

06
Особенности фотопроводимости и люминесценции тонких пленок CdS и твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xS$ при лазерном возбуждении

© В.М. Салманов, А.Г. Гусейнов, М.А. Джафаров, Р.М. Мамедов, Т.А. Мамедова

Бакинский государственный университет,
 AZ1148 Баку, Азербайджан
 e-mail: vagif_salmanov@yahoo.com

Поступила в редакцию 01.12.2021 г.
 В окончательной редакции 19.04.2022 г.
 Принята к публикации 14.07.2022 г.

Экспериментально исследовались особенности фотопроводимости и люминесценции тонких пленок CdS и твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xS$, полученных методом химической пульверизации с последующим пиролизом при лазерном возбуждении. В качестве источника излучения были использованы импульсные жидкостной (473–547 nm) и азотный (337 nm) лазеры. Экспериментально исследовались спектры фотопроводимости и фотолюминесценции тонких пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$ в зависимости от состава x при различных интенсивностях возбуждения и кривые релаксации неравновесной фотопроводимости. Показано, что наблюдаемые особенности в спектрах фотопроводимости и фотолюминесценции тонких пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$ обусловлены прямыми зона-зонными переходами. При высоких интенсивностях оптического возбуждения в тонких пленках CdS наблюдается усиление света.

Ключевые слова: тонкие пленки CdS, $Cd_{1-x}Zn_xS$, лазер, спектры фотопроводимости, фотолюминесценция.

DOI: 10.21883/OS.2022.10.53627.2983-22

Введение

Полупроводниковые соединения A^2B^6 и их твердые растворы благодаря своим оптическим, фотолюминесцентным и фоточувствительным свойствам являются перспективными материалами для науки и техники. Соединения группы A^2B^6 широко применяются в оптоэлектронной технике в качестве люминесцентных экранов, сцинтилляционных датчиков, фотоприемников, элементов конструкций лазеров. Эти прямозонные полупроводники, обладая высокой эффективностью излучения, охватывают весь диапазон спектра от ультрафиолетовой до ИК области. Сульфид кадмия (CdS) из всех соединений выделяется наряду с сульфидом цинка масштабом применения. Он широко используется в комбинации с другими полупроводниками для создания различных устройств на гетеропереходах, в частности квантово-каскадных лазеров, солнечных батарей и фотоприемников. На основе монокристаллов CdS созданы приборы для регистрации элементарных частиц и гамма-излучения. Сульфид кадмия получил широкое распространение в нанoeлектронике [1–5].

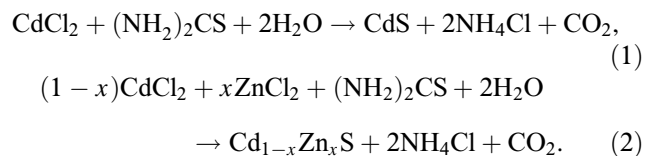
Представляют особый интерес исследования оптических, фотоэлектрических и люминесцентных свойств CdS и твердых растворов на их основе ($Cd_{1-x}Zn_xS$) при высоких уровнях оптического возбуждения. Это обусловлено, с одной стороны, теми огромными возможностями, которые открывает использование этих материалов для целей нелинейной оптики, а с другой, возможностью реализации в них совершенно новых явлений, имеющих большое принципиальное значение,

которые ранее были практически недоступны для экспериментальных исследований [6–8].

В настоящей работе экспериментально исследуется фотопроводимость и люминесценция тонких пленок CdS и твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xS$, полученных методом химической пульверизации с последующим пиролизом, при лазерном возбуждении.

Методика эксперимента

Тонкие пленки CdS и твердые растворы $Cd_{1-x}Zn_xS$ были получены методом химической пульверизации с последующим пиролизом. Этот метод обеспечивает осаждение при умеренных температурах достаточно совершенных пленок на больших площадях, обладающих более сильной адгезией, высокой механической прочностью по сравнению с пленками, полученными другими способами. При этом использовался водный раствор хлорида кадмия $CdCl_2$, тиомочевины $(NH_2)_2CS$ и хлорида цинка $ZnCl_2$. Концентрация хлорида кадмия и тиомочевины составляла 0.5 mol/l в пропорции 1 : 1, а концентрация $ZnCl_2$ изменялась в зависимости от содержания цинка в твердом растворе $Cd_{1-x}Zn_xS$. Пленки CdS и $Cd_{1-x}Zn_xS$ образовались при помощи пиролитического разложения распыленных частиц на поверхности подложки согласно следующим реакциям:



