

ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 541.15

СИНТЕЗ, РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ СИСТЕМЫ CdS-ZnTe

© 2015 г. Е. О. Карпова, канд. хим. наук; И. Ю. Нагибина, канд. хим. наук; А. С. Макарова

Омский государственный технический университет, Омск

E-mail: helena10_04@mail.ru

Проведены синтез твердых растворов $(\text{CdS})_x(\text{ZnTe})_{1-x}$ ($x = 0,1, 0,25, 0,5, 0,75, 0,9$) методом изотермической диффузии и их исследование с использованием рентгенографического анализа. Исследованы оптические свойства твердых растворов и бинарных компонентов системы CdS-ZnTe. Методом инфракрасной спектроскопии выявлен химический состав поверхности исследуемых полупроводников и подтверждено образование твердых растворов замещения. Благодаря полученным спектрам в ультрафиолетовом диапазоне рассчитана ширина запрещенной зоны исследуемых полупроводников. Метод комбинационного рассеяния света позволил выявить частоты наибольшей люминесценции, максимум излучения и дополнительно идентифицировать полученные твердые растворы.

Ключевые слова: синтез, полупроводники, рентгенография, оптические свойства, спектроскопия, химический состав поверхности, люминесценция.

Коды OCIS: 260.0260

Поступила в редакцию 10.11.2014

Введение

Вопросы влияния отдельных примесей на свойства полупроводников являются весьма сложной и во многих случаях еще далеко не разрешенной задачей, свойства многих важных полупроводниковых веществ (например, многих соединений типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$) до настоящего времени остаются практически неуправляемыми.

При исследовании влияния отдельных микропримесей на те или иные характеристики полупроводников конечной целью является решение основной задачи управления свойствами этих материалов в зависимости от конкретных требований, предъявляемых им со стороны промышленности. Поэтому легированию полупроводников уделяется большое внимание. Весьма важным вопросом при исследовании влияния отдельных примесей на физические свойства полупроводниковых веществ является правильный выбор технологии получения данного материала [1, 2].

Исследование природы и свойств поверхности сопряжено с большими эксперимен-

тальными трудностями. Развитие современных представлений о механизме молекулярных процессов, протекающих на поверхности твердого тела, требует знаний о природе возникающей при этом связи, структуре поверхности, характере движения молекул на поверхности и невозможно без использования спектральных методов исследования, дающих прямую информацию о процессах взаимодействия на молекулярном уровне.

Особое место здесь должно принадлежать методам инфракрасной (ИК) и ультрафиолетовой (УФ) спектроскопии, а также спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

Данные методы позволяют оценить состав, строение поверхностных соединений, природу связей адсорбированных молекул с поверхностью, существование различных типов поверхностных соединений, выявить активные центры поверхности твердого тела.

Целью данных исследований явились разработка с учетом физико-химических свойств исходных бинарных соединений CdS и ZnTe методики получения твердых растворов и их

идентификация с использованием рентгеноструктурного анализа; определение химического состава исходной поверхности с использованием ИК спектроскопии; расчет ширины запрещенной зоны (по данным УФ спектроскопии) и частоты наибольшей люминесценции (по полученным спектрам КРС).

1. Методика эксперимента

Объектами исследования являлись мелкодисперсные порошки CdS, ZnTe, а также ряд твердых растворов системы CdS-ZnTe.

Синтез твердых растворов проводился в эвакуированных и запаянных кварцевых ампулах при температуре ниже температуры плавления бинарных компонентов. Для придания им равновесных свойств полученные образцы подвергались отжигу. Синтезированные твердые растворы представляли собой компактные поликристаллические слитки.

Для идентификации полученных твердых растворов был проведен рентгеноструктурный анализ на приборе ДРОН-3 с излучением CuK_α при температуре 293 К по методике большеугловых съемок [3].

ИК спектры компонентов системы CdS-ZnTe регистрировались на ИК спектрометре Фурье ИнфраЛюм ФТ-02 с приставкой МНПВО (материал кристалла – германий, The PIKE Technologies HATR) в спектральном диапазоне 830–4000 см^{-1} [4].

Электронные УФ спектры регистрировались спектрофотометром UV-2501PC фирмы “Shimadzu” с приставкой диффузного отражения ISR-240A в диапазоне длин волн 190–900 нм с разрешением 1 нм.

УФ спектроскопические исследования проводились для получения информации о ширине запрещенной зоны изучаемых полупроводников.

