

# Оптические свойства твердых растворов на основе халькогенидов $A^{II}S$ , $A^{II}Te$

© И.А. Кировская, П.Е. Нор<sup>¶</sup>, И.Ю. Нагибина, Е.О. Карпова

Омский государственный технический университет  
644050 Омск, Россия

(Получена 9 июня 2014 г. Принята к печати 7 июля 2014 г.)

Выполнены спектроскопические исследования бинарных и многокомпонентных полупроводников систем  $CdS-CdTe$ ,  $CdS-ZnTe$ ,  $ZnSCdTe$ . В результате подтверждено образование в данных системах твердых растворов замещения (в дополнение к результатам рентгенографических исследований), определены химический состав поверхности, значения важнейшей характеристики полупроводников — работы выхода электрона, частоты наибольшей люминесценции (примесной и межзонной), максимумы излучения, возможности прогнозирования адсорболоминесцентных свойств. Даны рекомендации по использованию полученных материалов определенного состава в качестве люминофоров.

## 1. Введение

Обязанные своим появлением развитию полупроводниковой техники и зарекомендовавшие себя как перспективные материалы, полупроводниковые твердые растворы с широко регулируемым составом, с возможными непрерывным и экстремальным изменениями физических, физико-химических свойств не могут не представлять интереса для нано-, люминофорной техники, полупроводникового газового анализа.

Научно-технический прогресс в этих областях требует систематических знаний объемных и поверхностных свойств используемых объектов [1,2]. Заметное место здесь должно принадлежать спектроскопии.

В силу того что в колебательном спектре не только проявляются свойства молекулы как целого, но и находят свое отражение характерные особенности отдельных химических связей, названные методы позволяют получать наиболее полную информацию о возмущениях, испытываемых молекулой при контакте с поверхностью твердого тела, и судить о существовании различных типов поверхностных соединений, их составе и строении, об активных центрах поверхности, о природе связей с ними адсорбированных молекул. Это весьма ценно при изучении труднодоступных поверхностных свойств.

## 2. Методика эксперимента

Объекты исследований представляли собой тонкодисперсные порошки  $CdS$ ,  $ZnS$ ,  $CdTe$ ,  $ZnTe$  и твердых растворов систем  $CdS-CdTe$ ,  $CdS-ZnTe$ ,  $ZnS-CdTe$  различного состава. Твердые растворы получали методом изотермической диффузии бинарных соединений в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах при температурах, близких к температурам плавления более легкоплавких соединений [1].

Об образовании твердых растворов судили по результатам рентгенографических исследований (дифрактометр ДРОН-3,  $CuK_{\alpha,\beta}$ -излучение) [3,4], а также косвенно — по результатам оптических исследований.

<sup>¶</sup> E-mail: nor-polina@yandex.ru

УФ спектры регистрировали на спектрофотометре UV-2501PC фирмы „Shimadzu“ с приставкой диффузного отражения ISR-240A (диапазон 190–900 нм, разрешение 1 нм); спектры комбинационного рассеяния (КРС) — на рамановском фурье-спектрометре BRUKER RFS-100/s (длина волны возбуждающего лазера  $\lambda = 785$  нм, мощность до 100 мВт, спектральное разрешение  $3 \text{ см}^{-1}$ ); ИК спектры снимали на фурье-спектрометре ИнфраЛИУМ ФТ-02 с приставкой МНПВО (материал кристалла — германий, The PIKE Technologies HATR, в спектральном диапазоне  $830-4000 \text{ см}^{-1}$ ) [5–8].

На основе УФ спектров были найдены значения ширины запрещенной зоны ( $\Delta E$ ) по формуле

$$\Delta E = hc/\lambda, \quad (1)$$

где  $h$  — постоянная Планка ( $6.626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с),  $c$  — скорость света ( $3 \cdot 10^8$  м/с),  $\lambda$  — длина волны.

