246.

15. Киреев В. Ю. Введение в технологии микроэлектроники и нанотехнологии. – М.: ЦНИИХМ, 2008. – 428 с.

16. Partin D. L. Lead salt quantum effect structures // IEEE J. Quantum Electron. – 1988. – Vol. 24. – P. 1716–1726.

17. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: справочник / под ред. А. В. Новоселовой. – М.: Наука, 1978. – 339 с.

18. Lide D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 74<sup>th</sup> Edition. – CRC Press, 1993. – 2624 p.

19. Arivazhagan V., Rajesh S. Effect of cryo substrate on thermally evaporated  $\text{PbSe}$  multilayer thin films // Chalcogenide Lett. – 2010. – Vol. 7, № 7. – P. 465–470.

20. Ubale A. U., Junghare A. R., Wadibhasme N. A., Daryapurkar A. S., Mankar R. B., Sahgawar V. S. Thickness dependent structural, electrical and optical properties of chemically deposited nanopartical  $\text{PbS}$  thin films // Turk J. Phys. – 2007. – Vol. 31. – P. 279–286.

21. Saloniemi H. Electrodeposition of  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbSe}$  and  $\text{PbTe}$  films. Academic Diss., Technical Research Centre of Finland. – 2000. – 84 p.

22. Черничкин В. И., Добровольский А. А., Дашевский З. М., Касиян В. А., Бельков В. В., Ганичев С. Д., Данилов С. Н., Рябова Л. И., Хохлов Д. Р. Фотопроводимость пленок  $\text{PbTe(In)}$  с варьируемой микроструктурой // ФТП. – 2011. – Т. 45, вып. 11. – С. 1533–1537.

23. Wang Y., Suna A., Mahler W., Kasowski H.  $\text{PbS}$  in polymers. From molecules to bulk solids // J. Chem. Phys. – 1987. – Vol. 87, № 12. – P. 7315–7322.

24. Kane R. S., Cohen R. E., Silbey R. Synthesis of  $\text{PbS}$  nanoclusters within block copolymer nanoreactors // Chem. Mater. – 1996. – Vol. 8. – P. 1919–1924.

25. Babu K. S., Vijayan C., Devanathan R. Strong quantum confinement effects in polymer-based  $\text{PbS}$  nanostructures prepared by ion-exchange method // Mater. Lett. – 2004. – Vol. 58. – P. 1223–1226.

26. Nair P.S., Radhakrishnan T., Revaprasadu N., Kolawole G.A., Luyt A. S., Djokovic V. Structure and properties of PbS-polyacrylamide nanocomposites // *Appl. Phys. A.* – 2005. – Vol. 81. – P. 835–838.

27. Anthony S. P., Cho W. J., Lee J. I., Kim J. K. Synthesis of lead chalcogenide nanoparticles in block copolymer micelles: investigation of optical properties and fabrication of 2-D arrays of nanoparticles // *J. Mater. Chem.* – 2009. – Vol. 19. – P. 280–285.

28. Liu J., Yu H., Wu Z., Wang W., Peng J., Cao Y. Size-tunable near-infrared PbS nanoparticles synthesized from lead carboxylate and sulfur with oleylamine as stabilizer // *Nanotechnology.* – 2008. – Vol. 19. – P. 345602.

29. Reynoso V. C. S., de Paula A. M., Cuevas R. F., Medeiros Neto J. A., Alves O. L., Cesar C. L., Barbosa L. C. PbTe quantum dot doped glasses with absorption edge in the 1.5  $\mu\text{m}$  wavelength region // *Electron. Lett.* – 1995. – Vol. 31, № 12. – P. 1013–1015.

30. Guerreiro P. T., Ten S., Borrelli N. F., Butty J., Jabbour G. E., Peyghambarian N. PbS quantum-dot doped glasses as saturable absorbers for mode locking of a Cr: forsterite laser // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – Vol. 71, № 12. – P. 1595–1597.

31. Lipovskii A., Kolobkova E., Petrikov V., Kang I., Olkhovets A., Krauss T., Thomas M., Silcox J., Wise F., Shen Q., Kycia S. Synthesis and characterization of PbSe quantum dots in phosphate glass // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – Vol. 71, № 23. – P. 3406–3408.

32. Craievich A. F., Kellermann G., Barbosa L. C., Alves O. L. Structure characterization and mechanism of growth of PbTe nanocrystals embedded in a silicate glass // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – Vol. 89, № 23. – P. 235503.

33. Liu C., Heo J., Zhang X., Adam J.-L. Photoluminescence of PbS quantum dots embedded in glasses // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2008. – Vol. 354. – P. 618–623.

34. Liu C., Kwon Y.K., Heo J. Absorption and photoluminescence of PbS QDs in glasses // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2009. – Vol. 355. – P. 1880–1883.

35. Dong G., Wu B., Zhang F., Zhang L., Peng M., Chen D., Wu E., Qiu J. Broadband near-infrared luminescence and tunable optical amplification around 1.55  $\mu\text{m}$  and 1.33  $\mu\text{m}$  of PbS quantum dots in glasses // *J. Alloys Compounds.* – 2011. – Vol. 509. – P. 9335–9339.

36. Wang Y., Herron N. Optical properties of cadmium sulfide and lead(II) sulfide clusters encapsulated in zeolites // J. Phys. Chem. – 1987. – Vol. 91, № 2. – P. 257–260.
37. Chen W., Wang Z., Lin Z., Qian J., Lin L. New observation on the formation of PbS clusters in zeolite-Y // Appl. Phys. Lett. – 1996. – Vol. 68, № 14. – P. 1990–1992.
38. Martucci A., Fick J., Schell J., Battaglin G., Guglielmi M. Microstructural and nonlinear optical properties of silica–titania sol-gel film doped with PbS quantum dots // J. Appl. Phys. – 1999. – Vol. 86, № 1. – P. 79–87.
39. Saraidarov T., Reisfeld R., Sashchiuk A., Lifshitz E. Nanocrystallites of lead sulfide in hybrid films prepared by sol–gel process // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2005. – Vol. 34. – P. 137–145.
40. Saraidarov T., Gevorgian A., Reisfeld R., Sashchiuk A., Bashouti M., Lifshitz E. Synthesis, structural and electrical characterization of PbS NCs in titania sol–gel films // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2007. – Vol. 44. – P. 87–95.
41. Dhlamini M. S., Terblans J. J., Ntwaeaborwa O. M., Joubert H. D., Swart H. C. Preparations and luminescent properties of PbS nanoparticle phosphors incorporated in a SiO<sub>2</sub> matrix // Phys. Stat. Sol. (c). – 2008. – Vol. 5, № 2. – P. 598–601.
42. Кожевникова Н. С., Курлов А. С., Урицкая А. А., Ремпель А. А. Дифракционный анализ размера нанокристаллических частиц сульфидов свинца и кадмия, полученных методом химического осаждения из водных растворов // Журнал структурной химии. – 2004. – Т. 45. – С. 156–162.
43. Wang C., Zhang G., Fan S., Li Y. Hydrothermal synthesis of PbSe, PbTe semiconductor nanocrystals // J. Phys. Chem. Solids. – 2001. – Vol. 62, № 11. – P. 1957–1960.
44. Jiang Y., Wu Y., Xie B., Yuan S., Liu X., Qian Y. Hydrothermal preparation of uniform cubic-shaped PbS nanocrystals // J. Crystal Growth. – 2001. – Vol. 231. – P. 248–251.
45. Jana S., Goswami S., Nandy S., Chattopadhyay K. K. Synthesis of tetrapod like PbS microcrystals by hydrothermal route and its optical characterization // J. Alloys Compounds. – 2009. – Vol. 481. – P. 806–810.
46. Nenadovic M. T., Comor M. I., Vasic V., Micic O. I. Transient bleaching of small lead sulfide colloids: influence of surface properties // J. Phys. Chem. – 1990. – Vol. 94, № 16. – P. 6390–6396.

47. Bakueva L., Gorelikov I., Musikhin S., Zhao X. S., Sargent E. H., Kumacheva E. PbS quantum dots with stable efficient luminescence in the near-IR spectral range // *Adv. Mater.* – 2004. – Vol. 16. – P. 926–929.

48. Egorov N. B., Eremin L. P., Usov V. F., Larionov A. M. Preparation of lead sulfide nanoparticles in the photolysis of aqueous solutions of lead thiosulfate complex // *High Energy Chem.* – 2007. – Vol. 41, № 4. – P. 251–254.

49. Turyanska L., Elfurawi U., Li M., Fay M. W., Thomas N. R., Mann S., Blokland J. H., Christianen P. C. M., Patane A. Tailoring the physical properties of thiol-capped PbS quantum dots by thermal annealing // *Nanotechnology.* – 2009. – Vol. 20. – P. 315604.

50. Murray C. B., Sun S., Gaschler W., Doyle H., Betley T. A., Kagan C. R. Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices // *IBM J. Res. Dev.* – 2001. – Vol. 45, № 1. – P. 47–56.

51. Du H., Chen C., Krishnan R., Krauss T. D., Harbold J. M., Wise F. W., Thomas M. G., Silcox J. Optical properties of colloidal PbSe nanocrystals // *Nano Lett.* – 2002. – Vol. 2, № 11. – P. 1321–1324.

52. Hines M. A., Scholes G. D. Colloidal PbS nanocrystals with size-tunable near-infrared emission: Observation of post-synthesis self-narrowing of the particle size distribution // *Adv. Mater.* – 2003. – Vol. 15, № 21. – P. 1844–1849.

53. Bakueva L., Musikhin S., Hines M. A., Chang T.-W. F., Tzolov M., Scholes G. D., Sargent E. H. Size-tunable infrared (1000–1600 nm) electroluminescence from PbS quantum-dot nanocrystals in a semiconducting polymer // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 82, № 17. – P. 2895–2897.

54. Lu W., Fang J., Stokes K. L., Lin J. Shape evolution and self assembly of monodisperse PbTe nanocrystals // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126. – P. 11798–11799.

55. Yu W. W., Falkner J. C., Shih B. S., Colvin V. L. Preparation and characterization of monodisperse PbSe semiconductor nanocrystals in a noncoordinating solvent // *Chem. Mater.* – 2004. – Vol. 16. – P. 3318–3322.

