УДК 541.183+621.315.592.4

И. А. КИРОВСКАЯ
П. Е. НОР
А. А. РАТУШНЫЙ
Е. Н. ЕРЕМИН
Ю. И. МАТЯШ
С. А. КОРНЕЕВ

Омский государственный технический университет

Омский государственный университет путей сообщения

ОПТИЧЕСКИЕ, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ CdS—CdTe

Впервые изучены оптические и электрофизические свойства бинарных и многокомпонентных полупроводников системы CdS—CdTe: на основе ультрафиолетовых (УФ) и комбинационно рассеянных (КР) спектроскопических исследований определены значения частот примесной (характеризующих гексагональную модификацию) и межзонной люминесценций, значения ширины запрещенной зоны.

Ключевые слова: полупроводники, твердые растворы, нанопленки, оптические свойства, ширина запрещенной зоны, люминесценция.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ 4.2543.2014/К.

В работе анализируются результаты исследований объемных физико-химических свойств твердых растворов и бинарных компонентов системы CdS—CdTe. Подобно другим сложным системам на основе алмазоподобных полупроводников [1—3], данная система интересна как перспективная для получения новых адсорбентов, катализаторов, материалов современной отпто-, микроэлектроники, нано-, сенсорной техники, включая сенсоры — датчики экологического назначения [2]. Создание таких материалов основывается на необходимых сведениях об объемных и поверхностных физико-химических свойствах поверхности полупроводников. Целью данной работы явилось получение новых сведений об объемных свойствах полупроводников системы CdS—CdTe.

Методика эксперимента. Объектами исследования служили тонкодисперсные CdS, CdTe, а также их твердые растворовы $(CdS)_x(CdTe)_{1-x}$ (x = 0,16; 0,24; 0,5; 0,61). Твердые растворы получали методом изотермической диффузии бинарных соединений (CdS, CdTe) в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах при температурах, близких к температуре плавления более легкоплавкого компонента (CdTe) [3]. Об образовании твердых растворов судили по результатам рентгенографических исследований (дифрактометр ДРОН-3, $CuK_{\alpha,\beta}$-излучение).

Оптические и электрофизические свойства изучали методами УФ- и КР-спектроскопии.

УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре UV-2501PC фирмы Shimadzu с приставкой диффузного отражения ISR-240A в диапазоне 190—900 нм с разрешением 1 нм; спектры комбинационного рассеяния (КРС) — на рамановском фурье-спектрометре BRUKER RFS—100/s (длина волны возбуждающего лазера λ = 785 нм, мощность — до 100 мВт, спектральное разрешение — 3 $см^{-1}$).

Обсуждение результатов. УФ-спектры твердых растворов с избытком теллурида кадмия (рис. 1) имеют форму, сходную со спектром сульфида кадмия, а также ярко выраженное плечо в интервале длин волн 550—725 нм, обусловленное возникновением экситонного эффекта [1—4].

Рассчитанные по полученным УФ-спектрам значения ширины запрещенной зоны (ΔЕ) представлены в табл. 1 и на рис. 2. Анализ этих результатов показывает: значения ширины запрещенной зоны бинарных компонентов практически совпадают с литературными данными. Для сульфида кадмия ΔЕ равна 2,44 эВ (табличное значение — 2,4—2,53 эВ), а для теллурида кадмия — 1,51 эВ (табличное значение — 1,49—1,5 эВ).

Зависимость ширины запрещенной зоны компонентов системы CdS—CdTe от состава имеет нелинейный характер, с максимумом при $X_{CdS} = 0,16$ и минимумом при $X_{CdS} = 0,61$ (табл. 1, рис. 2), что характерно для твердых растворов, образованных полупроводниковыми соединениями [1—4].

