

УДК 621.315.592

Анализ фазовых диаграмм системы CdS—CdSe—CdTe© В.А. Кузнецов[†]Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова,
410600 Саратов, Россия

(Получена 28 декабря 2009 г. Принята к печати 26 января 2010 г.)

На основе анализа энергетических диаграмм полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$ предложены методика определения глубины провисания запрещенной зоны и механизм этого эффекта, связанный с деформационным потенциалом, который может возникать в области существования смешанных сингоний твердых растворов. Подбирая состав двойной или тройной системы, за счет эффекта провисания зоны можно увеличить фоточувствительность в заданной области спектра

1. Введение

Развитие полупроводниковой техники требует создания оптоэлектронных приборов, работающих в широком спектральном диапазоне от инфракрасной до ультрафиолетовой области. Соединения $A^{II}B^{VI}$ и твердые растворы на их основе как материалы с собственным поглощением, высокой фоточувствительностью, относительно высокой подвижностью, возможностью управления их характеристиками являются перспективными в этом плане [1]. В настоящее время из-за требуемой многофункциональности структуры становятся все более сложными по составу и в них используются тройные и четверные соединения. При анализе тройной системы CdS—CdSe—CdTe (система 1) необходимо учитывать свойства двойных подсистем. Одним из наиболее интересных свойств этих систем является нелинейная зависимость ширины запрещенной зоны (E_g) от состава, так называемый эффект провисания зоны. С помощью этого эффекта можно добиться чувствительности за счет собственного поглощения в более длинноволновой области спектра по сравнению с одним из компонентов системы. Представляет определенный интерес вопрос о том, можно ли управлять данным эффектом подбором другого компонента системы. Данному случаю может соответствовать аналогия с провисанием тонкого стержня с нагрузкой, закрепленной в центре этого стержня. Если оба конца стержня закреплены на одном уровне, то кривая провисания имеет симметричный вид. Если один конец стержня жестко закрепить, а другой поднять, то кривая провисания изменится.

2. Экспериментальная часть

В работе [2] показывается, что одной из причин такой зависимости E_g от состава является значительное различие ионных радиусов теллура относительно серы и селена. В этой работе показано, что роль геометрического разупорядочения, которая проявляется в энергетической зависимости основных межзонных зазоров

от состава, возрастает с ростом ионности химической связи соединения. Другой причиной такой зависимости, по мнению этих авторов, является характер растворимости компонентов системы. Рассмотрим растворимость трех двойных подсистем CdS—CdSe (2), CdS—CdTe (3), CdSe—CdTe (4), которые образуют тройную систему 1. В подсистеме 2 компоненты неограниченно растворимы друг в друге, ионные радиусы серы и селена различаются незначительно и зависимость E_g от состава носит линейный характер [3]. В подсистеме 3 наблюдается ограниченная растворимость компонентов, ионные радиусы теллура и серы значительно отличаются друг от друга, имеет место эффект провисания зоны [4,5]. Соответствующие значения ионных радиусов таковы: $R(S) = 0.182$ нм, $R(Se) = 0.193$ нм, $R(Te) = 0.211$ нм [6]. Однако в двойной системе ZnTe—ZnSe (5), несмотря на неограниченную растворимость компонентов, различие ионных радиусов селена и теллура оказывает большее влияние на характер зависимости запрещенной зоны от состава, и она становится нелинейной [7]. В подсистемах 3, 4 двухфазная область ($\alpha + \beta$, вюрцит + сфалерит) имеет узкий концентрационный интервал и простирается примерно параллельно стороне CdS—CdSe в концентрационном треугольнике [8]. В двухфазной области наблюдается плавная перестройка параметров кристаллической решетки. Для одних и тех же составов кристаллы могут быть получены как в структуре вюрцита, так и в структуре сфалерита, причем избыток металлического компонента стабилизирует гексагональную решетку, а металлоидного — кубическую [9]. Ширина запрещенной зоны, как правило, больше в кристаллах вюрцитной фазы. Если лучевой разрез II (рис. 1) с различными, но равными соотношениями концентраций CdS—CdSe пересекает область разрыва сплошности твердого раствора тройной системы, то наблюдается нелинейный характер в зависимости E_g от состава тройной системы [8].