56. Murphy J. E., Beard M. C., Norman A. G., Ahrenkiel S. P., Johnson J. C., Yu P., Mii O. I., Ellingson R. J., Nozik A. J. PbTe colloidal nanocrystals: synthesis, characterization, and multiple exciton generation // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128. – P. 3241–3247.



57. Moreels I., Fritzing B., Martins J.C., Hens Z. Surface chemistry of colloidal PbSe nanocrystals // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130. – P. 15081–15086.
58. Li H., Chen D., Li L., Tang F., Zhang L., Ren J. Size- and shape-controlled synthesis of PbSe and PbS nanocrystals via a facile method // *Cryst. Eng. Comm.* – 2010. – Vol. 12. – P. 1127–1133.
59. Lin Z., Wang M., Wei L., Song X., Xue Y., Yao X. PbTe colloidal nanocrystals: Synthesis, mechanism and infrared optical characteristics // *J. Alloys Compounds.* – 2011. – Vol. 509. – P. 5047–5049.
60. Sashchiuk A., Amirav L., Bashouti M., Krueger M., Sivan U., Lifshitz E. PbSe nanocrystal assemblies: Synthesis and structural, optical, and electrical characterization // *Nano Lett.* – 2004. – Vol. 4, № 1. – P. 159–165.
61. Reiss P. Synthesis of semiconductor nanocrystals in organic solvents. In: *Semiconductor nanocrystal quantum dots synthesis, assembly, spectroscopy and applications*, ed. A.L. Rogach. – New York: SpringerWien, 2008. – P. 35–72.
62. Lu W., Fang J., Ding Y., Wang Z.L. Formation of PbSe nanocrystals: A growth toward nanocubes // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – Vol. 109. – P. 19219–19222.
63. Zhang C., Kang Z., Shen E., Wang E., Gao L., Luo F., Tian C., Wang C., Lan Y., Li J., Cao X. Synthesis and evolution of PbS nanocrystals through a surfactant-assisted solvothermal route // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – Vol. 110, № 1. – P. 184–189.
64. Bakshi M. S., Thakur P., Sachar S., Kaur G., Banipal T. S., Possmayer F., Petersen N. O. Aqueous phase surfactant selective shape controlled synthesis of lead sulfide nanocrystals // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – Vol. 111. – P. 18087–18098.
65. Bakshi M.S., Kaur G., Possmayer F., Petersen N.O. Shape-controlled synthesis of poly(styrene sulfonate) and poly(vinyl pyrrolidone) capped lead sulfide nanocubes, bars, and threads // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – Vol. 112. – P. 4948–4953.
66. Wan B., Hua C., Xi Y., Xu J., He X. Room-temperature synthesis and seebeck effect of lead chalcogenide nanocubes // *Solid State Sci.* – 2010. – Vol. 12. – P. 123–127.
67. Poudel B., Wang W. Z., Wang D. Z., Huang J. Y., Ren Z. F. Shape evolution of lead telluride and selenide nanostructures under different hydrothermal synthesis conditions // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2006. – Vol. 6. – P. 1050–1053.

68. Zhao P., Wang J., Chen G., Xiao Z., Zhou J., Chen D., Huang K. Hydrothermal synthesis of PbS hollow spheres with single crystal-like electron diffraction patterns // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2007. – Vol. 8. – P. 1–7.

69. Lee S.-M., Jun Y.-W., Cho S.-N., Cheon J. Single-crystalline star-shaped nanocrystals and their evolution: Programming the geometry of nano-building blocks // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 124. – P. 11244–11245.

70. Ji Y., Ma X., Zhang H., Xu J., Yang D. Star-shaped PbS crystals fabricated by a novel hydrothermal method // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2003. – Vol. 15. – P. 7611–7615.

71. Houtepen A. J., Koole R., Vanmaekelbergh D., Meeldijk J., Hickey S. G. The hidden role of acetate in the PbSe nanocrystal synthesis // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128. – P. 6792–6793.

72. Zhao N., Qi L. Low-temperature synthesis of star-shaped PbS nanocrystals in aqueous solutions of mixed cationic/anionic surfactants // *Adv. Mater.* – 2006. – Vol. 18. – P. 359–362.

73. Zhang G., Lu X., Wang W., Li X. Facile synthesis of a hierarchical PbTe flower-like nanostructure and its shape evolution process guided by a kinetically controlled regime // *Chem. Mater.* – 2007. – Vol. 19, № 22. – P. 5207–5209.

74. Zhang S., Wu C., Wu Z., Yu K., Wei J., Xie Y. Construction of PbSe hierarchical superstructures via an alkaline etching method // *Cryst. Growth Design.* – 2008. – Vol. 8, № 8. – P. 2933–2937.

75. Xiao Q., Weng D., Yang Z., Garay J., Zhang M., Lu Y. Efficient synthesis of PbTe nanoparticle networks // *Nano Res.* – 2010. – Vol. 3, № 10. – P. 685–693.

76. Yong K.-T., Sahoo Y., Choudhury K. R., Swihart M. T., Minter J. R., Prasad P. N. Shape control of PbSe nanocrystals using noble metal seed particles // *Nano Lett.* – 2006. – Vol. 6, № 4. – P. 709–714.

77. Леденцов Н. Н., Устинов В. М., Щукин В. А., Копьев П. С., Алферов Ж. И., Бимберг Д. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры. Обзор // *ФТП.* – 1998. – Т. 32, вып. 4. – С. 385–410.

78. Springholz G., Holy V., Pinczolits M., Bauer G. Self-organized growth of three-dimensional quantum-dot crystals with fcc-like stacking and a tunable lattice constant // *Science.* – 1998. – Vol. 282. – P. 734–737.

79. Raab A., Springholz G. Oswald ripening and shape transitions of self-assembled PbSe quantum dots on PbTe (111) during annealing // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 77, № 19. – P. 2991–2993.

80. Raab A., Springholz G. Controlling the size and density of self-assembled PbSe quantum dots by adjusting the substrate temperature and layer thickness // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 81, № 13. – P. 2457–2459.

81. Abtin L., Springholz G., Holy V. Surface exchange and shape transitions of PbSe quantum dots during overgrowth // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – Vol. 97. – P. 266103.

82. Pinczolits M., Springholz G., Bauer G. Direct formation of self-assembled quantum dots under tensile strain by heteroepitaxy of PbSe on PbTe (111) // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 73, № 2. – P. 250–252.

83. Ferreira S. O., Neves B. R. A., Magalhaes-Paniago R., Malachias A., Rappl P. H. O., Ueta A. Y., Abramof E., Andrade M. S. AFM characterization of PbTe quantum dots grown by molecular beam epitaxy under Volmer–Weber mode // *J. Cryst. Growth.* – 2001. – Vol. 231, № 1–2. – P. 121–128.

84. Водопьянов В. Н., Бахтинов А. П., Слынько Е. И., Лашкарев Г. В., Радченко В. М., Литвин П. М., Литвин О. С. Самоорганизация трехмерных нанобразований теллурида свинца в условиях, близких к термодинамическому равновесию // *Письма в ЖТФ.* – 2005. – Т. 31, вып. 16. – С. 88–94.

85. Водопьянов В. Н., Бахтинов А. П., Слынько Е. И. Формирование трехмерных нанобразований теллурида свинца на деформированной поверхности фторида бария (111) // *Письма в ЖТФ.* – 2006. – Т. 32, вып. 4. – С. 62–69.

86. Alchalabi K., Zimin D., Kostorz G., Zogg H. Self-assembled semiconductor quantum dots with nearly uniform sizes // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – Vol. 90, № 2. – P. 026104.

87. Gorer S., Albu-Yaron A., Hodes G. Quantum size effects in chemically deposited, nanocrystalline lead selenide films // *J. Phys. Chem.* – 1995. – Vol. 99, № 44. – P. 16442–16448.

88. Qiu W., Xu M., Chen F., Yang X., Nana Y., Chen H. Morphology evolution route of PbS crystals via environment-friendly electrochemical deposition // *Cryst. Eng. Comm.* – 2011. – Vol. 13. – P. 4689–4694.

89. Groiss H., Kaufmann E., Springholz G., Schwarzl T., Hesser G., Schaffler F., Heiss W., Koike K., Ikatura T., Hotei T., Yano M.,

Wojtowicz T. Size-controlled quantum dots fabricated by precipitation of epitaxially grown, immiscible semiconductor heterosystems // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2008. – Vol. 20. – P. 454216.

90. Ding T., Zhang J.-R., Long S., Zhu J.-J. Synthesis of HgS and PbS nanocrystals in a polyol solvent by microwave heating // *Microelectron. Eng.* – 2003. – Vol. 66. – P. 46–52.

91. Achimovicova M., Godocikova E., Balaz P., Kovac J., Satka A. Influence of soluble salt matrix on mechanochemical preparation of PbS nanoparticles // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2008. – Vol. 18. – P. 216–220.

92. Akhtar J., Azad Malik M., O'Brien P., Wijayantha K. G. U., Dharmadasa R., Hardman S. J. O., Graham D. M., Spencer B. F., Stubbs S. K., Flavell W. R., Binks D. J., Sirotti F., El Kazzie M., Silly M. A greener route to photoelectrochemically active PbS nanoparticles // *J. Mater. Chem.* – 2010. – Vol. 20. – P. 2336–2344.

93. Justo Y., Moreels I., Lambert K., Hens Z. Langmuir–Blodgett monolayers of colloidal lead chalcogenide quantum dots: Morphology and photoluminescence // *Nanotechnology.* – 2010. – Vol. 21. – P. 295606.

94. Hoyer P., Konenkamp R. Photoconduction in porous TiO<sub>2</sub> sensitized by PbS quantum dots // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 66, № 3. – P. 349–351.

95. Dutta N., Mohanta D., Choudhury A. Synthesis and pore filling mechanism in anatase TiO<sub>2</sub> nanostructured network mediated by PbS molecular adsorption // *J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 109. – P. 094904.

96. Acharya K. P., Khon E., O'Conner T., Nemitz I., Klinkova A., Khnayzer R. S., Anzenbacher P., Zamkov M. Heteroepitaxial growth of colloidal nanocrystals onto substrate films via hot-injection routes // *ACS Nano.* – 2011. – Vol. 5, № 6. – P. 4953–4964.