## 3. Результаты эксперимента

### 3.1. УФ-спектроскопические исследования

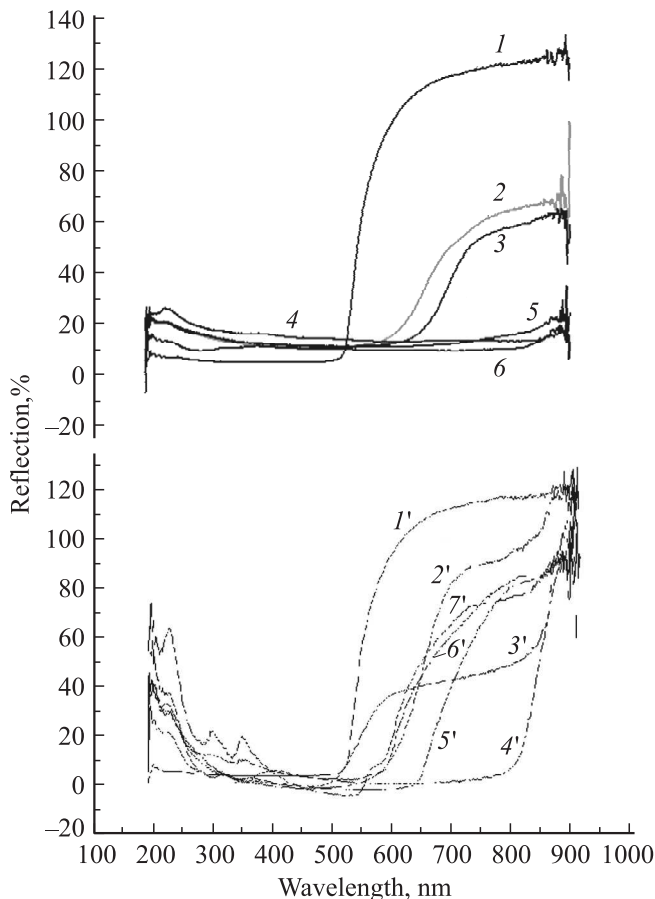
УФ спектры твердых растворов систем  $CdS-CdTe$ ,  $CdS-ZnTe$ ,  $ZnS-CdTe$  с избытком каждого бинарного компонента имеют ярко выраженное плечо в интервале длин волн 550–725 нм (рис. 1), обусловленное возникновением экситонного эффекта [2,7–9] и подтверждающее образование твердых растворов.

Рассчитанные по УФ спектрам значения ширины запрещенной зоны ( $\Delta E$ ) представлены в табл. 1. Для бинарных компонентов они практически совпадают с литературными данными [10]. Зависимости  $\Delta E$  от составов систем  $\Delta E(x)$  имеют преимущественно нелинейный характер.

При отсутствии в настоящее время строгой теории, способной объяснить отклонения  $\Delta E(x)$  от линейной зависимости, используют два приближения: диэлектрическую модель Ван–Вехтена и Бергштрессера и модель псевдопотенциала Хилла и Ричардсона [1,10]. Авторы первой модели считают, что определяющую роль в отклонении  $\Delta E(x)$  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  $\Delta E(x)$  во многом определяется типом зонной структуры соединений-партнеров, т.е. положением их энергетических долин в пространстве квазиимпульсов ( $k$ -пространстве). В частности, излом зависимости  $\Delta E(x)$  наблюдается в тех твердых растворах, в которых исходные бинарные соединения имеют зонные структуры различных типов, т.е. различное расположение главных энергетических минимумов зоны проводимости в  $k$ -пространстве. В соответствии с этим, экстремумы на полученных зависимостях  $\Delta E(x)$  можно объяснить различием в типах зонных структур и накоплением дефектов при взаимодействии исходных бинарных соединений.