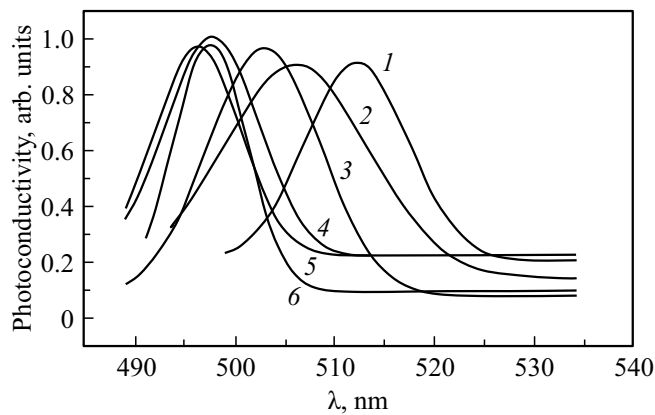


Рис. 1. Спектры фотопроводимости тонких пленок CdS и твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ под действием лазерного излучения при различных значениях x : 1 — 0, 2 — 0.05, 3 — 0.10, 4 — 0.15, 5 — 0.25, 6 — 0.30. $T = 300$ К.

Температура подложки (химически очищенные стеклянные подложки) составляла $\sim 400^\circ\text{C}$ и измерялась при помощи хромель-алюмелевой термопары, фиксированной на поверхности подложки. Скорость пульверизации раствора поддерживалась $\sim 5 \mu\text{m}/\text{min}$, что обеспечивало скорость роста пленок $\sim 50 \text{nm}/\text{min}$. Толщина пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ измерялась при помощи интерференционного микроскопа МИИ-4 и составляла $\sim 10 \mu\text{m}$. Площадь исследованных пленок была равна 0.5cm^2 .

Пленки CdS и $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ облучались импульсами жидкостного лазера (dye laser), накачка которого осуществлялась азотным лазером. Мощность импульса составляла 120kW при длительности 3 ns, а частота повторения импульса была равна 20 Hz. Интенсивность лазерного излучения изменялась калиброванными нейтральными фильтрами. Фотолюминесценция возбуждалась излучением азотного (N_2) лазера ($\lambda = 337 \text{nm}$) с длительностью импульса $\sim 1 \text{ns}$ и пиковой мощностью 2 MW. Лазерный луч направлялся под малым углом ($\sim 20^\circ$) к поверхности пленки, а люминесценция регистрировалась со стороны освещенной лазером поверхности образца.

Спектры люминесценции анализировались при помощи монохроматора (JOBIN-YVON) с дифракционной решеткой, имеющей дисперсию $2.4 \text{nm}/\text{mm}$. Фотопроводимость тонких пленок CdS и твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ измерялась при возбуждении их жидкостным лазером. Область перестройки лазера охватила длины волн в интервале 473–547 nm. В качестве омических контактов для фотоэлектрических измерений использовались индиевые контакты, которые наносились на поверхность образцов вакуумным напылением. Систему регистрации фототока представляла нестационарная цифровая система (transient digitizer system), которая включала запоминающий осциллограф (Le Croy 9400) и компьютерную систему (board Master 800 ABI8).

Экспериментальные результаты и их обсуждения

На рис. 1 представлены спектры фотопроводимости тонких пленок CdS и твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ под действием лазерного излучения при $T = 300$ К. Как видно из рисунка, спектры фоточувствительности тонких пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ ($x = 0-0.30$) охватывают диапазон длин волн 490–520 nm.

Максимум фотопроводимости для тонких пленок CdS соответствует длине волны $\lambda = 511 \text{nm}$. С увеличением x максимумы фотопроводимости твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ смещаются в сторону коротких длин волн от 511 nm ($x = 0$) до 495 nm ($x = 0.30$). На рис. 2 в качестве примера представлены спектры фотопроводимости $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ для образцов с различными удельными сопротивлениями.