97. Uhuegbu C. C. Growth and characterization of lead sulphide thin film for solar cell fabrication // *Canadian J. Sci. Industrial Res.* – 2011. – Vol. 2, № 6. – P. 230–241.

98. Osherov A., Makai J. P., Balazs J., Horvath Z. J., Gutman N., Sa'ar A., Golan Y. Tunability of the optical band edge in thin PbS films chemically deposited on GaAs(100) // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2010 – Vol. 22. – P. 262002.

99. Mukherjee N., Mondal A. Comparative study on the properties of galvanically deposited nano- and microcrystalline thin films of PbSe // *J. Electron. Mater.* – 2010. – Vol. 39, № 8. – P. 1177–1185.

100. Mukherjee N., Ahmed S. F., Maji S. K., Mondal A. Experimental study on electron field emission, Raman scattering, and low temperature electrical properties of nanocrystalline lead selenide thin films // *J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 109. – P. 104312.
101. Schliehe C., Juarez B. H., Pelletier M., Jander S., Greshnykh D., Nagel M., Meyer A., Foerster S., Kornowski A., Klinker C., Weller H. Ultra-thin PbS sheets by two-dimensional oriented attachment // *Science*. – 2010. – Vol. 329, № 5991. – P. 550–553.
102. Rodriguez E., Jimenez E., Padilha L. A., Neves A. A. R., Jacob G. J., César C. L., Barbosa L. C. SiO<sub>2</sub>/PbTe quantum-dot multilayer production and characterization // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 86. – P. 113117.
103. Dhlamini M. S., Terblans J. J., Ntwaeaborwa O. M., Ngauriya J. M., Hillie K. T., Botha J. R., Swart H. C. Photoluminescence properties of powder and pulsed laser-deposited PbS nanoparticles in SiO<sub>2</sub> // *J. Luminescence*. – 2008. – Vol. 128. – P. 1997–2003.
104. Ka I., Ma D., El Khakani M.A. Tailoring the photoluminescence of PbS-nanoparticles layers deposited by means of the pulsed laser ablation technique // *J. Nanopart. Res.* – 2011. – Vol. 13. – P. 2269–2274.
105. Chubilleau C., Lenoir B., Migot S., Dauscher A. Laser fragmentation in liquid medium: A new way for the synthesis of PbTe nanoparticles // *J. Colloid Interface Sci.* – 2011. – Vol. 357, № 1. – P. 13–17.
106. Антипов А. А., Аракелян С. М., Емельянов В. И., Зимин С. П., Кутровская С. В., Кучерик А. О., Прокошев В. Г. Образование кольцевых периодических структур рельефа поверхности при непрерывном лазерном облучении тонких пленок PbSe // *Квантовая электроника*. – 2011. – Т. 41, № 5. – С. 441–446.
107. Антипов А. А., Аракелян С. М., Емельянов В. И., Зимин С. П., Кутровская С. В., Кучерик А. О., Прокошев В. Г. Образование ансамбля наночастиц с бимодальным распределением по размерам при воздействии непрерывного лазерного излучения на пленки PbTe // *Квантовая электроника*. – 2011. – Т. 41, № 8. – С. 735–737.
108. Yong K.-T., Sahoo Y., Choudhury K. R., Swihart M. T., Minter J. R., Prasad P. N. Control of the morphology and size of PbS nanowires using gold nanoparticles // *Chem. Mater.* – 2006. – Vol. 18. – P. 5965–5972.

109. Cho K.-S., Talapin D. V., Gaschler W., Murray C. B. Designing PbSe nanowires and nanorings through oriented attachment of nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127, № 19. – P. 7140–7147.

110. Talapin D. V., Black C. T., Kagan C. R., Shevchenko E. V., Afzali A., Murray C. B. Alignment, electronic properties, doping, and on-chip growth of colloidal PbSe nanowires // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – Vol. 111. – P. 13244–13249.

111. Xu F., Ma X., Gerlein L. F., Cloutier S. G. Designing and building nanowires: Directed nanocrystal self-assembly into radically branched and zigzag PbS nanowires // *Nanotechnology.* – 2011. – Vol. 22. – P. 265604.

112. Acharya S., Gautam U. K., Sasaki T., Bando Y., Golan Y., Ariga K. Ultra narrow PbS nanorods with intense fluorescence // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130. – P. 4594–4595.

113. Khan A. H., Ji Q., Ariga K., Thupakulaa U., Acharya S. Size controlled ultranarrow PbS nanorods: Spectroscopy and robust stability // *J. Mater. Chem.* – 2011. – Vol. 21. – P. 5671–5676.

114. Ziqubu N., Ramasamy K., Rajasekhar P. V. S. R., Revaprasadu N., O'Brien P. Simple route to dots and rods of PbTe nanocrystals // *Chem. Mater.* – 2010. – Vol. 22. – P. 3817–3819.

115. Bu J., Nie C., Liang J., Sun L., Xie Z., Wu Q., Lin C. Synthesis of single-crystal PbS nanorods via a simple hydrothermal process using PEO–PPO–PEO triblock copolymer as a structure-directing agent // *Nanotechnology.* – 2011. – Vol. 22. – P. 125602.

116. Yong S.-M., Muralidharan P., Kim D. S., Kim D. K. One-step hydrothermal synthesis of carbon-coated PbTe nanowires for thermoelectric applications // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2011. – Vol. 28. – P. 13–16.

117. Shen X., Li Z., Cui Y., Pang Y. Glutathione-assisted synthesis of hierarchical PbS via hydrothermal degradation and its application in the pesticidal biosensing // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2011. – Vol. 6. – P. 3525–3535.

118. Fardy M., Hochbaum A. I., Goldberger J., Zhang M. M., Yang P. Synthesis and thermoelectrical characterization of lead chalcogenide nanowires // *Adv. Mater.* – 2007. – Vol. 19. – P. 3047–3051.

119. Zhu J., Peng H., Chan C. K., Jarausch K., Zhang X. F., Cui Y. Hyperbranched lead selenide nanowire networks // *Nano Lett.* – 2007. – Vol. 7, № 4. – P. 1095–1099.

120. Bierman M. J., Lau Y. K. A., Jin S. Hyperbranched PbS and PbSe nanowires and the effect of hydrogen gas on their synthesis // Nano Lett. – 2007. – Vol. 7, № 9. – P. 2907–2912.
121. Lau Y. K. A., Chernak D. J., Bierman M. J., Jin S. Epitaxial growth of hierarchical PbS nanowires // J. Mater. Chem. – 2009. – Vol. 19. – P. 934–940.
122. Lau Y. K. A., Chernak D. J., Bierman M. J., Jin S. Formation of PbS nanowire pine trees driven by screw dislocations // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – Vol. 131. – P. 16461–16471.
123. Roh J. W., Jang S. Y., Kang J., Lee S., Noh J.-S., Kim W., Park J., Lee W. Size-dependent thermal conductivity of individual single-crystalline PbTe nanowires // Appl. Phys. Lett. – 2010. – Vol. 96. – P. 103101.
124. Jang S. Y., Song Y. M., Kim H. S., Cho Y. J., Seo Y. S., Jung G. B., Lee C.-W., Park J., Jung M., Kim J., Kim B., Kim J.-G., Kim Y.-J. Three synthetic routes to single-crystalline PbS nanowires with controlled growth direction and their electrical transport properties // ACS Nano – 2010. – Vol. 4, № 4. – P. 2391–2401.
125. Dziawa P., Sadowski J., Dłuzewski P., Lusakowska E., Domukhovski V., Taliashvili B., Wojciechowski T., Baczewski L. T., Bukala M., Galicka M., Buczko R., Kacman P., Story T. Defect free PbTe nanowires grown by molecular beam epitaxy on GaAs(111)B substrates // Cryst. Growth Design. – 2010. – Vol. 10. – P. 109–113.
126. Bente K., Lazenka V. V., Unuchak D. M., Wagner G., Gremenok V. F. Epitaxial  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{S}$  nanorods on iso-compositional thin films // Cryst. Res. Technol. – 2010. – Vol. 45, № 6. – P. 643–646.
127. Volobuev V. V., Stetsenko A. N., Mateychenko P. V., Zubarev E. N., Samburskaya T., Dziawa P., Reszka A., Story T., Sipatov A. Yu. Bi catalyzed VLS growth of PbTe (001) nanowires // J. Crystal Growth. – 2011. – Vol. 318. – P. 1105–1108.
128. Sima M., Enculescu I., Sima M., Vasile E. Semiconductor nanowires obtained by template method // J. Optoelectron. Adv. Mater. – 2007. – Vol. 9, № 5. – P. 1551–1554.
129. Li G.-R., Yao C.-Z., Lu X.-H., Zheng F.-L., Feng Z.-P., Yu X.-L., Su C.-Y., Tong Y.-X. Facile and efficient electrochemical synthesis of PbTe dendritic structures // Chem. Mater. – 2008. – Vol. 20. – P. 3306–3314.
130. Majumdar A., Guan Z. P., Zhao F., Li D., Ray D., Jain S., Mukherjee S., Shi Z. Fabrication of freestanding semiconductor multi-

quantum-well microtubes // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 88. – P. 171111.

131. Tong H., Zhu Y.-J., Yang L.-X., Li L., Zhang L. Lead chalcogenide nanotubes synthesized by biomolecule-assisted self-assembly of nanocrystals at room temperature // Angew. Chem. Int. Ed. – 2006. – Vol. 45. – P. 7739–7742.

132. Huang T., Qi L. Controlled synthesis of PbSe nanotubes by solvothermal transformation from selenium nanotubes // Nanotechnology. – 2009. – Vol. 20. – P. 025606.

133. Mao S., Zhao J., Zhang S., Niu H., Jin B., Tian Y. Synthesis and electrochemical properties of PbSe nanotubes // J. Phys. Chem. C. – 2009. – Vol. 113. – P. 18091–18096.

134. Taylor P. J., Sarney W., Swaminathan V. Formation of periodic nanotube array through the Kirkendall effect in epitaxial heterostructures // Appl. Phys. Lett. – 2010. – Vol. 97. – P. 203105.