**Рис. 1.** УФ спектры компонентов систем CdS–CdTe и CdS–ZnTe: 1, 1' — CdS, 2 —  $(\text{CdS})_{0.16}(\text{CdTe})_{0.84}$ , 3 —  $(\text{CdS})_{0.24}(\text{CdTe})_{0.76}$ , 4 —  $(\text{CdS})_{0.5}(\text{CdTe})_{0.5}$ , 5 —  $(\text{CdS})_{0.6}(\text{CdTe})_{0.4}$ , 6 — CdTe, 2' —  $(\text{CdS})_{0.9}(\text{ZnTe})_{0.1}$ , 3' —  $(\text{CdS})_{0.75}(\text{ZnTe})_{0.25}$ , 4' —  $(\text{CdS})_{0.5}(\text{ZnTe})_{0.5}$ , 5' —  $(\text{CdS})_{0.25}(\text{ZnTe})_{0.75}$ , 6' —  $(\text{CdS})_{0.1}(\text{ZnTe})_{0.9}$ , 7' — ZnTe.

**Таблица 1.** Значения ширины запрещенной зоны ( $\Delta E$ ) компонентов систем CdS–CdTe, CdS–ZnTe, ZnS–CdTe

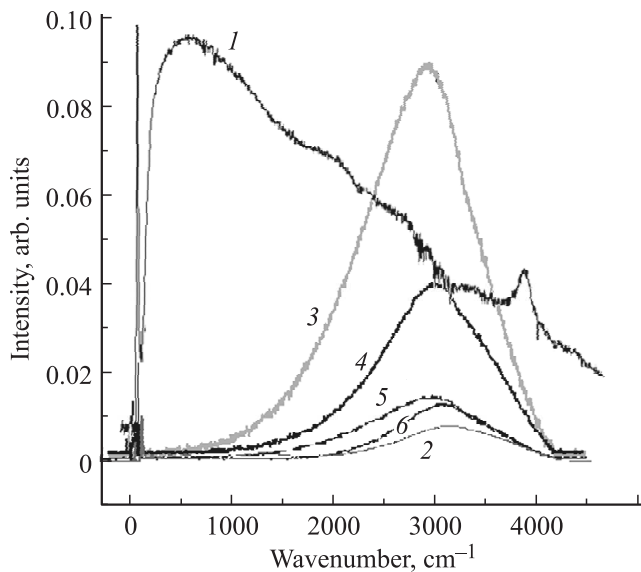
| Состав                                    | $\Delta E$ , эВ |
|---|-----------------|
| Система CdS–CdTe                          |                 |
| CdS                                       | 2.44            |
| $(\text{CdS})_{0.16}(\text{CdTe})_{0.84}$ | 2.25            |
| $(\text{CdS})_{0.24}(\text{CdTe})_{0.76}$ | 2.13            |
| $(\text{CdS})_{0.5}(\text{CdTe})_{0.5}$   | 1.63            |
| $(\text{CdS})_{0.6}(\text{CdTe})_{0.4}$   | 1.64            |
| CdTe                                      | 1.51            |
| Система CdS–ZnTe                          |                 |
| CdS                                       | 2.44            |
| $(\text{CdS})_{0.9}(\text{ZnTe})_{0.1}$   | 2.16            |
| $(\text{CdS})_{0.75}(\text{ZnTe})_{0.25}$ | 2.66            |
| $(\text{CdS})_{0.5}(\text{ZnTe})_{0.5}$   | 1.56            |
| $(\text{CdS})_{0.25}(\text{ZnTe})_{0.75}$ | 2.02            |
| $(\text{CdS})_{0.1}(\text{ZnTe})_{0.9}$   | 2.23            |
| ZnTe                                      | 2.24            |
| Система ZnS–CdTe                          |                 |
| ZnS                                       | 3.74            |
| $(\text{CdTe})_{0.98}(\text{ZnS})_{0.02}$ | 1.47            |
| $(\text{CdTe})_{0.97}(\text{ZnS})_{0.03}$ | 1.48            |
| $(\text{CdTe})_{0.04}(\text{ZnS})_{0.96}$ | 3.6             |
| $(\text{CdTe})_{0.03}(\text{ZnS})_{0.97}$ | 3.43            |
| CdTe                                      | 1.51            |

**Таблица 2.** Значения частот примесной ( $\nu_p$ ), межзонной ( $\nu_m$ ) люминесценции и максимума интенсивности излучения ( $I$ ) кристаллической решетки компонентов системы CdS–CdTe

| Мол. доля CdS ( $X_{\text{CdS}}$ ) | $\nu_m$ , $\text{см}^{-1}/\text{нм}$ | $I$ , отн. ед. | $\nu_p$ , $\text{см}^{-1}/\text{нм}$ | $I$ , 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           |

На основе УФ спектроскопических исследований было также показано: УФ свет, поглощаемый компонентами системы, 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.