В настоящее время не существует строгой теории, способной объяснить отклонение ΔЕ(x) от линейной зависимости. Используют два приближения: диэлектрическую модель Ван-Вехтена и Бергштрес-

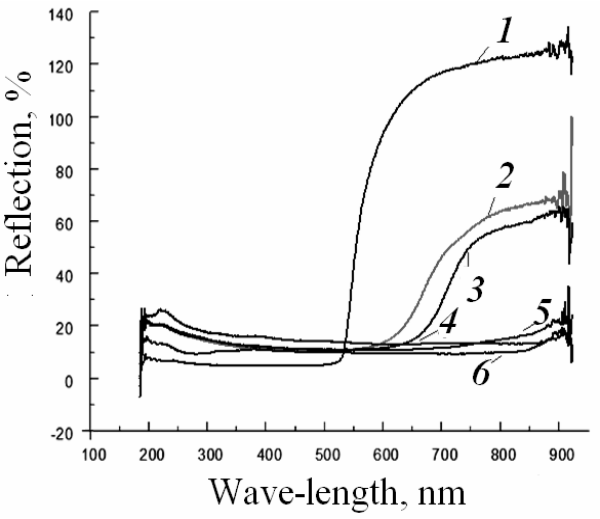


Рис. 1. УФ-спектры компонентов системы CdS–CdTe: 1 — CdS; 2 — $(CdS)_{0,16}(CdTe)_{0,84}$; 3 — $(CdS)_{0,24}(CdTe)_{0,76}$; 4 — $(CdS)_{0,5}(CdTe)_{0,5}$; 5 — $(CdS)_{0,6}(CdTe)_{0,4}$; 6 — CdTe

сера [3–8] и модель псевдопотенциала Хилла и Ричардсона. Авторы первой модели считают, что определяющую роль в отклонении ΔE(x) от линейной зависимости для твердых растворов играют флуктуации кристаллического потенциала, вызванные хаотическим расположением замещающих атомов. По мнению авторов второй модели, это отклонение является следствием нелинейных свойств кристаллического поля. Обе модели, хотя и исходят из различных физических предпосылок, удовлетворительно описывают экспериментальные данные для твердых растворов как на основе бинарных, так и на основе тройных соединений.

Конкретный характер зависимости ΔE(x) во многом определяется типом зонной структуры соединений-партнеров, то есть положением их энергетических долин в пространстве квазиимпульсов (k-пространстве). В частности, излом зависимости ΔE(x) наблюдается в тех твердых растворах, в которых исходные бинарные соединения имеют зонные структуры различных типов, то есть различное расположение главных энергетических минимумов зоны проводимости в k-пространстве.

В соответствии с этим, минимум и максимум на полученной зависимости ΔE от состава системы CdS–CdTe ΔE(x) можно объяснить различием в типах зонных структур и накоплением дефектов при взаимодействии исходных бинарных соединений.

На основе УФ-спектроскопических исследований было также показано УФ-свет, поглощаемый компонентами системы CdS–CdTe преобразуется, в зависимости от состава, в зеленое, голубое, желтое и красное излучение. Такой факт позволяет говорить о возможности их практического применения в качестве материалов для УФ-преобразователей и УФ-детекторов.

На рис. 3 представлены спектры комбинационного рассеяния (КР-спектры) компонентов изучаемой системы CdS–CdTe, экспериментально полученные в областях антистоксовского ($0-500$ см$^{-1}$) и стоксовского ($0-4000$ см$^{-1}$) излучений.

При анализе спектров комбинационного рассеяния выявлено изменение относительной интенсивности, уширение пиков излучения и их смещение с увеличением содержания CdS, что является следствием изменения координационного окружения атомов исходных бинарных компонентов, ширины запрещенной зоны и, в согласии с вышесказанным, свидетельствует об образовании твердых растворов замещения [6].