Ширина запрещенной зоны определялась графически по касательной к ярко выраженному плечу УФ спектров, обусловленному возникновением экситонного эффекта, в интервале длин волн 550–850 нм.

Ширина запрещенной зоны рассчитывалась по формуле

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

где \hbar – постоянная Планка ($6,626 \times 10^{-34}$ Дж с), c – скорость света (3×10^8 м/с), λ – длина волны.

Спектры КРС регистрировались на рамановском спектрометре Фурье BRUKER RFS-100/s. Длина волны возбуждающего лазерного излучения 785 нм, мощность – до 100 мВт, спектральное разрешение – 3 см^{-1} .

Спектры КРС использовались для изучения оптических, физико-химических свойств компонентов системы CdS-ZnTe и для идентификации образования в ней твердых растворов замещения [5].

2. Экспериментальные результаты

2.1. Рентгенографический анализ

Как показал рентгенографический анализ, в полученных слитках в основном имеется одна фаза: линии на рентгенограммах сдвинуты относительно линий бинарных компонентов при постоянном их числе. Отсутствие на рентгенограммах дополнительных линий, соответствующих непрореагировавшим бинарным компонентам, а также размытость основных линий указывают на полное завершение синтеза твердых растворов. По данным рентгенограмм строились штрих-диаграммы, вертикальные линии которых соответствуют положению и интенсивности рефлексов (рис. 1).

По положению основных линий на рентгенограммах и распределению их интенсивностей определено, что CdS и твердые растворы $(\text{CdS})_{0,9}(\text{ZnTe})_{0,1}$, $(\text{CdS})_{0,75}(\text{ZnTe})_{0,25}$, $(\text{CdS})_{0,5}(\text{ZnTe})_{0,5}$

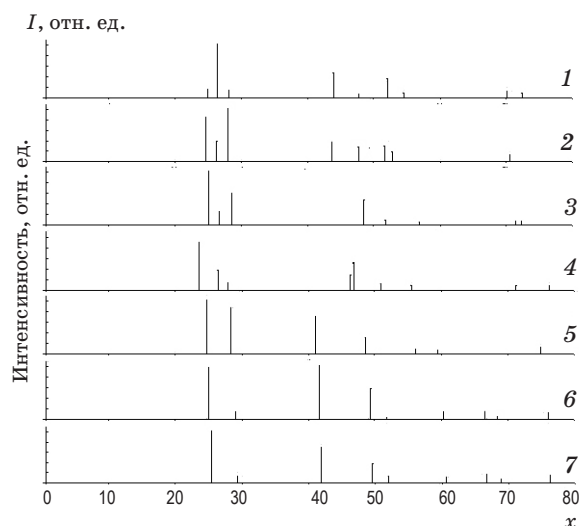


Рис. 1. Штрих-диаграммы компонентов системы CdS-ZnTe. 1 – CdS, 2 – $(\text{CdS})_{0,9}(\text{ZnTe})_{0,1}$, 3 – $(\text{CdS})_{0,75}(\text{ZnTe})_{0,25}$, 4 – $(\text{CdS})_{0,5}(\text{ZnTe})_{0,5}$, 5 – $(\text{CdS})_{0,25}(\text{ZnTe})_{0,75}$, 6 – $(\text{CdS})_{0,1}(\text{ZnTe})_{0,9}$, 7 – ZnTe.

имеют структуру вюрцита, а твердые растворы $(\text{CdS})_{0,25}(\text{ZnTe})_{0,75}$, $(\text{CdS})_{0,1}(\text{ZnTe})_{0,9}$ и ZnTe – структуру сфалерита.

По полученным данным рассчитывались значения постоянной решетки a , межплоскостных расстояний d_{hkl} и рентгеновской плотности ρ компонентов (табл. 1).

Параметр решетки a образцов, имеющих кубическую структуру сфалерита, рассчитывался по формуле

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2, \quad (2)$$

а для образцов, имеющих структуру вюрцита,

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2, \quad (3)$$

где h , k , l – кристаллографические индексы плоскостей, d – межплоскостное расстояние.

