ФИЗИКА. ХИМИЯ

Физика и химия наноматериалов

УДК 538.958

Р.Г. Валеев, Э.А. Романов, В.Ф. Гильмутдинов

ЗАВИСИМОСТЬ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ ОТ СОСТАВА ТОНКИХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК ZnS_xSe_(1-x) (x=0,36; 0,68; 0,73)

Методом УФ/ВИД-спектроскопии получены спектры поглощения тонких нанокомпозитных пленок ZnS_xSe_(1-x) (x=0,36; 0,68 и 0,73). По данным спектрам рассчитаны величины ширины запрещенной зоны пленок.

Ключевые слова: ZnS_xSe_(1-x), УФ/ВИД-спектроскопия, ширина запрещенной зоны.

Достижения в области полупроводников второй половины 1970-х гг. привели к развитию такого направления, как band gap engineering, то есть целенаправленное формирование полупроводников с заданной шириной запрещенной зоны. Это объясняется тем, что с ней напрямую связана рабочая длина волны оптоэлектронных устройств [1]. В частности, в работе [2] приведены результаты исследования влияния молярного отношения концентраций S/Se на длины волн возбуждения и эмиссии. Было показано, что при увеличении молярного отношения концентраций S/Se от 0 до 100% значение длины волны возбуждения уменьшается с 465 до 340 нм, а значение длины волны эмиссии уменьшается с 644 до 505 нм. При этом меняется цвет свечения – от красного до зеленого.

Тонкие пленки тройных соединений $ZnS_xSe_{(1-x)}$ можно получить различными методами, такими как молекулярно-лучевая эпитаксия, лазерная абляция, газофазное осаждение [3-5]. Для осаждения методом лазерной абляции порошки ZnSe и ZnS предварительно тщательно перемешивают в требуемых пропорциях [6]. Нами применен подобный принцип.

На первом этапе порошки селенида и сульфида цинка, полученные путем измельчения монокристаллов материалов в агатовой ступке, смешивались в весовых пропорциях 1:3, 1:1 и 3:1. То есть в случае пропорции 1:3 в смеси порошков массой 4 г содержался 1 г ZnSe и 3 г ZnS. При пересчете весовых пропорций в атомные концентрации элементов в смеси были получены значения, представленные в табл. 1. Полученные порошки напылялись на кварцевые подложки методом, описанным в работе [7]. Как показали результаты аттестации структуры пленок методом рентгеновской дифракции, были получены нанокомпозитные (нанокристаллические включения в аморфную матрицу материала) тонкие пленки [7]. При этом, как видно из той же таблицы, концентрации элементов в пленках (оцененные с помощью метода вторично-ионной масс-спектрометрии) немного изменились.

Таблица 1

Маркировка порошков ZnSSe, а также весовые и атомные концентрации элементов в них и тонких нанокомпозитных пленках

Смесь порошков	Массовые доли	Атомные концентрации					
	ZnS и ZnSe в	в порошках (расчет по мас-		в пленках (по данным			
	порошках	совым долям)		ВИМС)			
		Zn	S	Se	Zn	S	Se
ZnS_025Se_075	1:3	1	0,34	0,66	1	0,36	0,64
ZnS_05Se_05	1:1	1	0,6	0,4	1	0,68	0,32
ZnS_075Se_025	3:1	1	0,82	0,18	1	0,73	0,27

Из таблицы видно, что стехиометрия порошков хорошо наследуется пленками, что свидетельствует о применимости предлагаемой методики для синтеза тонких пленок соединений ZnSSe различного состава.

Спектры оптического поглощения, полученные на УФ-видимом спектрофотометре Lambda 35 (Perkin-Elmer) в диапазоне длин волн от 250 до 1000 нм, представлены на рис. 1а. Для определения

4

2011. Вып. 1

$$\left|\sigma(\omega)\hbar\omega\right|^{2} = A^{2}(\hbar\omega - E_{g}), \qquad (1)$$

где $\sigma(\omega)$ – коэффициент поглощения (экспериментальные данные), $\hbar\omega = 2\pi\hbar c / \lambda$ – энергия фотонов, E_g – ширина запрещенной зоны, А – константа, не зависящая от частоты ω . В идеальном случае, при графическом представлении результатов в шкале $[\sigma(\omega)\hbar\omega]^2$, экспериментальные точки должны ложиться на прямую с наклоном A^2 , причем при $\sigma(\omega)\hbar\omega=0$ эта линия пересекает ось $\hbar\omega$ в точке $\hbar\omega = E_g$ (рис. 1б)). Результаты определения ширины запрещенной зоны представлены в табл. 2.