135. Deng B., Zhong S.-L., Wang D.-H., Wang S.-S., Zhang T.-K., Qua W.-G., Xu A.-W. High yield synthesis of matchstick-like PbS nanocrystals using mesoporous organosilica as template // Nanoscale. – 2011. – Vol. 3. – P. 1014–1021.

136. Рыжонков Д. И., Левина В. В., Дзидзигури Э. Л. Наноматериалы. – М.: Бином, 2010. – 365 с.

137. Тавгер Б. А., Демиховский В. Я. Квантовые размерные эффекты в полупроводниковых и полуметаллических пленках // УФН. – 1968. – Т. 68, вып. 1. – С. 61–86.

138. Кравченко А. Ф., Митин В. В., Скок Э. М. Явления переноса в полупроводниковых пленках. – Новосибирск: Наука, 1979. – 256 с.

139. Berry W. B., Jayadevaiah T. S. Mobility studies on vacuum deposited PbTe thin films // Thin Solid Films. – 1969. – Vol. 3, № 1. – P. 77–83.

140. Рогачева Е. И., Ольховская С. И., Сипатов А. Ю., Федоров А. Г. Размерный эффект в тонких пленках селенида свинца // Вісник ХНУ. – 2010. – № 914, серія «Фізика», вип. 13. – С. 115–118.

141. Александрова О. А., Бондоков Р. Ц., Саунин И. В., Таиров Ю. М. Подвижность носителей заряда в двухслойных структурах PbTe/PbS // ФТП. – 1998. – Т. 32, вып. 9. – С. 1064–1068.

142. Александрова О. А., Ахмеджанов А. Т., Бондоков Р. Ц., Мошников В. А., Саунин И. В., Таиров Ю. М., Штанов В. И., Яшина Л. В. Исследование барьерных структур In-PbTe с проме-



жуточным диэлектрическим слоем // ФТП. – 2000. – Т. 34, вып. 12. – С. 1420–1425.

143. Екимов А. И., Онущенко А. А. Квантовый размерный эффект в трехмерных микрокристаллах полупроводников // Письма в ЖЭТФ. – 1981. – Т. 34, вып. 6. – С. 363–366.

144. Эфрос Ал. Л., Эфрос А. Л. Межзонное поглощение света в полупроводниковой сфере // ФТП. – 1982. – Т. 17, вып. 7. – С. 772–775.

145. Gaponenko S. V. Optical properties of semiconductor nanocrystals. – Cambridge: Cambridge University Press, 1998. – 245 p.

146. Rogach A. L. Semiconductor nanocrystal quantum dots: synthesis, assembly, spectroscopy and applications. – N.-Y.: Springer, 2008. – 372 p.

147. Wise F. W. Lead salt quantum dots: The limit of strong quantum confinement // Acc. Chem. Res. – 2000. – Vol. 33. – P. 773–780.

148. Borrelli N. F., Smith D. W. Quantum confinement of PbS microcrystals in glass // J. Non-Cryst. Sol. – 1994. – Vol. 180. – P. 25–31.

149. Schaller R. D., Klimov V. I. High efficiency carrier multiplication in PbSe nanocrystals: Implications for solar energy conversion // Phys. Rev. Lett. – 2004. – Vol. 92. – P. 186601.

150. Peng Z. A., Peng X. G. Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – Vol. 123. – P. 183–184.

151. Beard M. C. Multiple exciton generation in semiconductor quantum dots // J. Phys. Chem. Lett. – 2011. – Vol. 2. – P. 1282–1288.

152. Браташевский Ю. А., Окунев В. Д., Пафомов Н. Н., Самойленко З. А. Размерные эффекты в поликристаллических пленках PbTe // ФТТ. – 1985. – Т. 27, вып. 3. – С. 723–729.

153. Rohlfing E. A., Cox D. M., Kaldor A. Photoionization measurements on isolated iron-atom clusters // Chem. Phys. Lett. – 1983. – Vol. 99. – P. 161–166.

154. Dannhauser T., O'Neil M., Johansson K., Whitten D., McLendon G. Photophysics of quantized colloidal semiconductors. Dramatic luminescence enhancement by binding of simple amines // J. Phys. Chem. – 1986. – Vol. 90. – P. 6074–6076.

155. Kane R. S., Cohen R. E., Silbey R. Theoretical study of the electronic structure of PbS nanoclusters // J. Phys. Chem. – 1996 – Vol. 100. – P. 7928–7932.

156. Nosaka Y. Finite depth spherical well model for excited states of ultrasmall semiconductor particles. An application // J. Phys. Chem. – 1991. – Vol. 95. – P. 5054–5058.

157. Kang I., Wise F. W. Electronic structure and optical properties of PbS and PbSe quantum dots // J. Opt. Soc. Am. B. – 1997. – Vol. 14, № 7. – P. 1632–1646.

158. Tudury G. E., Marquezini M. V., Ferreira L. G., Barbosa L. C., Cesar C. L. Effect of band anisotropy on electronic structure of PbS, PbSe, and PbTe quantum dots // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 62, № 11. – P. 7357–7364.

159. Andreev A. D., Lipovskii A. A. Anisotropy-induced optical transitions in PbSe and PbS spherical quantum dots // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 59, № 15. – P. 15402–15404.

160. Allan G., Delerue C. Confinement effects in PbSe quantum wells and nanocrystals // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 70. – P. 245321.

161. Wei S.-H., Zunger A. Electronic and structural anomalies in lead chalcogenides // Phys. Rev. B. – 1997. – Vol. 55. – P. 13605–13610.

162. Wehrenberg B. L., Wang C., Guyot-Sionnest P. Interband and intraband optical studies of PbSe colloidal quantum dots // J. Phys. Chem. B. – 2002. – Vol. 106. – P. 10634–10640.

163. Sashchiuk A., Langof L., Chaim R., Lifshitz E. Synthesis and characterization of PbSe and PbSe/PbS core-shell colloidal nanocrystals // J. Cryst. Growth. – 2002. – Vol. 240. – P. 431–438.

164. Baskoutas S., Terzis A. F., Schommers W. Size-dependent exciton energy of narrow band gap colloidal quantum dots in the finite depth square-well effective mass approximation // J. Comput. Theor. Nanosci. – 2006. – Vol. 3. – P. 269–271.

165. Leitsmann R., Bechstedt F. Ab-initio characterization of colloidal IV–VI semiconductor quantum dots. In: High Performance Computing in Science and Engineering'09. Ed. W. E. Nagel et al. – Springer, 2010. – P. 61–73.

166. Jung H., Kuljic R., Strosio M. A., Dutta M. Confinement in PbSe wires grown by rf magnetron sputtering // Appl. Phys. Lett. – 2010. – Vol. 96. – P. 153106.

167. Paul A., Klimeck G. Atomistic study of electronic structure of PbSe nanowires // Appl. Phys. Lett. – 2011. – V. 98. – P. 212105.

168. Shandalov M., Makai J. P., Balazs J., Horvath Z. J., Gutman N., Sa'ar V., Golan Y. Optical properties of size quantized PbSe films

chemically deposited on GaAs // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* – 2008. – Vol. 41. – P. 75–80.

169. Popa A., Lisca M., Stancu V., Buda M., Pentia E., Botila T. Crystallite size effect in PbS thin films grown on glass substrates by chemical bath deposition // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* – 2006. – Vol. 8, № 1. – P. 43–45.

170. Thielsch R., Bohme T., Reiche R., Schlafer D., Bauer H.-D., Bottcher H. Quantum-size effects of PbS nanocrystallites in evaporated composite films // *Nanostructured Mater.* – 1998. – Vol. 10. – P. 131–149.

171. Arachchige I.U., Kanatzidis M.G. Anomalous band gap evolution from band inversion in  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  nanocrystals // *Nano Lett.* – 2009. – Vol. 9, № 4. – P. 1583–1587.

172. Olkhovets A., Hsu R.-C., Lipovskii A., Wise F. W. Size-dependent temperature variation of the energy gap in lead-salt quantum dots // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – Vol. 81, № 16. – P. 3539–3542.

173. Dai Q., Zhang Y., Wang Y., Hu M. Z., Zou B., Wang Y., Yu W. W. Size-dependent temperature effects on PbSe nanocrystals // *Langmuir*. – 2010. – Vol. 26, № 13. – P. 11435–11440.

174. Hens Z., Vanmaekelbergh D., Kooij E. S., Wormeester H., Allan G., Delerue C. Effect of quantum confinement on the dielectric function of PbSe // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol. 92, № 2. – P. 026808.

175. Moreels I., Allan G., De Geyter B., Wirtz L., Delerue C., Hens Z. Dielectric function of colloidal lead chalcogenide quantum dots obtained by a Kramers-Krönig analysis of the absorbance spectrum // *Phys. Rev. B*. – 2010. – Vol. 81. – P. 235319.

176. Дмитриев А. В., Звягин И. П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // *УФН*. – 2010. – Т. 180, № 8. – С. 821–838.

177. Hsu K. F., Loo S., Guo F., Chen W., Dyck J. S., Uher C., Hogan T., Polychroniadis E. K., Kanatzidis M. G. Cubic  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ : Bulk thermoelectric materials with high figure of merit // *Science*. – 2004. – Vol. 303. – P. 818–821.

178. Androulakis J., Hsu K. F., Pcionek R., Kong H., Uher C., D'angelo J. J., Downey A., Hogan T., Kanatzidis M. G. Nanostructuring and high thermoelectric efficiency in p-type  $\text{Ag}(\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y)_m\text{SbTe}_{2+m}$  // *Adv. Mater.* – 2006. – Vol. 18. – P. 1170–1173.

179. Zhou M., Li J. F., Kita T. Nanostructured  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$  system bulk materials with enhanced thermoelectric performance // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – Vol. 130. – P. 4527–4532.

180. Caylor J. C., Coonley K., Stuart J., Colpitts T., Venkatasubramanian R. Enhanced thermoelectric performance in PbTe-based superlattice structures from reduction of lattice thermal conductivity // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 87. – P. 023105.

181. Cao Y. Q., Zhu T. J., Zhao X. B. Low thermal conductivity and improved figure of merit in fine-grained binary PbTe thermoelectric alloys // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – Vol. 42. – P. 015406.