В хорошем согласии с величинами  $\Delta E$  и зависимостями  $\Delta E = f(x)$ , найденными на основе УФ спектроскопических исследований, находятся таковые, найденные на основе КР спектроскопических исследований (в областях антистоксового 0–500 и стоксового 0–4000 излучений), основные результаты которых представлены на рис. 2–4 и в табл. 2.



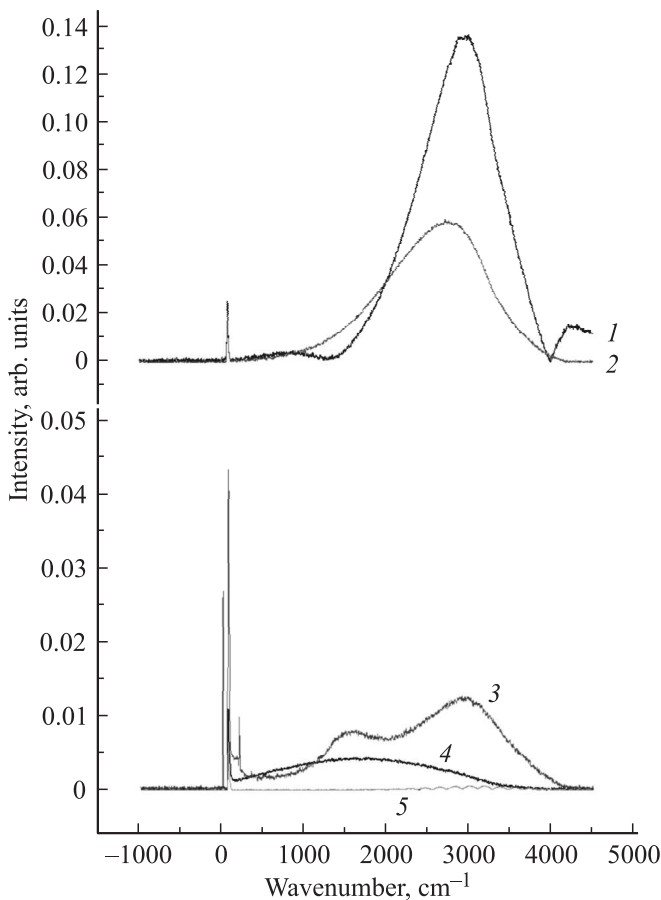
**Рис. 2.** Спектры комбинационного рассеяния компонентов системы CdS–CdTe: 1 — CdS, 2 — CdTe, 3 —  $(CdS)_{0.16}(CdTe)_{0.84}$ , 4 —  $(CdS)_{0.24}(CdTe)_{0.76}$ , 5 —  $(CdS)_{0.5}(CdTe)_{0.5}$ , 6 —  $(CdS)_{0.6}(CdTe)_{0.4}$ .