Рис.1. Спектры поглощения (а) и зависимости $[\sigma(\omega)\hbar\omega]^2$ ($\hbar\omega$) (б) тонких нанокомпозитных пленок ZnS_xSe_(1-x) (x=0,73 – сплошная линия, x=0,68 – штриховая линия и x=0,36 – штрих-пунктирная линия)

Таблица 2

ФИЗИКА. ХИМИЯ

Значения ширины запрещенной зоны для тонких нанокомпозитных пленок ZnS_xSe_(1-x)

Состав	E_g
$ZnS_{0.73}Se_{0.27}$	2,82
$ZnS_{0.68}Se_{0.32}$	2,77
$ZnS_{0.36}Se_{0.64}$	2,68

Известно, что $E_g^{ZnS} = 3,7$ эВ и $E_g^{ZnSe} = 2,77$ эВ [1], тогда $E_g(x)$ для соединения ZnSe_(1-x)S_x можно представить в зависимости от *x* следующим образом:

$$E_g = 2,77 + 0,21x + 0,6x^2.$$
 (2)

Полученные нами результаты имеют существенное отклонение от указанной выше зависимости, что, вероятно, обусловлено искривлениями энергетических зон, связанными со значительными нарушениями структуры из-за сложного аморфно-кристаллического нанокомпозитного состояния пленок, наличием загрязняющих примесей в приповерхностных слоях пленок.

Авторы выражают благодарность А.А. Елисееву за возможность проведения работ на оборудовании ФНМ МГУ им. Ломоносова, Ф.З. Гильмутдинову за проведение исследований методом ВИМС.Работа выполнена в рамках Госконтракта с Министерством образования и науки РФ № 02.740.11.0543, проекта программы Президиума РАН № (09-П-2-1026), гранта Президента РФ (договор № 02.120.11.369-МК).

Зависимость ширины запрещенной зоны от состава...

ФИЗИКА. ХИМИЯ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ben Fredj A., Debbichi M., Said M. Influence of the composition fluctuation and the disorder on the bowing band gap in semiconductor materials // Microelectronics Journal. 2007. Vol. 38. P. 860-870.
- Abdi-Ben Nasrallah S., Sfina N., Said M. Modelling of strained ZnSSe on relaxed ZnSSe-based structures for blue light emission // Physica E. 2009. Vol. 41. P. 564-567.
- Lee M.-K., Shih T.-H., Tsay B.-T. Epitaxial growth of high-quality ZnSSe on ZnSSe/In/glass substrate // Semicond. Sci. Technol. 2003. Vol. 18. P. 1030-1032.
- 4. Kumar V., Sharma T.P. Structural and optical properties of sintered ZnS_xSe_{1-x} films // Optical Materials. 1998. Vol. 10. P. 253-256.
- Ambrico M., Smaldone D., Spezzacatena C., Stagno V., Perna G. and Capozzi V. Structural and optical parameters of ZnS_xSe_{1-x} films deposited on quartz substrates by laser ablation. // Semicond. Sci. Technol. 1998. Vol. 13. P. 1446-1455.
- 6. Venkata Subbaiah Y.P., Prathap P., Reddy K.T.R., Mangalaraj D., Kim K., Yi J. Growth and characterization of ZnS_xSe_{1-x} films deposited by close-spaced evaporation. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. Vol. 40. P. 3683-3688.
- 7. Валеев Р.Г., Крылов П.Н., Романов Э.А. Структура и свойства тонких нанокомпозитных пленок ZnSe // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007. №1. С. 41-45.
- Садовников С.И., Кожевникова Н.С., Ремпель А.А. Структура и оптические свойства нанокристаллических пленок сульфида свинца // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44, вып. 10. С. 1394-1400.

Поступила в редакцию 01.03.11

R.G. Valeev, E.A. Romanov, V.F. Gil'mutdinov

The dependence of band gap on the composition of thin nanocomposite films of ZnS_xSe_(1-x) (x=0,36; 0,68; 0.73)

By UV/VIS-spectroscopy method the absorption spectra of thin nanocomposite films $ZnS_xSe_{(1-x)}$ (x = 0,36; 0,68 and 0,73) have been obtained. According to the spectra the values of band gap of the films have been calculated.

Keywords: $ZnS_xSe_{(1-x)}$, UV/VIS-spectroscopy, band gap.

Валеев Ришат Галеевич, кандидат физико-математических наук, ученый секретарь Учреждение Российской академии наук Физико-технический институт УрО РАН 426000, Россия, г. Ижевск, ул. Кирова, 132 E-mail: valeev@lasas.fti.udm.ru

Романов Эдуард Аркадьевич, инженер Гильмутдинов Виталий Фаатович, студент ГОУВПО «Удмуртский государственный университет» 426034, Россия, г. Ижевск, ул. Университетская, 1 (корп. 1) E-mail: ftt@udsu.ru

Valeev R.G., scientific secretary Institution of the Russian Academy of Sciences Physicotechnical Institute of the Ural Branch of the RAS 426000, Russia, Izhevsk, Kirov st, 132 E-mail: valeev@lasas.fti.udm.ru

Romanov E.A., engineer, Gil'mutdinov V.F., student Udmurt State University 426034, Russia, Izhevsk, Universitetskaya st., 1/1 E-mail: ftt@udsu.ru