182. Lee S. H., Shim W., Jang S. Y., Roh J. W., Kim P. Park J., Lee W. Thermoelectric properties of individual single-crystalline PbTe nanowires grown by a vapor transport method // Nanotechnology. – 2001. – Vol. 22. – P. 295707.

183. Liang W., Rabin O., Hochbaum A. I., Fardy M., Zhang M., Yang P. Thermoelectric properties of p-type PbSe nanowires // Nano Res. – 2009. – Vol. 2. – P. 394–399.

184. Johnsen S., He J., Androulakis J., Dravid V. P., Todorov I., Chung D. Y., Kanatzidis M. G. Nanostructures boost the thermoelectric performance of PbS // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – Vol. 133, № 10. – P. 3460–3470.

185. Огрин Ю. Ф., Луцкий В. Н., Елинсон М. И. О наблюдении квантовых размерных эффектов в тонких пленках висмута // Письма в ЖЭТФ. – 1966. – Т. 3, вып. 3. – С. 114–118.

186. Rogacheva E., Tavrina T., Nashchekina O., Dresselhaus M. S., Cronin S., Rabin O. Quantum size effects in IV–VI quantum wells // Physica E. – 2003. – Vol. 17. – P. 313–315.

187. Rogacheva E., Tavrina T., Grigorov S., Nashchekina O., Volobuev V., Fedorov A., Nasedkin K., Dresselhaus M. Effect of oxidation on the thermoelectric properties of PbSe thin films // J. Electron. Mater. – 2002. – Vol. 31, № 4. – P. 298–303.

188. Freik D. M., Yurchyshyn I. K., Lysiuk Yu. V., Yavorsky Ya. S., Bachuk V. V., Tkachuk V. V. Size effects and thermoelectric properties of nanostructures based on compounds IV–VI / Доклады международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела», Минск, 2011. – Т. 1. – С. 45–46.

189. Белова Н. С., Ремпель А. А. Наночастицы PbS: Синтез и определение размеров методом рентгеновской дифракции // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40, № 1. – С. 7–14.

190. Садовников С. И., Ремпель А. А. Кристаллическая структура наноструктурированных пленок PbS при температурах 293–423 К // ФТТ. – 2009. – Т. 51, вып. 11. – С. 2237–2245.
191. Садовников С. И., Кожевникова Н. С., Ремпель А. А. Структура и оптические свойства нанокристаллических пленок сульфида свинца // ФТП. – 2010. – Т. 44, вып. 10. – С. 1394–1400.
192. Садовников С. И., Кожевникова Н. С., Гусев А. И. Оптические свойства наноструктурированных пленок сульфида свинца с кубической структурой типа D<sub>03</sub> // ФТП. – 2011. – Т. 45, вып. 12. – С. 1621–1632.
193. Zhang B., He J., Tritt T. M. Size-selective high-yield growth of lead telluride (PbTe) nanocrystals using a chemical vapor deposition technique // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 88. – P. 043119.
194. Nanda K. K., Kruis F. E, Fissan H. Evaporation of free PbS nanoparticles: Evidence of the Kelvin effect // Phys. Rev. Lett. – 2002. – Vol. 89, № 25. – P. 256103.
195. Thomson W. (Kelvin) On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid // Philos. Mag. – 1871. – Vol. 42. – P. 448–452.
196. Nanda K. K. Bulk cohesive energy and surface tension from the size-dependent evaporation study of nanoparticles // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 87. – P. 021909.
197. Садовников С. И., Кожевникова Н. С., Ремпель А. А. Стабильность и рекристаллизация наночастиц PbS // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, № 8. – С. 929–935.
198. Маляревич А. М., Юмашев К. В. Твердотельные просветляющие среды / БНТУ. – Минск: БНТУ, 2008. – 204 с.
199. Маляревич А. М., Юмашев К. В. Нелинейные просветляющие среды ближнего ИК диапазона на основе квантовых точек халькогенидов свинца // Ж. прикладной спектроскопии. – 2007. – Т. 74, № 6. – С. 701–725.
200. Савицкий В. Г., Поснов Н. Н., Маляревич А. М., Юмашев К. В., Раабен Э. Л., Жилин А. А. Релаксация просветления в наночастицах сульфида свинца при различных уровнях возбуждения // Ж. прикладной спектроскопии. – 2004. – Т. 71, № 1. – С. 76–80.
201. Маляревич А. М. Насыщение поглощения наночастиц сульфида свинца в области основной полосы поглощения // Ж. прикладной спектроскопии. – 2006. – Т. 73, № 2. – С. 195–199.

202. Moreels I., Lambert K., De Muynck D., Vanhaecke F., Poelman D., Martins J. C., Allan G., Hens Z. Composition and size-dependent extinction coefficient of colloidal PbSe quantum dots // *Chem. Mater.* – 2007. – Vol. 19. – P. 6101–610.

203. Petkov V., Moreels I., Hens Z., Ren Y. PbSe quantum dots: Finite, off-stoichiometric, and structurally distorted // *Phys. Rev. B.* – 2010 – Vol. 81. – P. 241304(R).

204. Dai Q., Wang Y., Li X., Zhang Y., Pellegrino D. J., Zhao M., Zou B., Seo J., Wang Y., Yu W. W. Size-dependent composition and molar extinction coefficient of PbSe semiconductor nanocrystals // *ACS NaN.* – 2009. – Vol. 3, № 6. – P. 1518–1524.

205. Cademartiri L., Montanari E., Calestani G., Migliori A., Guagliardi A., Ozin G. A. Size-dependent extinction coefficients of PbS quantum dots // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128. – P. 10337–10346.

206. Moreels I., De Geyter B., Van Thourhout D., Hens Z. Transmission of a quantum-dot-silicon-on-insulator hybrid notch filter // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 2009. – Vol. 26, № 6. – P. 1243–1247.

207. Klimov V. Multiexciton phenomena in semiconductor nanocrystals. In: *Nanocrystal quantum dots*, Ed. V. Klimov. – CRC Press, Taylor & Francis Group, 2010. – P. 147–214.

208. Паращук Д. Ю., Кокорин А. И. Современные фотоэлектрические и фотохимические методы преобразования солнечной энергии // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева).* – 2008. – Т. LII, № 6. – С. 107–117.

209. McDonald S. A., Konstantinos G., Zhang S., Cyr P. W., Klem E. J. D., Levina L., Sargent E. Solution-processed PbS quantum dot infrared photodetectors and photovoltaics // *Nature Mater.* – 2005. – Vol. 4, № 2. – P. 138–142.

210. Jiang X., Schaller R. D., Lee S. B., Pietryga J. M., Klimov V. I., Zakhidov A. A. PbSe nanocrystal/conducting polymer solar cells with an infrared response to 2 micron // *J. Mater. Res.* – 2007. – Vol. 22, № 8. – P. 2204–2210.

211. Fritz K. P., Guenes S., Luther J., Kumara S., Sariciftci N. S., Scholes G. D. IV–VI nanocrystal–polymer solar cells // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2008. – Vol. 195. – P. 39–46.

212. Schaller R. D., Klimov V. I. High efficiency carrier multiplication in PbSe nanocrystals: Implications for solar energy conversion // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol. 92, № 18. – P. 186601.

213. Schaller R. D., Sykora M., Pietryga J. M., Klimov V. I. Seven excitons at a cost of one: Redefining the limits for conversion efficiency of photons into charge carriers // *Nano Lett.* – 2006. – Vol. 6, № 3. – P. 424–429.

214. Pijpers J. J. H. Carrier dynamics in photovoltaic nanostructures. Ph.D. Thesis, University of Amsterdam. – 2010. – 150 p.

215. Delerue C., Allan G., Pijpers J. J. H., Bonn M. Carrier multiplication in bulk and nanocrystalline semiconductors: Mechanism, efficiency, and interest for solar cells // *Phys. Rev. B.* – 2010. – Vol. 81. – P. 125306.

216. Hillhouse H. W., Beard M. C. Solar cells from colloidal nanocrystals: Fundamentals, materials, devices, and economics // *Current Opinion Colloid Interface Sci.* – 2009. – Vol. 14. – P. 245–259.

217. Szendrei K., Gomulya W., Yarema M., Heiss W., Loi M. A. PbS nanocrystal solar cells with high efficiency and fill factor // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 97. – P. 203501.

218. Johnston K. W., Pattantyus-Abraham A. G., Clifford J. P., Myrskog S. H., MacNeil D. D., Levina L., Sargent E. H. Schottky-quantum dot photovoltaics for efficient infrared power conversion // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 92. – P. 151115.

219. Tang J., Brzozowski L., Aaron D., Barkhouse R., Wang X., Debnath R., Wolowiec R., Palmiano E., Levina L., Pattantyus-Abraham A.-G., Jamakosmanovic D., Sargent E. H. Quantum dot photovoltaics in the extreme quantum confinement regime: The surface-chemical origins of exceptional air- and light-stability // *ACS Nano.* – 2010. – Vol. 4, № 2. – P. 869–878.

220. Tang J., Sargent E. H. Infrared colloidal quantum dots for photovoltaics: Fundamentals and recent progress // *Adv. Mater.* – 2011. – Vol. 23. – P. 12–29.

221. Sun B., Findikoglu A. T., Sykora M., Werder D. J., Klimov V. I. Hybrid photovoltaics based on semiconductor nanocrystals and amorphous silicon // *Nano Lett.* – 2009. – Vol. 9, № 3. – P. 1235–1241.

222. Nair P. K., Barrios-Salgado E., Capistran J., Ramon M. L., Nair M. T. S., Zingaro R. A. PbSe thin films in all-chemically deposited solar cells // *J. Electrochem. Soc.* – 2010. – Vol. 157, № 10. – P. D528–D537.

223. Zhai G., Bezryadina A., Breeze A. J., Zhang D., Alers G. B., Carter S. A. Air stability of TiO<sub>2</sub>/PbS colloidal nanoparticle solar cells

and its impact on power efficiency // Appl. Phys. Lett. – 2011. – Vol. 99. – P. 063512.

224. Ju T., Graham R. L., Zhai G., Rodriguez Y. W., Breeze A. J., Yang L., Alers G. B., Carter S. A. High efficiency mesoporous titanium oxide PbS quantum dot solar cells at low temperature // Appl. Phys. Lett. – 2010. – Vol. 97. – P. 043106.