В вышеупомянутой работе [8] на основе экспериментальных данных для тройного соединения в определенном разрезе проводится экстраполяция значений E_g на область твердых растворов, где содержание CdTe стремится к нулю. Однако при этом не учитывается

[†] E-mail: kuznetsov.va1948@yandex.ru

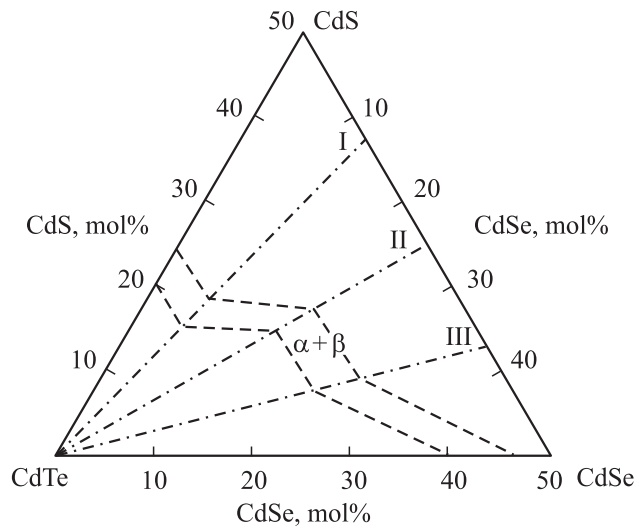


Рис. 1. Концентрационный фазовый треугольник [8].

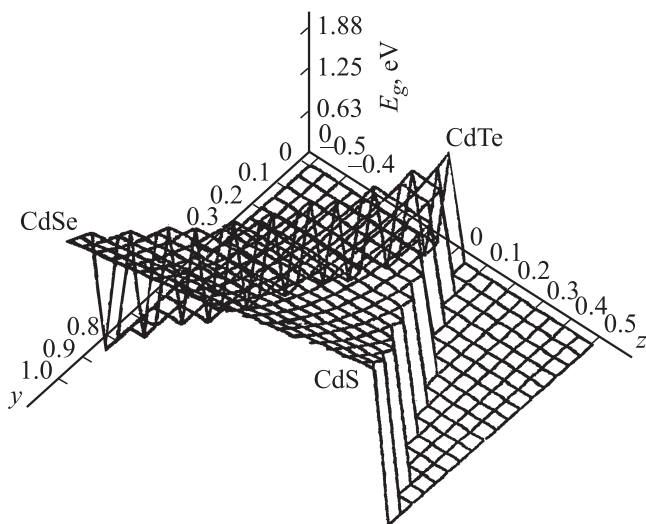


Рис. 2. Энергетическая диаграмма тройной системы 1.

проекция разреза на энергетическую диаграмму двойного соединения (2), которая, как известно, носит линейный характер. Кроме того, минимум в энергетической зависимости E_g от состава сопоставляется с границей существования α -фазы твердого раствора CdTe, а не с областью существования смешанного состава двух фаз.

Если учесть энергетические диаграммы двойных соединений 2, 3, 4, то с помощью компьютерной программы Matcad можно построить полную энергетическую диаграмму тройной системы 1 (рис. 2), что дает возможность создания всей базы данных зависимости ширины запрещенной зоны от состава тройного соединения и на основе этой базы прогнозировать свойства тройного соединения любого состава.

При анализе полученной диаграммы было выявлено следующее. При наложении концентрационного треугольника с фазовыми областями, границы которых

определены по результатам рентгенофазового анализа (рис. 1), на проекцию полученной поверхности тройной системы (рис. 2) на плоскость ZOY видно, что кривая, соответствующая минимальным значениям E_g , попадает на двухфазную область $(\alpha + \beta)$. Следовательно, одной из причин, вызывающих провисание зоны, может быть напряжение, вызванное перестройкой кристаллической структуры, так называемый деформационный потенциал. Кроме того, эффект провисания зоны в значительной мере зависит не только от величины E_g компоненты, которая для данных двойных систем имеет минимальную ширину запрещенной зоны (в нашем случае CdTe), но и от значения E_g другой компоненты подсистемы, поэтому следует уточнить понятие „провисание зоны“ и дать ему количественное описание.

3. Методика

Рассмотрим энергетическую диаграмму — зависимость E_g от состава для двойной системы (рис. 3), где введены следующие обозначения: 1 и 2 — примерные кривые зависимости ширины запрещенной зоны компонент двойной подсистемы, 3 — прямая, соединяющая значения ширины запрещенных зон компонент двойной подсистемы, X — доля компонента, E_{gI} , E_{gII} — ширины запрещенной зоны для компонент с большим и меньшим значением этой величины соответственно, $E_{g \min 1}$, $E_{g \min 2}$ — минимальные значения энергии на кривых 1 и 2, X_{\min} — доля второй компоненты, при которой достигается минимум на кривых 1 и 2, $AB = E_{gII} - E_{g \min 1}$, $BD = E_{g3} - E_{gII}$, где $E_{g3} = E_{gI} + X_{\min} \operatorname{tg} \gamma$, $\operatorname{tg} \gamma = \Delta E_g = E_{gI} - E_{gII}$, $CD = E_{g3} - E_{g \min 2}$, CE — глубина провисания зоны для кривой 2, AF — глубина провисания зоны для кривой 1. Следует отметить, что в выражении для E_{g3} входят величины, которые не зависят от масштабного коэффициента, а