### 3.2. КР спектроскопические исследования

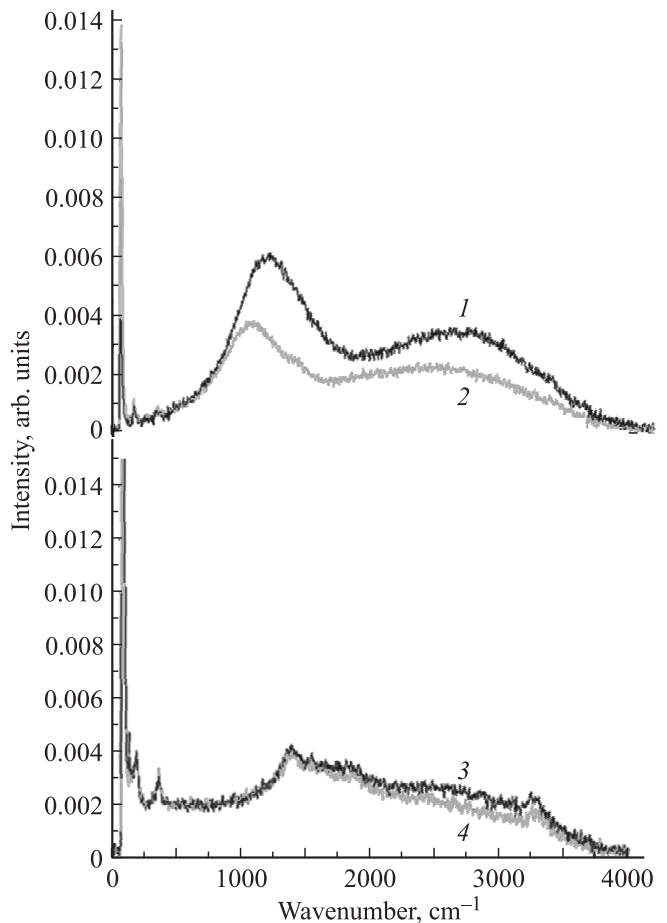
В КР спектрах твердых растворов, кроме узких пиков, соответствующих колебаниям решеток исходных бинарных соединений, присутствуют пики, относящиеся к переходам электронов, межзонным и на примесные уровни внутри запрещенной зоны.

Отмечаемые изменения интенсивности и частоты примесного излучения, частоты оптических переходов, уширение пиков излучения и их смещение, смещение интенсивного пика, относящегося к межзонной рекомбинации [6,11], в зависимости от состава твердого раствора (содержания бинарных компонентов  $A^{II}B^{VI}$ ), являются следствием изменения координационного окружения атомов А, В, ширины запрещенной зоны и, в подтверждение сказанному, свидетельствуют об образовании твердых растворов замещения в изученных системах [12].

При возбуждении излучением лазера на одной длине волны ( $\lambda = 785$  нм) люминесценция (межзонная) компонентов систем (бинарных и твердых растворов) отличается интенсивностью (табл. 2, рис. 2, 3). При этом испускаются спектры люминесценции красного, оранжевого и желтого свечения (580–722 нм). Материалы, облада-



**Рис. 3.** Спектры комбинационного рассеяния компонентов системы CdS–ZnTe: 1 —  $(CdS)_{0.9}(ZnTe)_{0.1}$ , 3 —  $(CdS)_{0.75}(ZnTe)_{0.25}$ , 4 —  $(CdS)_{0.1}(ZnTe)_{0.9}$ , 5 — ZnTe.



**Рис. 4.** Спектры комбинационного рассеяния: твердых растворов  $(ZnS)_{0.02}(CdTe)_{0.98}$  и  $(ZnS)_{0.97}(CdTe)_{0.03}$ , экспонированных на воздухе (1,3) и в атмосфере аммиака (2,4).

ющие такими свойствами, целесообразно использовать для изготовления приборов в оптоэлектронике и нанотехнике (излучательных лазеров, солнечных батарей, светодиодов и др.).

Согласно зонной теории и интерпретации комбинационного рассеяния света с позиции квантовой теории, люминесценция (испускание света) происходит по следующей схеме (рис. 5, [7,13–15]).

При комбинационном рассеянии свет и вещество обмениваются энергией. В результате частота рассеянного света может как уменьшаться (при этом энергия переходит от света к веществу — стоксово рассеяние), так и увеличиваться (при этом энергия переходит от вещества к свету — антистоксово рассеяние). Если в начале процесса молекула находилась в невозбужденном колебательном состоянии ( $\nu = 0$ ), то под действием кванта падающего света ( $\hbar\omega_0$ ) она переходит в возбужденное колебательное состояние ( $\nu = 1$ ). Таким образом, рассеянный квант имеет энергию  $\hbar\omega'$ , удовлетворяющую равенству