225. Snaith H. J., Stavrinadis A., Docampo P., Watt A. A. R Lead-sulphide quantum-dot sensitization of tin oxide based hybrid solar cells // Solar Energy. – 2011. – Vol. 85. – P. 1283–1290.

226. Huang C.-Y., Wang D.-Y., Wang C.-H., Wang Y.-T., Jiang Y.-T., Yang Y.-J., Chen C.-C., Chen Y.-F. Efficient light harvesting and carrier transport in PbS quantum dots/silicon nanotips heterojunctions // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2011. – Vol. 44. – P. 085103.

227. Bierman M. J., Jin S. Potential applications of hierarchical branching nanowires in solar energy conversion // Energy Environ. Sci. – 2009. – Vol. 2. – P. 1050–1059.

228. Debnath R., Bakr O., Sargent E. H. Solution-processed colloidal quantum dot photovoltaics: A perspective // Energy Environ. Sci. – 2011 (Adv. Article).

227. Emin S., Singh S. P., Han L., Satoh N. Colloidal quantum dot solar cells // Solar Energy. – 2011. – Vol. 85. – P. 1264–1282.

230. Snyder G. J., Toberer E. S. Complex thermoelectric materials // Nature Mater. – 2008. – Vol. 7. – P. 105–114.

231. Pichanusakorn P., Bandaru P. Nanostructured thermoelectrics // Mater. Sci. Engineering R. – 2010. – Vol. 67. – P. 19–63.

232. Wang H., Pei Y., LaLonde A. D., Snyder G. J. Heavily doped p-type PbSe with high thermoelectric performance: An alternative for PbTe // Adv. Mater. – 2011. – Vol. 23, № 11. – P. 1366–1370.

233. Androulakis J., Todorov I., He J., Chung D.-Y., Dravid V., Kanatzidis M. Thermoelectrics from abundant chemical elements: High-performance nanostructured PbSe-PbS // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – Vol. 133. – P. 10920–10927.

234. Li J. Q., Li S. P., Wang Q. B., Wang L., Liu F. S., Ao W. Q. Synthesis and thermoelectric properties of the  $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$  alloys // J. Alloys Compounds. – 2011. – Vol. 509. – P. 4516–4519.

235. Lin Y.-M., Dresselhaus M. S. Thermoelectric properties of superlattice nanowires // Phys. Rev. B. – 2003. – Vol. 68. – P. 075304.

236. Boniche I., Morgan B. C., Taylor P. J., Meyer C. D., Arnold D. P. Process development and material characterization of poly-



crystalline  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$ , and  $\text{PbSnSeTe}$  thin films on silicon for millimeter-scale thermoelectric generators // *J. Vac. Sci. Tech. A.* – 2008. – Vol. 26, № 4. – P. 739–744.

237. Sosnowski L., Starkewicz J. Lead sulphide photoconductive cells // *Nature.* – 1947. – Vol. 159. – P. 818–819.

238. Simpson O., Sutherland G. B. B. M. Photoconductive cells for detection of infrared radiation // *Nature.* – 1952. – Vol. 115. – P. 1–4.

239. Ishida A., Sugiyama Y., Isaji Y., Kodama K., Takano Y., Sakata H., Rahim M., Khiair A., Fill M., Felder F., Zogg H. 2 W high efficiency  $\text{PbS}$  mid-infrared surface emitting laser // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 99. – P. 121109.

240. Rahim M., Khiair A., Fill M., Felder F., Zogg H. Continuously tunable singlemode VECSEL at  $3.3\ \mu\text{m}$  wavelength for spectroscopy // *Electron. Lett.* – 2011. – Vol. 47. – P. 1037–1039.

241. Zimin D. Growth and properties of optoelectronic structures based on IV–VI materials. Diss. ETH 15733. – Zurich, 2004. – 157 p.

242. Springholz G., Bauer G. Molecular beam epitaxy of IV–VI semiconductor hetero- and nano-structures // *Phys. Stat. Sol. (b).* – 2007. – Vol. 244, № 8. – P. 2752–2767.

243. Rauch T., Boberl M., Tedde S. F., Furst J., Kovalenko M. V., Hesser G., Lemmer U., Heiss W., Hayden O. Near-infrared imaging with quantum-dotsensitized organic photodiodes // *Nature Photonics.* – 2009. – Vol. 3. – P. 332–336.

244. Boberl M., Kovalenko M.V., Pillwein G., Brunthaler G., Heiss W. Quantum dot nanocolumn photodetectors for light detection in the infrared // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 92. – P. 261113.

245. Gutman N., Armon A., Osherov A., Golan Y., Sa'ar A. Two- and three-dimensional composite photonic crystals of macroporous silicon and lead sulfide semiconductor nanostructures // *Phys. Stat.s Sol. (a).* – 2009. – Vol. 206, № 6. – P. 1290–1294.

246. Fernandes G.E., Liu Z., Kim J. H., Hsu C.-H., Tzolov M.B., Xu J. Quantum dot/carbon nanotube/silicon double heterojunctions for multi-band room temperature infrared detection // *Nanotechnology.* – 2010. – Vol. 21. – P. 465204.

247. Ghosh S., Hoogland S., Sukhovatkin V., Levina L., Sargent E. H. A tunable colloidal quantum dot photo field-effect transistor // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 99. – P. 101102.

248. Nagpal P., Klimov V. I. Role of mid-gap states in charge transport and photoconductivity in semiconductor nanocrystal films // *Nature Communications*. – 2011. – Vol. 2. – P. 486.

249. Im S. H., Kim H.-J., Seok S. I. Near-infrared responsive PbS-sensitized photovoltaic photodetectors fabricated by the spin-assisted successive ionic layer adsorption and reaction method // *Nanotechnology*. – 2011. – Vol. 22. – P. 395502.

250. Schwarzl T., Heiss W., Springholz G., Krenn H., Fromherz T., Raab A., Vavra I. Midinfrared absorption of PbSe/Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Te quantum dot superlattices in IV–VI microcavities // *Phys. Rev. B*. – 2002. – Vol. 65. – P. 245321.

251. Hochreiner A., Schwarzl T., Eibelhuber M., Heiss W., Springholz G., Kolkovsky V., Karczewski G., Wojtowicz T. Midinfrared electroluminescence from PbTe/CdTe quantum dot light-emitting diodes // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 98. – P. 021106.

252. Romero H. E., Drndic M. Coulomb blockade and hopping conduction in PbSe quantum dots // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – Vol. 95. – P. 156801.

253. Grabecki G., Wrobel J., Dietl T., Janik E., Aleszkiewicz M., Papis E., Kaminska E., Piotrowska A., Springholz G., Bauer G. PbTe – A new medium for quantum ballistic devices // *Physica E*. – 2006. – Vol. 34. – P. 560–563.

254. Kim D. K., Vemulkar T. R., Oh S. J., Koh W.-K., Murray C. B., Kagan C. R. Ambipolar and unipolar PbSe nanowire field-effect transistors // *ACS Nano*. – 2011. – Vol. 5, № 4. – P. 3230–3236.

255. Chen W. Nanoparticle fluorescence based technology for biological applications // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2008. – Vol. 8. – P. 1019–1051.

256. Jin S., Hu Y., Gu Z., Liu L., Wu H.-C. Application of quantum dots in biological imaging // *J. Nanomater.* – 2011. – P. 834139.

257. Chen W. Nanoparticle self-lighting photodynamic therapy for cancer treatment // *J. Biomed. Nanotechnol.* – 2008. – Vol. 4, № 4. – P. 369–376.

258. Мусихин С. Ф., Ильин В. И. Методы нанотехнологии в биологии и медицине // *Научно-технические ведомости СПбГПУ*. – 2008. – № 3. – С. 183–190.

259. Hyun R., Chen H. Y., Rey D. A., Wise F. W., Batt C. A. Near-infrared fluorescence imaging with water-soluble lead salt quantum dots // *J. Phys. Chem. B*. – 2007. – Vol. 111, № 20. – P. 5726–5730.

260. Wang S., Zhang X., Mao X., Zeng Q., Xu H., Lin Y., Chen W., Liu G. Electrochemical immunoassay of carcinoembryonic antigen based on a lead sulfide nanoparticle label // *Nanotechnology*. – 2008. – Vol. 19. – P. 435501.

261. Shuhendler A. J., Prasad P., Chan H.-K. C., Gordijo C. R., Soroushian B., Kolios M., Yu K., O'Brien P. J., Rauth A. M., Wu X. Y. Hybrid quantum dot-fatty ester stealth nanoparticles: Toward clinically relevant in vivo optical imaging of deep tissue // *ACS Nano* – 2011. – Vol. 5, № 3. – P. 1958–1966.

262. Truong L., Moody I. S., Stankus D. P., Nason J. A., Loneragan M. C., Tanguay R. L. Differential stability of lead sulfide nanoparticles influences biological responses in embryonic zebrafish // *Arch. Toxicol.* – 2011. – Vol. 85. – P. 787–798.

263. Описания задач спецпрактикума «Химические методы синтеза неорганических веществ и материалов» / под ред. А. Р. Кауля. – М.: МГУ. – 2008. – Ч. 2. – 211 с.

264. Yasuda H., Ohnaka I., Kaziura H., Yano T. Synthesis of porous thermoelectric materials // *Mat. 17th Int. Conf. Thermoelectrics IEEE*. – 1989. – P. 502–509.

265. Li X., Nandhakumar I., Attard G., Markham M., Smith D., Baumberg J. Nanotemplated lead telluride thin films // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2009. – Vol. 118. – P. 403–407.

266. Sarkar S., Kababya S., Vega S., Cohen H., Woicik J., Frenkel A., Hodes G. Effects of solution pH and surface chemistry on the post-deposition growth of chemical bath deposited PbSe nanocrystalline films // *Chem. Mater.* – 2007. – Vol. 19. – P. 879–888.

267. Zhu J., Aruna S. T., Koltypin Y., Gedanken A. A novel method for the preparation of lead selenide: Pulse sonoelectrochemical synthesis of lead selenide nanoparticles // *Chem. Mater.* – 2000. – Vol. 12. – P. 143–147.