Как видно из рисунка, изменение удельного сопротивления ~ 10 раз (от $1.85 \cdot 10^6 - 3.74 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$) не влияет на положение и форму спектров фотопроводимости, а оказывает лишь влияние на их величину. Аналогичные особенности наблюдаются и для других составов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$. Зависимость фотопроводимости от интенсивности накачки для всех составов тонких пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ меняется линейно. Кривые релаксации фотопроводимости тонких пленок CdS и твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ обычно состоят из двух составляющих, быстрой (со временем спада $\sim 1 \mu\text{s}$) и медленной, простирающейся до $7 \mu\text{s}$ и более (рис. 3).

На рис. 4 представлены спектры фотолюминесценции тонких пленок CdS и твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, полученных под действием N_2 -лазера, при $T = 80$ К. Как и в случае спектров фотопроводимости, с увеличением содержания Zn в $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ спектры фотолюминесценции также сдвигаются в сторону коротких длин волн, но (в отличие от спектров фотопроводимости) они охватывают более коротковолновую область спектра. Максимум фотолюминесценции тонких пленок CdS при $T = 80$ К соответствует длине волны $\lambda = 499 \text{nm}$. Кроме

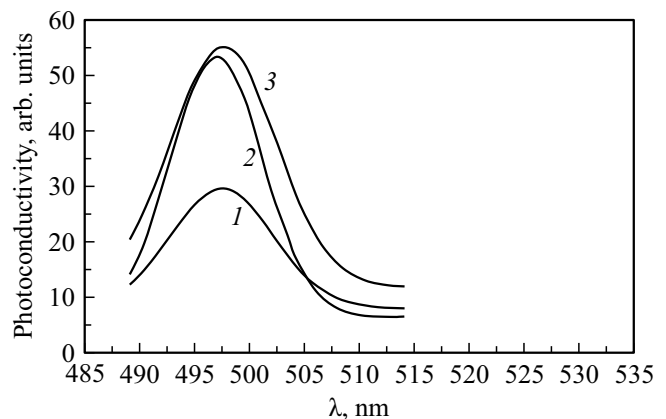


Рис. 2. Спектры фотопроводимости $\text{Cd}_{1-0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ для образцов с различными электрическими сопротивлениями, ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$): 1 — $1.85 \cdot 10^6$, 2 — $6.4 \cdot 10^5$, 3 — $3.74 \cdot 10^5$.

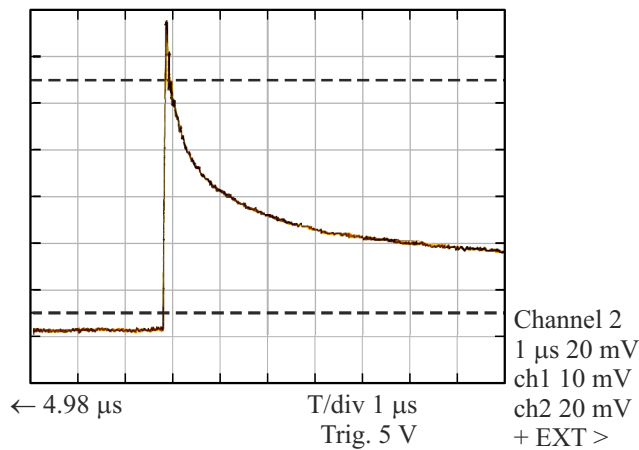


Рис. 3. Осциллограмма фотопроводимости тонкой пленки CdS.

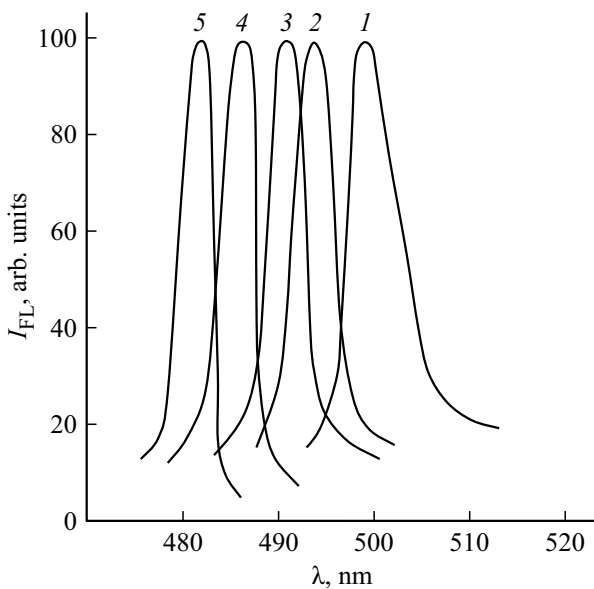


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции тонких пленок CdS и твердых растворов Cd_{1-x}Zn_xS под действием лазерного излучения при различных значениях x : 1 — 0, 2 — 0.05, 3 — 0.15, 4 — 0.25, 5 — 0.30. $T = 300$ К.