На основании параметров элементарной ячейки и массы содержащихся в ней атомов можно определить рентгенографическую плотность веществ ρ по формуле

$$\rho = M/V, \quad (4)$$

где V – объем элементарной ячейки кристаллической решетки (у кубической решетки $V = a^3$), M – масса всех компонентов, приходящих на одну ячейку, отличающаяся у твердых растворов замещения и внедрения, кг,

$$M = n(N_1M_1 + N_2M_2)/N_a, \quad (5)$$

где N_1 и N_2 – мольные доли, M_1 и M_2 – молярные массы компонентов, $N_a = 6,023 \times 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро, n – количество атомов металла, приходящихся на элементарную ячейку ($n = 4$ у сфалерита, $n = 2$ у вюрцита).

Отмеченные близкие к линейным зависимости параметров решетки, межплоскостных расстояний и рентгеновской плотности от состава

системы позволяют говорить об образовании в твердых растворах катион-анионных комплексов, распределенных равномерно и, соответственно, об образовании твердых растворов замещения [3].

2.2. ИК спектроскопические исследования

Метод ИК спектроскопии использовался для изучения кислотно-основных и адсорбционных свойств поверхности, выяснения природы адсорбционных комплексов, а также для дополнительного подтверждения образования в системе CdS-ZnTe твердых растворов [6, 7].

Результаты ИК спектроскопических исследований представлены на рис. 2. Как видно из спектров, исходная поверхность бинарных компонентов и твердых растворов системы CdS-ZnTe содержит полосы поглощения в области 3520–3690 см⁻¹, принадлежащие валентным колебаниям молекул воды, с неодинаковой прочностью удерживающихся на поверхности, и полосу поглощения 3750 см⁻¹, принадлежащую валентным колебаниям структурных гидроксильных групп.

Доказательством существования свободных валентных колебаний свободных ОН-групп на поверхности является то, что они легко взаимодействуют с адсорбированными на образцах молекулами путем образования водородной связи. В эту область могут попадать полосы поглощения молекул, связанных водородной связью с гидроксильными группами (3400–3500 см⁻¹) и более прочной координационной связью (3550–3600 см⁻¹).

Причина появления в ИК спектрах нескольких полос, по утверждению автора работы [8] принадлежащих свободным гидроксильным

Таблица 1. Значения параметров кристаллической решетки (a , c), межплоскостных расстояний (d_{hkl}) и рентгеновской плотности (ρ) компонентов системы CdS-ZnTe

Состав компонентов системы	Параметры решетки, Å		Межплоскостные расстояния d_{hkl} , Å				Рентгеновская плотность ρ , г/см ³
			сфалерит		вюрцит		
	a	c	[111]	[222]	[110]	[210]	
CdS	4,06	6,73	–	–	2,0587	1,3392	4,3307
(CdS) _{0,9} (ZnTe) _{0,1}	4,14	6,72	–	–	2,0463	1,3306	4,3099
(CdS) _{0,75} (ZnTe) _{0,25}	4,20	6,64	–	–	2,0356	1,3279	4,4438
(CdS) _{0,5} (ZnTe) _{0,5}	4,22	6,6	–	–	1,9522	1,3114	4,7696
(CdS) _{0,25} (ZnTe) _{0,75}	6,21	–	3,5843	1,6350	–	–	5,0167
(CdS) _{0,1} (ZnTe) _{0,9}	6,11	–	3,5378	1,7507	–	–	5,4780
ZnTe	6,09	–	3,4985	1,7549	–	–	5,6742