268. Martin J., Nolas G. S., Zhang W., Chen L. PbTe nanocomposites synthesized from PbTe nanocrystals // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 90. – P. 222112.

269. Nikolic P. M., Paraskevopoulos K. M., Zorba T. T., Pavlidou E., Kantiranis N., Vujatovic S. S., Aleksic O. A., Nikolic M. V., Ivetic T., Savic S., Labus N., Blagojevic V. Far infrared properties of sintered PbTe doped with boron // *Sci. Sintering*. – 2007. – Vol. 39. – P. 223–228.

270. Properties of porous silicon. Edited by Canham L. – Malvern: DERA, 1997. – 400 p.

271. Зимин С. П. Пористый кремний – материал с новыми свойствами // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т. 8, № 1. – С. 101–107.

272. Schoisswohl M., Cantin J. L., Chamarro M., Von Bardeleben H. J., Morgenstern T., Bugiel E., Kissinger W., Andreu R. C. Defects and visible photoluminescence in porous  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  // Thin Solid Films. – 1996. – Vol. 276. – P. 92–95.

273. Казакова Л. П., Мынбаева М. Г., Мынбаев К. Д. Дрейфовая подвижность носителей заряда в пористом карбиде кремния // ФТП. – 2004. – Т. 38, вып. 9. – С. 1118–1120.

274. Аверкиев Н. С., Казакова Л. П., Лебедев Э. А., Рудь Ю. В., Смирнов А. Н., Смирнова Н. Н. Оптические и электрические свойства пористого арсенида галлия // ФТП. – 2000. – Т. 34, вып. 6. – С. 757–761.

275. Föll H., Carstensen J., Langa S., Christophersen M., Tiginyanu I. M. Porous III–V compound semiconductors: formation, properties, and comparison to silicon // Phys. Stat. Sol. (a). – 2003. – Vol. 197. – P. 61–70.

276. Белогорохов А. И., Белогорохова Л. И., Хохлов Д. Р., Лемешко С. В. Смешанные оптические моды колебаний в нанокристаллитах PbTe // ФТП. – 2002. – Т. 36, вып. 6. – С. 701–708.

277. Zogg H., Maissen C., Blunier S., Teodoropol S., Overney R. M., Richmond T., Tömm J. W. Thermal-mismatch strain relaxation mechanisms in heteroepitaxial lead chalcogenide layers on Si substrates // Semicond. Sci. Technol. – 1993. – Vol. 8. – P. S337–S341.

278. Zogg H., Arnold M., Felder F., Rahim M., Ebner C., Zaslavitskiy I., Quack N., Blunier S., Dual J. Epitaxial lead chalcogenides on Si for mid-IR detectors and emitters including cavities // J. Electron. Mater. – 2008. – V. 37 – P. 1497–1503.

279. Fill M., Khair A., Rahim M., Felder F., Zogg H. PbSe quantum well mid-infrared vertical external cavity surface emitting laser on Si-substrates // J. Appl. Phys. – 2011. – Vol. 109. – P. 093101.

280. Zimin S. P., Bogoyavlenskaya E. A., Buchin E. Yu., Petrakov A. P., Zogg H., Zimin D. Formation of porous nanostructured lead telluride films by anodic electrochemical etching method // Semicond. Sci. Technol. – 2009. – Vol. 24, № 10. – P. 105008.

281. Norr M. K. An electrolytic polish and etch for lead telluride // J. Electrochem. Soc. – 1962. – Vol. 109. – P. 433–434.

282. Norr M. K. A chemical polish for tin telluride // J. Electrochem. Soc. – 1966. – Vol. 113, № 6. – P. 621.

283. Богоявленская Е. А. Модификация морфологических и структурных характеристик эпитаксиальных пленок халькогенидов свинца при электрохимической и плазменной обработке: дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Ярославль, 2009. – 127 с.

284. Zimin S., Vasin V., Gorlachev E., Naumov V., Petrakov A., Shilov S. Fabrication and study of porous PbTe layers on silicon substrates // Phys. Stat. Sol. (c). – 2011. – Vol. 8, № 6. – P. 1801–1804.

285. Christophersen M., Carstensen J., Rönnebeck S., Jäger C., Jäger W., Föll H. Crystal orientation dependence and anisotropic properties of macropore formation of p- and n-type silicon // J. Electrochem. Soc. – 2001. – Vol. 148. – P. E267–E275.

286. Мошников В. А., Томаев В. В. Электрохимическая обработка кристаллов на основе селенидов и теллуридов свинца и олова // Электрохимия. – 1991. – Т. 27, вып. 6. – С. 769–772.

287. Zimin S., Vasin V., Gorlachev E., Buchin E., Naumov V. Investigations of PbSe layers after anodic electrochemical etching by scanning electron microscopy // Phys. Stat. Sol. (c). – 2011. – Vol. 8, № 6. – P. 1918–1922.

288. Zimin S. P., Vasin V. M., Gorlachev E. S., Petrakov A. P., Shilov S. V. Investigations of nanostructured porous PbTe films with x-ray diffractometry and reflectometry // Proc. of SPIE. – 2010. – Vol. 7521. – P. 752114.

289. Lomov A. A., Prokhorov D. Yu., Imamov R. M., Nohavica D., Gladkov P. Characterization of porous InP(001) layers by triple-crystal x-ray diffractometry // Crystallogr. Rep. – 2006. – Vol. 51, № 5. – P. 754–760.

290. Петров В. И., Зломанов В. П., Гаськов А. М., Крылюк О. Н., Шабалин А. В. Исследование твердых растворов  $A^{IV}B^{VI}$  методами оже-электронной спектроскопии и катодолюминесценции // Поверхность. – 1987. – Т. 9. – С. 98–104.

291. Зимин С. П. Классификация электрических свойств пористого кремния // ФТП. – 2000. – Т. 34. – С. 359–363.

292. Зимин С. П., Горлачев Е. С., Скок Ф. О., Васин В. М. Аномальное поведение электропроводности в наноструктурированных пористых пленках теллурида свинца // Труды XIII международной конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы». – Ульяновск: УлГУ, 2011. – С. 98–99.

293. Petritz R. L. Theory of experiment for measuring the mobility and density of carriers in the space-charge region of a semiconductor surface // *Phys. Rev.* – 1958. – Vol. 110. – P. 1254–1262.

294. Schwarzl Th., Heiss W., Kocher-Oberlehner G., Springholz G. CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> plasma etching of IV–VI semiconductor nanostructures // *Semicond. Sci. Technol.* – 1999. – V. 14, № 2. – P. L11–L18.

295. Зимин С. П., Горлачев Е. С., Амиров И. И., Герке М. Н. Формирование микро- и наноструктур на поверхности эпитаксиальных пленок A<sup>4</sup>B<sup>6</sup> при обработке в аргоновой плазме // *Микроэлектроника.* – 2008. – Т. 37. – С. 200–212.

296. Zimin S. P., Gorlachev E. S., Amirov I. I., Zogg H. Micro-masking effect and nanostructures self-formation on the surface of lead chalcogenide epitaxial films on Si substrates during argon plasma treatment // *J. Phys. D.: Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 42, № 16. – P. 165205.

297. Амиров И. И. Ионно-химическое травление кремния и окиси кремния в многокомпонентной плазме // *Исследование технологических процессов и приборов микроэлектроники* (Тр. ФТИ-АН; Т. 12). – М.: Наука. Физматлит, 1997. – С. 19–36.

298. Орликовский А. А. Плазменные процессы в микро- и наноэлектронике. Ч. 2: Плазмохимические реакторы нового поколения и их применение в технологии микроэлектроники // *Микроэлектроника.* – 1999. – Т. 28, № 6. – С. 415–426.

299. Мынбаев К. Д., Иванов-Омский В. И. Модифицирование свойств Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te низкоэнергетичными ионами // *ФТП.* – 2003. – Т. 37, вып. 10. – С. 1153–1178.

300. Belas E., Franc J., Toth A., Moravec P., Grill R., Sitter H., Hoschl P. Type conversion of p-(HgCd)Te using H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and Ar reactive ion etching // *Semicond. Sci. Technol.* – 1996. – Vol. 11. – P. 1116–1120.

301. Hoekstra R. J., Kushner M. J. Predictions of ion energy distributions and radical fluxes in radio frequency biased inductively coupled plasma etching reactors // *J. Appl. Phys.* – 1996. – Vol. 79. – P. 2275.

302. Johnson W. L. High density plasma sources. Ed. O. A. Popov. – Park Ridge, NJ: Noyes, 1995 – P. 100.

303. Cooke M. J., Hassall G. Low-pressure plasma sources for etching and deposition // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2002. – Vol. 11. – P. 74–79.

304. Kawamura E., Vahedi V., Lieberman M. A., Birdsall C. K. Ion energy distributions in rf sheaths: Review, analysis and simulation // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 1999. – Vol. 8. – P. 45–64.