$$\hbar\omega' = \hbar\omega_0 - \hbar\omega_k, \quad (2)$$

где  $\hbar\omega_k$  — энергия молекулы в первом возбужденном колебательном состоянии. Если молекула находилась в возбужденном колебательном состоянии, то при комбинационном рассеянии она может перейти в невозбужденное состояние (переход  $\nu = 1 \rightarrow \nu = 0$ ). Тогда рассеянный квант  $\hbar\omega''$  будет больше падающего в соответствии с равенством

$$\hbar\omega'' = \hbar\omega_0 + \hbar\omega_k. \quad (3)$$

В нашем случае при возбуждении излучением лазера наблюдается только стоксов сдвиг, т.е. пики существуют только в диапазоне  $0-4000 \text{ см}^{-1}$ .

С использованием КР спектроскопического метода на примере системы CdTe–ZnS были также изучены адсорболоминесцентные свойства. На рис. 4 показано влияние адсорбции  $\text{NH}_3$  на люминесценцию твердых растворов  $(\text{CdTe})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ . Отмечаем гашение люминесценции после экспонирования образцов в аммиаке.

В соответствии с электронной теорией адсорбции [7,15–17], люминесценция является следствием аннигиляции генерируемых светом экситонов, происходящей на акцепторных центрах внутри кристалла. Основным механизмом влияния адсорбции на люминесценцию заключается в увеличении скорости поверхностной рекомбинации экситонов за счет появления центров безызлучательной аннигиляции адсорбционного происхождения.

Экспонирование в атмосфере аммиака твердого раствора с избытком CdTe ( $(\text{CdTe})_{0.98}(\text{ZnS})_{0.02}$ ) сопровождается наиболее значительным гашением люминесценции, чем твердого раствора с избытком ZnS ( $(\text{CdTe})_{0.03}(\text{ZnS})_{0.97}$ ), что согласуется с данными  $pH_{\text{изо}}$ . Образец с более кислой поверхностью ( $pH_{\text{изо}}$  для  $(\text{CdTe})_{0.98}(\text{ZnS})_{0.02}$  — 6.30) более активен к основным газам (в данном случае к аммиаку), чем образец, обладающий повышенной основностью поверхности ( $pH_{\text{изо}}$  для  $(\text{CdTe})_{0.03}(\text{ZnS})_{0.97}$  — 6.65).

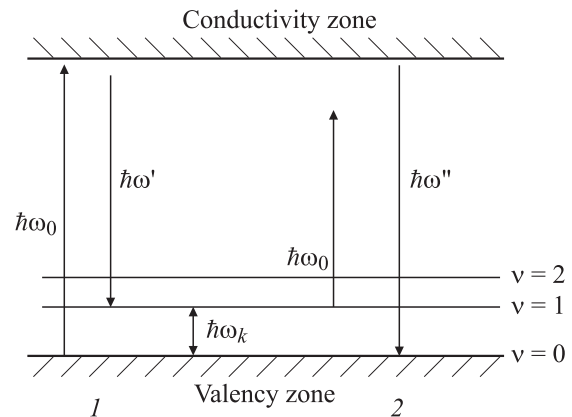


Рис. 5. Схема энергетических переходов при возбуждении и комбинационном стоксовом (1) и антистоксовым (2) рассеянии света.