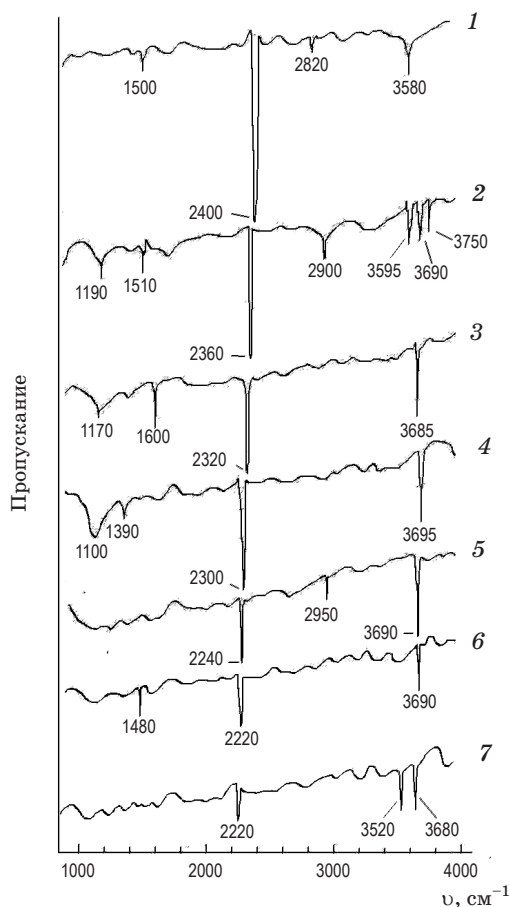


Рис. 2. ИК спектры пропускания компонентов системы, хранившихся на воздухе. 1 – CdS, 2 – $(\text{CdS})_{0,9}(\text{ZnTe})_{0,1}$, 3 – $(\text{CdS})_{0,75}(\text{ZnTe})_{0,25}$, 4 – $(\text{CdS})_{0,5}(\text{ZnTe})_{0,5}$, 5 – $(\text{CdS})_{0,25}(\text{ZnTe})_{0,75}$, 6 – $(\text{CdS})_{0,1}(\text{ZnTe})_{0,9}$, 7 – ZnTe.

группам поверхности, заключается в том, что кислород OH-группы может находиться в контакте с несколькими атомами металла.

Интенсивные полосы в области волновых чисел $2220\text{--}2400\text{ см}^{-1}$ относятся к молекулярно-адсорбированному CO_2 , в диапазоне $1170\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ они обусловлены адсорбцией H_2O и CO_2 из воздуха или загрязнениями поверхности органическими веществами. В публикации [9] пики, соответствующие волновым числам 1640 и 1390 см^{-1} , относят к группе $\text{HO}\text{--}\text{CO}_2^-$, которая, вероятно, образовалась при реакции CO_2 атмосферы с поверхностными гидроксильными группами.

В спектре наблюдаются полосы поглощения слабой интенсивности, причины возникновения которых относят к остаткам органических загрязнений (2820 , 2900 и 2950 см^{-1} – колебания связи C–H).

С уменьшением мольной доли CdS наблюдаются смещение полос пропускания молеку-

лярно-адсорбированного CO_2 в области $2220\text{--}2400\text{ см}^{-1}$ и уменьшение их интенсивности.

При расположении ИК спектров образцов в ряд $\text{CdS} \rightarrow (\text{CdS})_x(\text{ZnTe})_{1-x} \rightarrow \text{ZnTe}$ прослеживается закономерность: с изменением состава наблюдаются смещение пиков, отвечающих колебаниям молекулярно-адсорбированного CO_2 , а также изменение их интенсивности. Данный факт является дополнительным подтверждением образования твердых растворов в системе CdS–ZnTe.

2.3. УФ спектроскопические исследования

Результаты УФ спектроскопических исследований представлены на рис. 3. При образовании твердых растворов из исходных бинарных компонентов ширина запрещенной зоны ΔE должна изменяться вместе с составом. Исходя из этого, по изменению ширины запрещенной зоны компонентов системы можно судить об образовании твердых растворов.

По полученным УФ спектрам рассчитаны значения ΔE . Край полосы отражения исследованных компонентов лежит в области от 569 до 858 нм. Анализ полученных зависимостей показывает, что рассчитанная ширина запрещенной зоны бинарных компонентов практически совпадает с литературными данными. Для CdS она составляет 2,44 эВ (табличное значение – 2,53 эВ), а для ZnTe – 2,24 эВ (табличное значение – 2,23 эВ).

В табл. 2 иллюстрируется зависимость ширины запрещенной зоны системы CdS–ZnTe от

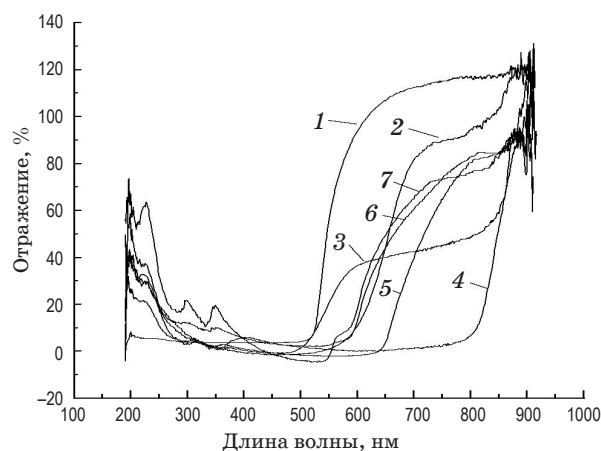


Рис. 3. УФ спектры компонентов системы CdS–ZnTe. 1 – CdS, 2 – $(\text{CdS})_{0,9}(\text{ZnTe})_{0,1}$, 3 – $(\text{CdS})_{0,75}(\text{ZnTe})_{0,25}$, 4 – $(\text{CdS})_{0,5}(\text{ZnTe})_{0,5}$, 5 – $(\text{CdS})_{0,25}(\text{ZnTe})_{0,75}$, 6 – $(\text{CdS})_{0,1}(\text{ZnTe})_{0,9}$, 7 – ZnTe.