305. Sobolewski M. A., Olthoff J. K., Wang Y. Ion energy distributions and sheath voltages in a radio-frequency-biased, inductively coupled, high-density plasma reactor // J. Appl. Phys. – 1999. – Vol. 85, № 8. – P. 3966–3974.
306. Woodworth J. R., Abraham I. C., Riley M. E., Miller P. A., Hamilton T. W., Aragon B. P., Shul R. J., Willison C. G. Ion energy distributions at rf-biased wafer surfaces // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2002. – Vol. 20, № 3. – P. 873–887.
307. Patrick R., Baldwin S., Williams N. Application of direct bias control in high-density inductively coupled plasma etching equipment // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2000. – Vol. 18, № 2. – P. 405–410.
308. Магунов А. Н. Теплообмен неравновесной плазмы с поверхностью. – М.: Физматлит, 2005. – 312 с.
309. Термические константы веществ: справочник. / под ред. В. П. Глушко. – М.: ВИНТИ АН СССР. – Вып. 4. – 1971.
310. Yu H.W., Youn C.J. Etching characteristics of  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  alloy using  $\text{Cl}_2$ -assisted Ar ion beam etching // J. Korean Phys. Soc. – 1997. – Vol. 31. – P. 741–747.
311. Pearton S. J., Abernathy C. R., Ren F. Dry patterning of InGaN and InAlN // Appl. Phys. Lett. – 1994 – Vol. 64. – P. 3643–3645.
312. Ping A. T., Asif Khan M., Adesida I. Dry etching of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  using chemically assisted ion beam etching // Semicond. Sci. Technol. – 1997. – Vol. 12. – P. 133–135.
313. Vawter G. A., Wendt R. Chlorine reactive ion beam etching of InSb and  $\text{InAs}_{0.15}\text{Sb}_{0.85}/\text{InSb}$  strained-layer superlattices // Appl. Phys. Lett. – 1991. – Vol. 58. – P. 289–291.
314. Kinoshita H., Ishida T., Kaminishi K. Surface oxidation of GaAs and AlGaAs in low-energy  $\text{Ar}/\text{O}_2$  reactive ion beam etching // Appl. Phys. Lett. – 1986 – Vol. 49. – P. 204–206.
315. Harper J. M. E. Plasma Etching. An Introduction. Ed. Manos D. M., Flamm D. L. – San Diego: Academic, 1989. – 424 p.
316. Seah M. P., Nunney T. S. Sputtering yields of compounds using argon ions // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2010. – Vol. 43. – P. 253001.
317. Seah M. P., Clifford C. A., Green F. M., Gilmore I. S. An accurate semi-empirical equation for sputtering yields I: For argon ions // Surf. Interface Anal. – 2005. – V. 37. – P. 444–458.
318. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Вып. 2. Распыление сплавов и соединений, распыление под действием

электронов и нейтронов, рельеф поверхности: пер. с англ. / под ред. Р. Бериша) – М.: Мир, 1986. – С. 91.

319. Вольпяс В. А., Дымашевский П. М. Регрессионная модель каскада смещенных атомов при ионном распылении твердого тела // ЖТФ. – 2001. – Т. 71, вып. 11. – С. 1–5.

320. Борыняк Л. А., Величко А. А., Илюшин В. А., Остертак Д. И., Пейсахович Ю. Г., Филимонова Н. И. Влияние электронного пучка на морфологию поверхности пленок свинец-олово-теллур в процессе МЛЭ // Микроэлектроника. – 2008. – Т. 37, № 3. – С. 169–180.

321. URL: <http://www.npl.co.uk/nanoscience/surface-nanoanalysis/products-and-services/sputter-yield-values>

322. Sigmund P. Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets // Phys. Rev. – 1969. – Vol. 184. – P. 383–416.

323. URL: [http://www.neyco.fr/pdf/sputtering\\_targets.pdf](http://www.neyco.fr/pdf/sputtering_targets.pdf)

324. URL: <http://www.oxfordplasma.de/data/rates.htm>

325. Wasa K., Hayakawa S. Handbook of sputter deposition technology: principles, technology, and application. – Westwood, NJ: Noyes, 1992. – P. 278.

326. Zimin S. P., Amirov I. I., Gorlachev E. S. RF sputtering of epitaxial lead chalcogenide films in argon and krypton plasma // Semicond. Sci. Technol. – 2011. – Vol. 26, № 5. – P. 055018.

327. Zimin S. P., Gorlachev E. S., Amirov I. I., Zogg H., Abramof E., Rappl P. H. O. Sputtering rates of lead chalcogenide-based ternary solid solutions during inductively coupled argon plasma treatment // Semicond. Sci. Technol. – 2011. – Vol. 26, № 10. – P. 105003.

328. Zimin S. P., Gorlachev E. S., Amirov I. I., Gerke M. N., Zogg H., Zimin D. Role of threading dislocations during treatment of PbTe films in argon plasma // Semicond. Sci. Technol. – 2007. – Vol. 22, № 8. – P. 929–932.

329. Craighead H. G., Howard R. E., Tennant D. M. Textured thin-film Si solar selective absorbers using reactive ion etching // Appl. Phys. Lett. – 1980. – V. 37. – P. 653–655.

330. Steckl A. J., Yih P. H. Residue-free reactive ion etching of beta-SiC in  $\text{CHF}_3/\text{O}_2$  with  $\text{H}_2$  additive // Appl. Phys. Lett. – 1992. – V. 60. – P. 1966–1968.

331. Hung S. C., Su Y. K., Chang S. J., Chen S. C., Ji L. W., Fang T. H., Tu L. W., Chen M. Self-formation of GaN hollow nanocolumns by



inductively coupled plasma etching // Appl. Phys. A. – 2005. – V. 80. – P. 1607–1610.

332. Choi D. Y., Lee J. H., Kim D. S., Jung S. T. Formation of plasma induced surface damage in silica glass etching for optical waveguides // J. Appl. Phys. – 2004 – V. 95. – P. 8400–8407.

333. Wu H. F., Zhang H. J., Lu Y. H., Xu T. N., Si J. X., Li H. Y., Bao S. N., Wu H. Z., He P. Scanning tunneling microscopy of epitaxial growth of PbSe thin film on BaF<sub>2</sub>(111) // J. Cryst. Growth. – 2006. – Vol. 294. – P. 179–183.

334. Xu T. N., Wu H. Z., Si J. X., Cao C. F. Observation of triangle pits in PbSe grown by molecular beam epitaxy // Appl. Surf. Sci. – 2007. – Vol. 253, № 12. – P. 5457–5461.

335. Tsui B.-Y., Yang T.-J., Ku T.-K. Impact of interface nature on deep sub-micron Al-plug resistance // Microelectronics Reliability. – 2001. – Vol. 41. – P. 1889–1896.

336. Lee H.-N., Park J.-C., Lee W.-G. Reduction of contact resistivity between Al alloy layer and indium tin oxide layer by fluorine plasma treatment // Jpn. J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 41. – P. L412–L414.

337. Зимин С. П., Горлачев Е. С., Герке М. Н., Кутровская С. В., Амиров И. И. Морфология поверхности эпитаксиальных пленок Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Se после плазменной обработки // Изв. вузов. Физика. – 2007. – Т. 50, № 11. – С. 90–93.

338. Zimin S. P., Bogoyavlenskaya E. A., Gorlachev E. S., Naumov V. V., Zimin D., Zogg H., Arnold M. Structural properties of Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Se/CaF<sub>2</sub>/Si(111) // Semicond. Sci. Technol. – 2007. – Vol. 22, № 12. – P. 1317–1322.

339. Ostrikov K., Murphy A. B. Plasma-aided nanofabrication: Where is the cutting edge? // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2007. – Vol. 40. – P. 2223–2241.

340. Levchenko I., Ostrikov K. Nanostructures of various dimensionalities from plasma and neutral fluxes // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2007. – Vol. 40. – P. 2308–2319.

341. Krasheninnikov A. V., Nordlund K. Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials // J. Appl. Phys. – 2010. – V. 107. – P. 071301.

342. Зимин С. П., Зайкина Р. Ф. Фотоэлектрические свойства сильно компенсированных пленок сульфида свинца, сформирован-

ных при помощи радиационных технологий // ФТП. – 1995. – Т. 29, № 4. – С. 729–733.

343. Зимин С. П., Горлачев Е. С., Амиров И. И. Влияние электронного облучения и плазменной обработки на модификацию поверхности поликристаллических пленок сульфида свинца // Изв. вузов. Физика. – 2011. – Т. 54, № 1/2. – С. 269–273.

344. Saitoh H., Kyuno T., Hosoda I., Urao R. Surface morphology of polycrystalline diamond films etched by  $\text{Ar}^+$  beam bombardment // J. Materials Sci. – 1996. – Vol. 31. – P. 603–606.

345. Hino T., Nakai T., Nishikawa M. Smoothing of polycrystalline copper with rough surface by oblique argon-ion irradiation // J. Vac. Sci. Technol. B. – 2006. – Vol. 24, № 4. – P. 1918–1921.

346. Carter G. The effects of ion bombardment sputtering and atomic transport related roughening and smoothing on depth profiling resolution // Vacuum. – 1996. – Vol. 47, № 5. – P. 409–420.

347. Ивановский Г. Ф., Петров В. И. Ионно-плазменная обработка материалов. – М.: Радио и связь, 1986. – 232 с.

348. Зимин С. П., Зайкина Р. Ф., Борзова Г. А. Воздействие электронного облучения на поверхность пленок сульфида свинца и границу раздела индий-сульфид свинца // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исследования. – 1997. – № 10. – С. 92–95.

349. Зимин С. П., Зайкина Р. Ф., Борзова Г. А. Образование оксидных фаз в тонких пленках PbS при облучении // Неорган. материалы. – 1998. – Т. 34, № 11. – С. 1373–1376.

350. Зимин С. П., Горлачев Е. С., Амиров И. И., Наумов В. В. Формирование нанопроволок селенида свинца по механизму «пар-жидкость-кристалл» под накладной маской при плазменной обработке // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37, вып. 19. – С. 80–87.

351. Wagner R. S., Ellis W. C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth // Appl. Phys. Lett. – 1964. – Vol. 4. – P. 89–90.

352. Пляцко С. В. Модулированная лазерным излучением эпитаксия теллурида свинца // ФТП. – 1998. – Т. 32, № 3. – С. 299–302.

353. Ma J. G., Curtis M. E., Zurbuchen M. A., Keay J. C., Weng B. B., Li D. H., Zhao F. H., Johnson M. B., Shi Z. Growth mechanism of cuboid growth pits in lead selenide epilayers grown by molecular beam epitaxy // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2010. – Vol. 43. – P. 455411.

Научное издание

**Зимин Сергей Павлович  
Горлачев Егор Сергеевич**

## **НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ СВИНЦА**

Редактор, корректор М. Э. Левакова, Л. Н. Селиванова  
Верстка И. Н. Иванова

Подписано в печать 20.12.2011. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>8</sub>.  
Бум. офсетная. Гарнитура "Times New Roman".  
Усл. печ. л. 13,48. Уч.-изд. л. 14,33.  
Тираж 200 экз. Заказ

Оригинал-макет подготовлен в редакционно-издательском отделе  
Ярославского государственного университета  
им. П. Г. Демидова.  
Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова.  
150000, Ярославль, ул. Советская, 14.

Отпечатано на ризографе.

ООО «КопиЦентр»  
150000, Ярославль, ул. Первомайская, 37а, оф. 1  
тел. (4852) 73-10-88.