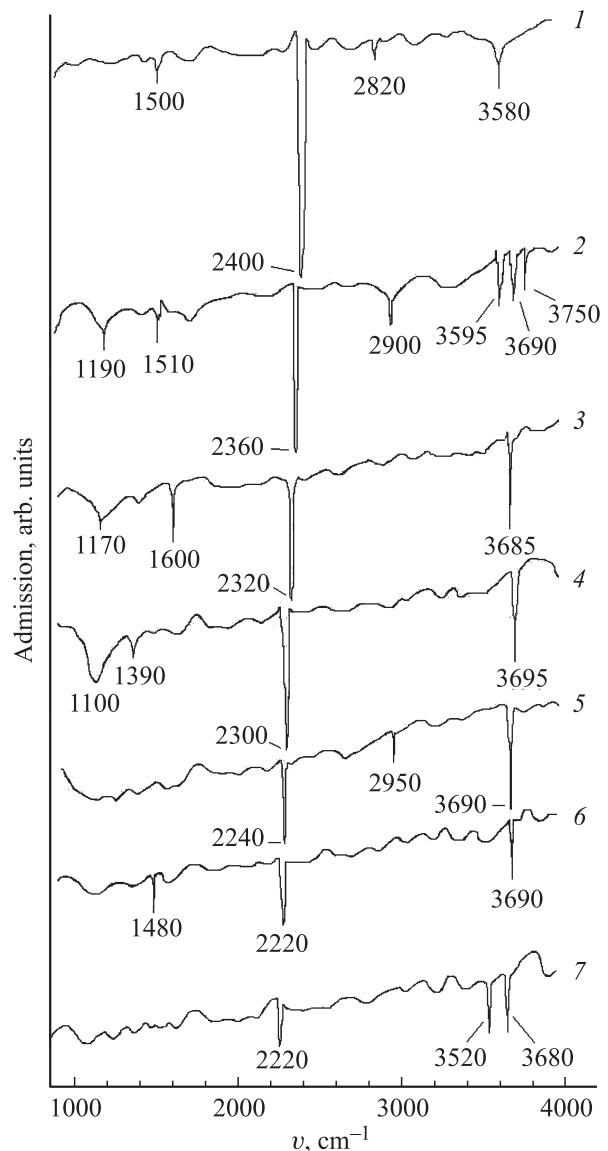


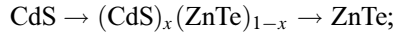
Рис. 6. ИК спектры пропускания компонентов системы, хранящихся на воздухе: 1 — CdS, 2 —  $(\text{CdS})_{0.9}(\text{ZnTe})_{0.1}$ , 3 —  $(\text{CdS})_{0.75}(\text{ZnTe})_{0.25}$ , 4 —  $(\text{CdS})_{0.5}(\text{ZnTe})_{0.5}$ , 5 —  $(\text{CdS})_{0.25}(\text{ZnTe})_{0.75}$ , 6 —  $(\text{CdS})_{0.1}(\text{ZnTe})_{0.9}$ , 7 — ZnTe.

Адсорбция газа-донора приводит к гашению люминесценции, а адсорбция газа-акцептора — к ее возгоранию [1,2]. Соответственно отмеченный факт гашения люминесценции при адсорбции аммиака свидетельствует о преимущественно донорном проявлении его молекул в образующихся адсорбционных связях. При этом в КР спектрах отмечается увеличение интенсивности максимума в области  $80\text{--}700\text{ см}^{-1}$  (ему соответствует энергия  $0.01\text{--}0.1\text{ эВ}$ ). Очевидно, донорное действие молекул  $NH_3$  активизирует примесные уровни в запрещенной зоне.

### 3.3. ИК спектроскопические исследования

Типичные результаты этих исследований представлены на рис. 5. Они позволили установить химический состав реальной поверхности исследуемых объектов. Как и на других алмазоподобных полупроводниках, он представлен преимущественно адсорбированными молекулами воды ( $1650, 3500\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ ), гидроксильными группами ( $3700\text{--}3750\text{ см}^{-1}$ ), углеродсодержащими соединениями ( $1100, 2340\text{--}2350, 2850\text{--}2930$  и  $980\text{ см}^{-1}$ ) и продуктами окисления поверхностных атомов [5–7].

При расположении ИК спектров компонентов изученных систем в ряды



прослеживается закономерность: с изменением состава наблюдается смещение пиков, отвечающих колебаниям молекулярно-адсорбированного  $CO_2$  на твердых растворах, относительно тех же пиков на бинарных компонентах, а также изменение их интенсивности. Такой факт является дополнительным подтверждением образования твердых растворов в системах  $CdS\text{--}CdTe$ ,  $CdS\text{--}ZnTe$ ,  $ZnS\text{--}CdTe$  [1].