В КР-спектрах твердых растворов и бинарного компонента сульфида кадмия в антистоксовской области присутствуют узкие пики (характеризующие примесную люминесценцию), соответствующие частотам колебаний кристаллической решетки гексагональной модификации. Это также является косвен-

Таблица 1
Значения ширины запрещенной зоны компонентов системы CdS–CdTe

Мол. доля CdS (X_{CdS})	Ширина запрещенной зоны ΔE, эВ
0	1,51
0,16	2,25
0,24	2,13
0,5	1,63
0,6	1,64
1	2,44

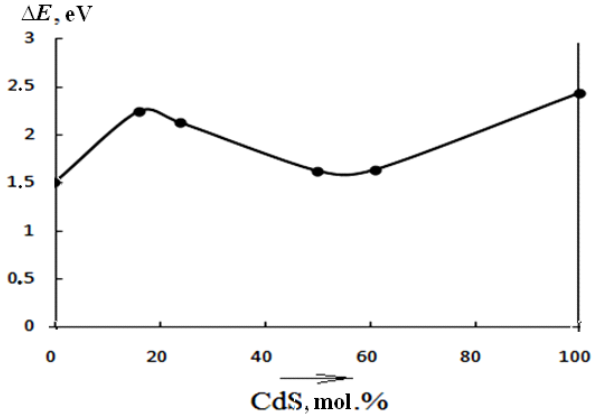


Рис. 2. Зависимость ширины запрещенной зоны компонентов системы CdS–CdTe от состава

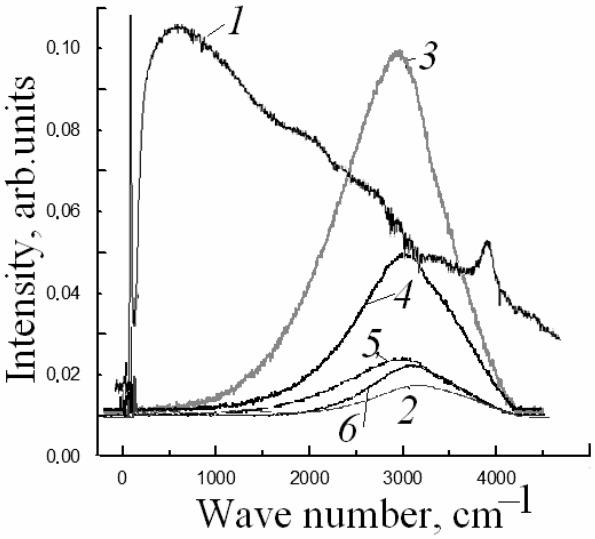


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния компонентов системы CdS–CdTe: 1 — CdS; 2 — CdTe; 3 — $(CdS)_{0,16}(CdTe)_{0,84}$; 4 — $(CdS)_{0,24}(CdTe)_{0,76}$; 5 — $(CdS)_{0,5}(CdTe)_{0,5}$; 6 — $(CdS)_{0,6}(CdTe)_{0,4}$

Таблица 2

Значения частот примесной ($н_р$), межзонной люминесценций ($н_m$) и максимума интенсивности излучения (I) компонентов системы CdS–CdTe

Мол. доля CdS (X_{CdS})	$н_m$, $см^{-1}$ / нм	I, отн. ед.	$н_р$, $см^{-1}$/нм	I, отн. ед.
0	3789/658	0,007	106/800	0,008
0,16	3543/618	0,10	6/808	0,015
0,24	3757/610	0,035	8/810	0,01
0,5	3691/690	0,012	9/809	0,018
0,6	3715/694	0,006	5/808	0,004
1	4000/580	0,4	6,9/812	0,01

ным подтверждением образования твердых растворов [7].

При возбуждении излучением лазера на одной длине волны $\lambda = 745$ нм люминесценция (межзонная) бинарных компонентов и твердых растворов системы CdS–CdTe отличается интенсивностью. С увеличением содержания CdS и ростом ширины пиков люминесценции (рис. 3), а их интенсивность изменяется через максимум, приходящийся на твердый раствор состава $(CdS)_{0,16}(CdTe)_{0,84}$.

Изменение частот люминесценции компонентов системы CdS–CdTe (табл. 2), характеризует изменение частот оптических переходов (межзонной люминесценции), говорит об изменении ширины запрещенной зоны при образовании твердых растворов [5–8]. Рассчитанные на основе КР-спектров значения ширины запрещенной зоны для CdTe, $(CdS)_{0,16}(CdTe)_{0,84}$; $(CdS)_{0,24}(CdTe)_{0,76}$, CdS составляют 1,5; 2,18; 2,01; 2,49 эВ соответственно и находятся в хорошем согласии с результатами определения ширины запрещенной зоны на основе УФ-спектроскопических исследований.