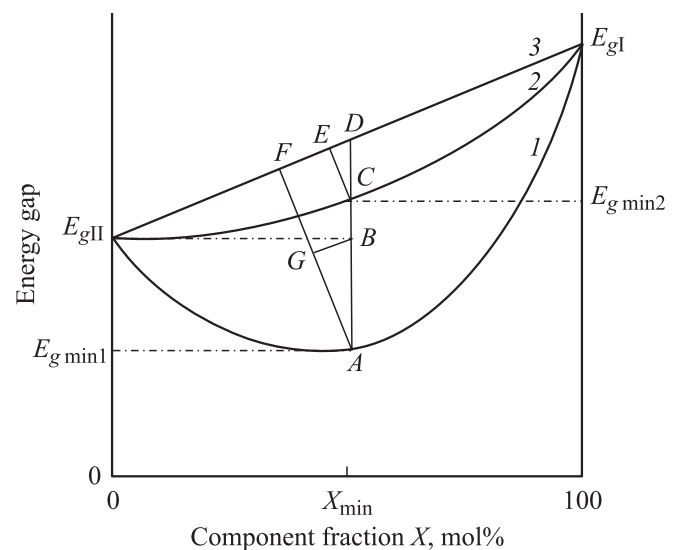


Рис. 3. Энергетическая диаграмма двойной системы.

Энергетические параметры систем A^{II}B^{VI}

№ пп	Состав	ΔE_g , эВ	AB , эВ	X_{\min} , мол %	$E_{g \min}$, эВ	H , эВ	Литература
1	CdS–CdTe	0.9	0.17	20	1.33	0.27	[4]
2	CdS–CdTe	0.94	0.12	20	1.48	0.29	[5]
3	CdSe–CdTe	0.2	0.15	50	1.35	0.25	[2]
4	CdSe–CdTe	0.2	0.18	50	1.32	0.26	[11]
5	CdSe–CdTe	0.2	0.03	45	1.47	0.12	[10]
6	$x\text{CdS} : x\text{CdSe} - (1-2x)\text{CdTe}$	0.6	0.1	30	1.4	0.24	[8]
7	ZnTe–ZnSe	0.3	0.15	30	2.1	0.22	[7]

определяются только значениями энергетических параметров двух компонентов системы, поэтому рис. 3 носит иллюстративный характер и изменение масштаба рисунка не повлияет на оценку глубины провисания зоны. Из рис. 3 видно, что минимум для кривой 1 определяется из условия равенства нулю производной от функции $E_g(X)$ (условие 1), т.е. находится значение X_{\min} . На рис. 3 показано, что глубина прогиба кривой 2 определяется по формуле

$$H = (AB + BD) \cos \gamma. \quad (1)$$

Следует отметить, что в случае кривой 2 значение X_{\min} определяется из условия равенства производной от функции $E_g(X)$ значению $\text{tg } \gamma = \Delta E_g$ (условие 2), прогиб зоны определяется по формуле

$$H = CD \cos \gamma. \quad (2)$$

Функция $E_g(X)$ задается в виде степенного полинома, который наиболее точно аппроксимирует экспериментальную зависимость. В силу быстроты изменения производной функции $E_g(X)$ для кривой 1 в точке минимума можно без большой погрешности использовать условие 1, а не условие 2. Исходные и расчетные данные по формулам (1) и (2) для некоторых двойных соединений приведены далее.

4. Обсуждение результатов

Прежде чем проанализировать результаты, помещенные в таблицу, остановимся подробнее на примере № 5, так как в отличие от всех остальных систем, которые являются монокристаллическими, данная система представляет собой поликристаллические пленки, полученные термическим испарением смеси порошков CdSe и CdTe в квазизамкнутом объеме с последующим отжигом на воздухе напыленных пленок [9]. Данные рентгеноструктурного (с помощью дифрактометра Дрон-3) и масс-спектрометрического (с помощью масс-спектрометра МИ-1305) исследования позволили сделать вывод о сложной структуре этих пленок. К исходному составу смеси был наиболее близок состав пленки гексагональной модификации, полученной при напылении в течение 1 ч. При отжиге на воздухе наряду

с возрастанием степени ориентации и укрупнением кристаллитов, приводящим к уменьшению ширины области спектральной фоточувствительности, протекают окислительные процессы. Фотоэлектрические исследования проводились с помощью монохроматора ДМР-4, а коэффициенты пропускания и отражения измерялись на спектрометре ИКС-12 с отражательной приставкой. Коэффициент поглощения определялся с учетом вышеупомянутых данных и толщины пленки. Продукты окисления основных компонентов и вводимых примесей образовывали межкристаллитные прослойки, которые ответственны за возрастание темнового сопротивления и увеличение кратности изменения темного к световому сопротивлению при освещенности 500 лк до 10^5 раз. Анализ общего масс-спектра вторичных ионов для отожженных на воздухе пленок показал присутствие пиков Se, Cd, CdOH, CdSe, CdSeO, CdSeO₃ и т.д. Качественная оценка распределения по глубине пленки элементов, отмеченных пиками на общем масс-спектре, показала возрастание доли этих соединений в результате отжига в приповерхностном слое, что, по-видимому, свидетельствует о термостимулированной диффузии этих элементов.