## 4. Заключение

На основе УФ, КР, ИК спектроскопических исследований:

— подтверждено (дополнительно к результатам рентгенографических исследований) образование в изученных системах твердых растворов замещения;

— рассчитаны значения ширины запрещенной зоны компонентов систем;

— определены области спектров свечения, частоты наибольшей люминесценции и максимумы интенсивности излучения;

— установлено: за центры свечения, интенсивность люминесценции ответственны структурные дефекты и координационно-ненасыщенные атомы;

— обнаружено влияние на люминесцентные свойства состава, а на примере системы  $ZnS\text{--}CdTe$  — и аммиака.

Влияние аммиака выражается в гашении люминесценции. При этом адсорбированные молекулы аммиака играют роль центров безызлучательной рекомбинации. Отмеченный факт гашения люминесценции при адсорбции аммиака свидетельствует о преимущественно донорном проявлении его молекул в образующихся адсорбционных связях;

— определен химический состав поверхности компонентов системы.

## Список литературы

- [1] И.А. Кировская. *Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем* (Омск, ОмГТУ, 2010).
- [2] И.А. Кировская. *Поверхностные свойства бинарных алмазоподобных полупроводников* (Омск, ОмГТУ, 2012).
- [3] С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. *Рентгенографический и электрооптический анализ* (М., Металлургия, 1970).
- [4] Е.Ф. Смыслов. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, **72** (5), 33 (2006).
- [5] Л. Литтл. *Инфракрасные спектры адсорбированных молекул* (М., Мир, 1969).
- [6] К. Накамото. *ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений* (М., Мир, 1991).
- [7] И.А. Кировская. *Адсорбционные процессы* (Иркутск, ИГУ, 1995).
- [8] В.М. Золотарев, Н.В. Никоноров, А.И. Игнатъев. *Современные методы исследования оптических материалов* (СПб., НИИ ИТМО, 2013).
- [9] Л.В. Левшин, А.М. Салецкий. *Оптические методы исследования молекулярных систем. Молекулярная спектроскопия* (М., МГУ, 1994) ч. I.
- [10] Л.С. Палаткин, В.К. Сорокин. *Основы пленочного полупроводникового материаловедения* (М., Энергия, 1973).
- [11] А.Н. Утюж, Ю.А. Тимофеев, А.В. Рахманина. *Изв. РАН. Неорг. матер.*, **40**, 1062 (2004).
- [12] Л.А. Косяченко, В.М. Склярчук, О.В. Склярчук, О.Л. Масляничук. *ФТП*, **45** (10), 1323 (2011).
- [13] М.М. Сушинский. *Комбинационное рассеяние света и строение вещества* (М., Наука, 1981).
- [14] В.В. Антонов-Романовский. *Кинетика фотолуминесценции кристаллофоров* (М., Наука, 1966).
- [15] В.В. Немошкленко, В.Н. Антонов. *Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Зонная теория металлов* (Киев, Наук. думка, 1985).
- [16] Ф.Ф. Волькенштейн. *Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции* (М., Наука, 1987).
- [17] В.Г. Бару, Ф.Ф. Волькенштейн. *Влияние облучения на поверхностные свойства полупроводников* (М., Наука, 1978).

Редактор Т.А. Полянская

## Optical properties of solid solutions on a basis halkogenidov A<sup>I</sup>S, A<sup>II</sup>Te

*I.A. Kirovskaya, P. E. Nor, I.Yu. Nagibina, E.O. Karpova*

Omsk State Technical University,  
644050 Omsk, Russia

**Abstract** Spectroscopical researches of binary and multicomponent semiconductors of systems CdS–CdTe, CdS–ZnTe, ZnS–CdTe are executed. Education in these systems of solid solutions of replacement is as a result confirmed (in addition to results of radiographic researches), chemical composition of a surface, value of the major characteristic of semiconductors — electron work functions are defined, frequencies of the greatest luminescence (the impuritiest and interzonal), radiation maxima, possibilities of prediction adsorbolyuminestsentnykh of properties. Recommendations about use of the received materials of particular structure as luminophors are made.