Таблица 2. Ширина запрещенной зоны компонентов системы CdS-ZnTe

Состав	ΔE , эВ
CdS	2,44
(CdS) _{0,9} (ZnTe) _{0,1}	2,16
(CdS) _{0,75} (ZnTe) _{0,25}	2,66
(CdS) _{0,5} (ZnTe) _{0,5}	1,56
(CdS) _{0,25} (ZnTe) _{0,75}	2,02
(CdS) _{0,1} (ZnTe) _{0,9}	2,23
ZnTe	2,24

состава. Она нелинейна и имеет минимум при содержании CdS 50 мол. %.

Согласно УФ спектрам твердых растворов (CdS)_x-(ZnTe)_{1-x} наблюдается сдвиг края полос отражения относительно спектра отражения бинарных полупроводников. Этот факт можно объяснить изменением запрещенной зоны за счет уменьшения размера частиц с ростом мольной доли ZnTe в твердом растворе.

Отсутствие плавной зависимости ширины запрещенной зоны от состава указывает на взаимное легирование компонентов системы.

2.4. Исследования спектров КРС

Результаты исследования спектров КРС компонентов системы CdS-ZnTe представлены на рис. 4.

Экспериментально получены спектры КРС в областях стоксовского (0–4500 см⁻¹) излучения. Люминесценция всех образцов при возбуждении лазерным излучением на длине волны 785 нм имеет разную интенсивность.

Частоты максимальной люминесценции бинарных соединений и твердых растворов представлены в табл. 3. Они характеризуют изменение частоты оптических переходов в зависимости от концентрации ZnTe в системе CdS-ZnTe

Таблица 3. Частоты наибольшей люминесценции (ν_m) и максимума интенсивности излучения (I) компонентов системы CdS-ZnTe

Компонент	ν_m , см ⁻¹	I , отн. ед.
CdS	2709	0,0598
(CdS) _{0,9} (ZnTe) _{0,1}	2991	0,1373
(CdS) _{0,75} (ZnTe) _{0,25}	2908	0,0126
(CdS) _{0,1} (ZnTe) _{0,9}	1629	0,0043
ZnTe	2991	0,0006

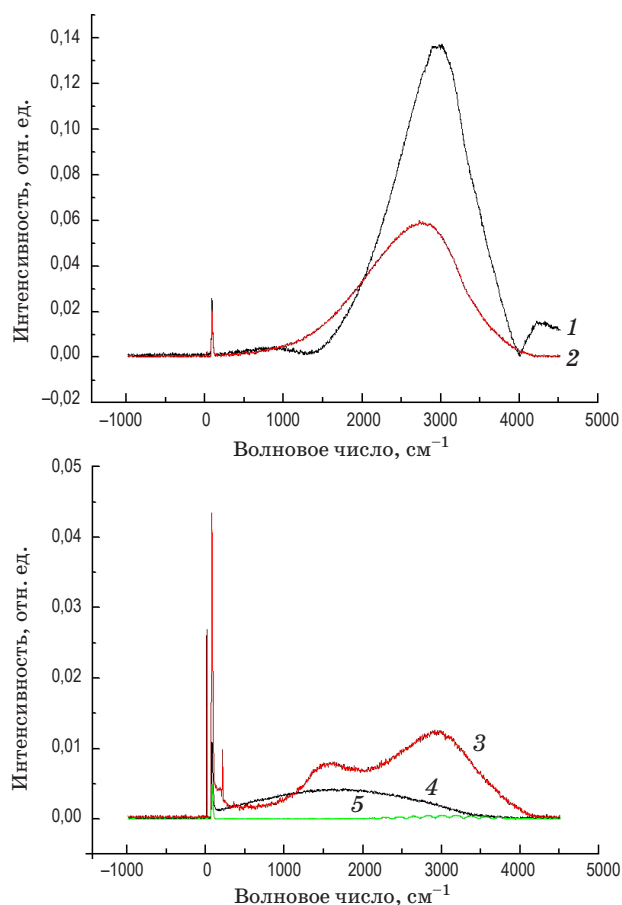


Рис. 4. Спектры КРС бинарных соединений и твердых растворов системы CdS-ZnTe. 1 – (CdS)_{0,9}(ZnTe)_{0,1}, 2 – CdS, 3 – (CdS)_{0,75}(ZnTe)_{0,25}, 4 – (CdS)_{0,1}(ZnTe)_{0,9}, 5 – ZnTe.