При изучении КР-спектров исследуемой системы (табл. 2, рис. 3) обнаружено: твердые растворы $(CdS)_x (CdTe)_{1-x}$ и бинарные компоненты (CdS, CdTe) испускают спектры люминесценции красного, оранжевого и желтого свечения (580–722 нм). Материалы, обладающие такими свойствами, целесообразно использовать для изготовления приборов в оптоэлектронике и нанотехнике (излучательных лазеров, солнечных батарей и светодиодов).

Таким образом, на основе результатов УФ- и КР-спектроскопических исследований удалось

— подтвердить образование в системе CdS–CdTe твердых растворов замещения гексагональной модификации;

— определить значения ширины запрещенной зоны и интервалы спектров свечения компонентов системы CdS – CdTe;

— установить: за интенсивность люминесценции и центры свечения, в свою очередь, ответственны дефекты (вакансионные и структурные), а также избыточные атомы полупроводниковых материалов.

Библиографический список

1. Кировская, И. А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем / И. А. Кировская. – Омск : ОмГТУ, 2010. – 400 с.

2. Кировская, И. А. Поверхностные свойства бинарных алмазоподобных полупроводников / И. А. Кировская. – Омск : ОмГТУ, 2012. – 416 с.

3. Kirovskaya, I. A. Adsorption properties of CdS–CdTe system semiconductors. / I. A. Kirovskaya and P. E. Nor // J. of Phys. Chem. – 2013. – Vol. 87 (12). – pp. 2077–2081. – DOI: 10.1134/S003602441312011X.

4. Левшин, Л. В. Оптические методы исследования молекулярных систем. Молекулярная спектроскопия / Л. В. Левшин, А. М. Салецкий. – М. : МГУ, 1994. – 320 с.

5. Кировская, И. А. Получение, структурные исследования и аттестация новых адсорбентов $(CdS)_X–(CdTe)_{1-X}$ / И. А. Кировская, П. Е. Нор [и др.] // Омский научный вестник. Сер. Приборы, машины и технологии. – 2012. – № 1 (107). – С. 39–42.

6. Ширина запрещенной зоны кристаллов CdTe и $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ / Л. А. Косяченко [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45, № 10. – С. 1323–1331.

7. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М. : Мир, 1991. – 536 с.

8. Кировская, И. А. Рентгенографические, электронно-микроскопические и спектроскопические исследования полупроводников системы ZnTe–CdSe / И. А. Кировская, М. В. Васина [и др.] // Омский научный вестник. Сер. Приборы, машины и технологии. – 2014. – № 1 (127). – С. 38–43.

КИРОВСКАЯ Ираида Алексеевна, доктор химических наук, профессор (Россия), профессор кафедры «Химическая технология и биотехнология» Омского государственного технического университета (ОмГТУ).

НОР Полина Евгеньевна, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры «Промышленная экология и безопасность» ОмГТУ.

РАТУШНЫЙ Анатолий Анатольевич, аспирант кафедры «Химическая технология и биотехнология» ОмГТУ.

ЕРЕМИН Евгений Николаевич, доктор технических наук, профессор (Россия), заведующий кафедрой «Машиностроение и материаловедение», декан машиностроительного института ОмГТУ.

МАТЯШ Юрий Иванович, доктор технических наук, профессор (Россия), профессор кафедры «Вагоны и вагонное хозяйство» Омского государственного университета путей сообщения.

КОРНЕЕВ Сергей Александрович, доктор технических наук, профессор (Россия), заведующий кафедрой «Сопротивление материалов» ОмГТУ.

Адрес для переписки: phiscem@omgtu.ru, norpolina@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 16.03.2015 г.

© И. А. Кировская, П. Е. Нор, А. А. Ратушный, Е. Н. Еремин, Ю. И. Матяш, С. А. Корнеев