Анализ первичных данных однопипных двойных систем показал, что эти величины близки друг к другу, несмотря на то что были получены разными авторами, что свидетельствует о достоверности полученных результатов. Обращает на себя внимание то, что при сопоставлении концентрационного треугольника (рис. 1) и трехмерной зонной диаграммы (рис. 2) наблюдается соответствие области смешанных сингоний и минимальных значений ширины запрещенной зоны для системы CdS–CdSe–CdTe, что дает повод для предположения о влиянии внутренних напряжений (возникновения деформационного потенциала) на вид концентрационной зависимости запрещенной зоны двойных и тройных соединений с участием CdTe.

В случае двойного соединения ZnTe–ZnSe, хотя и имеется нелинейная зависимость ширины запрещенной зоны от состава, но структура не содержит переходной области смешанных сингоний, и можно предположить поэтому, что глубина провисания зоны для такого соединения меньше, чем для подсистем 3, 4. Для пленочной структуры CdSe–CdTe глубина провисания зоны меньше, чем для монокристаллических структур,

по-видимому, вследствие того, что межкристаллитные прослойки смягчают внутренние напряжения.

5. Заключение

Таким образом, для объяснения эффекта провисания запрещенной зоны в соединениях CdS–CdSe–CdTe можно выделить следующие основные причины и механизмы: различие ионных радиусов Te и S, Te и Se, характер взаимной растворимости компонентов и предлагаемый в данной статье механизм возникновения деформационного потенциала. Некоторые источники связывают эффект провисания зоны также с тем фактом, что в электронных оболочках теллура имеется незаполненное f -состояние [10]. Однако если три предыдущих объяснения как-то согласуются друг с другом, то последнее предположение стоит на качественно другом уровне. Кроме того, как показывает анализ экспериментальных данных, эффект провисания зоны зависит не только от величины E_g компоненты, которая для данной двойной системы имеет минимальное значение, но и от значения E_g другой компоненты. В CdS по сравнению с CdSe эта величина больше, и больше глубина провисания зоны в CdS–CdTe, чем в CdSe–CdTe. Таким образом, подбирая соответствующий состав, можно добиться увеличения фоточувствительности в инфракрасной области спектра за счет собственного поглощения.

Список литературы

- [1] А.Н. Георгобани. УФН, **113** (1), 129 (1977).
- [2] Н.И. Витряховский, И.Б. Мизецкая, Г.С. Олийнык. Неорг. матер., **8** (3), 757 (1971).
- [3] Н.И. Витряховский, И.Б. Мизецкая. ФТГ, **1** (3), 397 (1959).
- [4] Н.М. Берченко, В.Е. Кревс, В.Г. Средин. *Полупроводниковые твердые растворы и их применение* (М., Мин. обороны, 1982) с. 80.
- [5] Н.И. Витряховский, А.А. Кипень, О.В. Мыхаськин. ФТП, **6**, 1193 (1975).
- [6] В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. Краткий химический справочник (Л., Химия, 1991).
- [7] А.В. Симашкевич. *Гетеропереходы на основе полупроводниковых соединений A_2B_6* (Кишинев, Штиинца, 1980).
- [8] Л.Д. Буденная, И.Б. Мизецкая, В.Н. Малинко. Неорг. матер., **15**, 770 (1979).
- [9] К.В. Шалимова, В.А. Дмитриев. Кристаллография, **17** (3), 541 (1972).
- [10] А.Г. Роках, В.А. Кузнецов, Л.П. Матасова. ЖТФ, **54** (1), 169 (1984).
- [11] Л.П. Прыткина, В.В. Волков, А.Н. Менцер. ФТП, **4**, 611 (1968).

Редактор Л.В. Шаронова

Analysis of the phase diagrams of CdS–CdSe–CdTe systems

V.A. Kuznetsov

Saratov State Agrarian University
named after N.I. Vavilov,
410600 Saratov, Russia

Abstract On the basis of the analysis of energy diagrams of $A^{II}B^{VI}$ semiconductor compounds, there are suggested a technique for estimation of the gap band sagging depth and a mechanism of this effect related to the deformation potential which may arise in the region of existence of mixed syngonies of solid solutions. By selecting the proper composition of a binary or a ternary system one can increase photosensitivity within a given spectrum range due to the band sagging effect.