и свидетельствуют об изменении ширины запрещенной зоны при образовании твердого раствора.

В спектрах КРС в стоксовской области присутствуют узкие пики, соответствующие частотам ω_{LO} и ω_{TO} колебаний кристаллической решетки исходных бинарных соединений CdS ($\omega_{LO} = 305$ см⁻¹, $\omega_{TO} = 234$ и 243 см⁻¹ [10]) и ZnTe ($\omega_{LO} = 206$ и $\omega_{TO} = 177$ см⁻¹). Все перечисленные колебания наблюдаются в спектрах КРС исследуемых бинарных соединений CdS, ZnTe и их твердых растворов. Результаты исследований позволяют идентифицировать исходные вещества и согласуются с данными рентгеноструктурного анализа.

В спектрах КРС твердых растворов кроме линий, соответствующих колебаниям решеток CdS и ZnTe, присутствуют пики, относящиеся к межзонным переходам электронов и переходам электронов на примесные уровни внутри запрещенной зоны. Изменения интенсивности

и частоты примесного излучения в зависимости от состава твердого раствора, а также смещение интенсивного пика, относящегося к межзонной рекомбинации, в зависимости от состава согласно результатам работы [11] подтверждают образование твердых растворов замещения в изучаемой системе. Интенсивность пиков примесного излучения зависит от содержания CdS и уменьшается с увеличением его концентрации.

Заключение

Одной из основных задач химии полупроводников является поиск новых материалов, обладающих разнообразными полупроводниковыми свойствами, отвечающими новым требованиям современной техники. Настоящая работа явилась частью этих исследований.

Синтезированы с использованием разработанной методики, включающей как основной этап механохимическую активацию исходных

* * * * *

бинарных компонентов, и аттестованы твердые растворы системы CdS-ZnTe.

Выполнены исследования оптических свойств компонентов системы CdS-ZnTe.

На основе ИК спектроскопических исследований определен химический состав исходной поверхности. Он представлен преимущественно адсорбированными молекулами воды, группами OH⁻, углеродными соединениями и продуктами окисления поверхностных атомов.

На основе спектров КРС определены частоты наибольшей люминесценции и максимума интенсивности излучения компонентов системы CdS-ZnTe.

На основе УФ спектров определена ширина запрещенной зоны, а также подтверждено образование твердых растворов замещения.

Полученные этими методами спектры позволили выявить закономерности изменения свойств в зависимости от состава полученных твердых растворов (CdS)_x(ZnTe)_{1-x}.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антипьева В.А. Физика полупроводников. М.: ВВИА им. проф. Н.Е. Жуковского, 1960. 55 с.
2. Кировская И.А. Методология исследований физико-химических свойств поверхности алмазоподобных полупроводников и основные направления практических разработок // Омский научный вестник. 2001. В. 14. С. 66–68.
3. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электрооптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 107 с.
4. Киселев А.В. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972. С. 395–397.
5. Сущинский М.М. Резонансное неупругое рассеяние света в кристаллах // УФН. 1988. Т. 154. В. 3. С. 353–379.
6. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. 515 с.
7. Давыдов А.А. ИК спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 245 с.
8. Kirovskaya I.A., Shubenkova E.G., Timoshenko O.T., Filatova T.N. The acid-base properties and chemical composition of the surface of the InSb-ZnTe system // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2008. V. 82. № 4. P. 630–636.
9. Kirovskaya I.A., Zemtsov A.E. Chemical composition and acid-base properties of the surface of GaAs-CdS solid solutions // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2007. V. 81. № 1. P. 96–101.
10. Nakamoto K. IR and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. N. Y.: Willey, 1978. 448 p.
11. Георгобиани А.Н., Шейкман М.К. Физика соединений A^{II}B^{VI}. М.: Наука, 1986. 320 с.