того, полуширина линии излучения CdS в 2 раза меньше по отношению к линии фотопроводимости и составляет ~ 20 meV.

Особый интерес представляют исследования спектров фотолюминесценции тонких пленок CdS при различных интенсивностях возбуждения (рис. 5, a). Как видно из рисунка, увеличение мощности накачки от 8 до 12 MW/cm² приводит к значительному увеличению интенсивности фотолюминесценции. На рис. 5, b представлена зависимость интенсивности фотолюминесценции (I_{FL}) тонких пленок CdS в максимуме длины волны ($\lambda = 499$ nm) от интенсивности лазерного излучения I_{las} . Видно, что эта зависимость носит сублинейный характер, $I_{FL} \sim I_{las}^{3.5}$. Это свидетельствует о том, что при высоких уровнях

оптического возбуждения в тонких пленках CdS происходит усиление света [9].

Сопоставления спектров фотопроводимости тонких пленок CdS и твердых растворов Cd_{1-x}Zn_xS с их спектрами поглощения показывает, что спектры фотопроводимости, наблюдаемые при лазерном возбуждении, обусловлены прямыми переходами „зон-зона“ [10]. Об этом также свидетельствует совпадение максимума фотопроводимости CdS с их шириной запрещенной зоны, которая при 300 К равна 2.42 eV [11,12]. Смещение спектров фотопроводимости в коротковолновую область длин волн с изменением состава x находит свое объяснение на основе изменения зависимости E_g от x . Действительно, с увеличением содержания цинка в твердом растворе Cd_{1-x}Zn_xS E_g растет, что приводит к смещению края полосы поглощения в сторону коротких длин волн. Особенности наблюдаемых спектров фотопроводимости Cd_{1-x}Zn_xS в зависимости от удельного сопротивления исследованных образцов показывают, что фотопроводимость обусловлена межзонным поглощением, а не влиянием примесей. Об этом также свидетельствует наличие быстрого канала рекомбинации в кривых релаксации фотопроводимости. Линейная зависимость фотопроводимости от накачки свидетельствует о линейном характере рекомбинационных процессов [13,14].

Спектры фотолюминесценции тонких пленок CdS и твердых растворов Cd_{1-x}Zn_xS при 80 К по сравнению со спектрами фотопроводимости, измеренными при 300 К, расположены в коротковолновой области спектра. Это отличие, по-видимому, обусловлено изменением ширины запрещенной зоны с температурой, $\frac{dE_g}{dT} = 5.2 \cdot 10^{-4}$ eV·K. Известно, что тонкие пленки сульфида кадмия, как и другие соединения A²B⁶, являются прямозонными полупроводниками [15,16]. Наблюдаемая нами степенная зависимость ($I_{FL} \sim I_{las}^{3.5}$) интенсивности излучения от мощности накачки позволяет предположить, что на основе тонких пленок CdS можно получить лазерное излучение.

Заключение

Методом химической пульверизации с последующим пиролизом были получены тонкие пленки CdS и твердые растворы Cd_{1-x}Zn_xS. Экспериментально исследовались спектры фотопроводимости и люминесценции Cd_{1-x}Zn_xS при 300 и 80 К. Показано, что при возбуждении лазерным излучением в Cd_{1-x}Zn_xS имеет место межзонное оптическое поглощение. С увеличением x спектры фотопроводимости и люминесценции Cd_{1-x}Zn_xS смещаются в сторону коротких длин волн от 511 ($x = 0$) до 495 nm ($x = 0.30$). Линейная зависимость фотопроводимости от накачки свидетельствует о линейном характере рекомбинационных процессов. При высоких уровнях оптического возбуждения в CdS наблюдается усиление, что позволяет предположить,

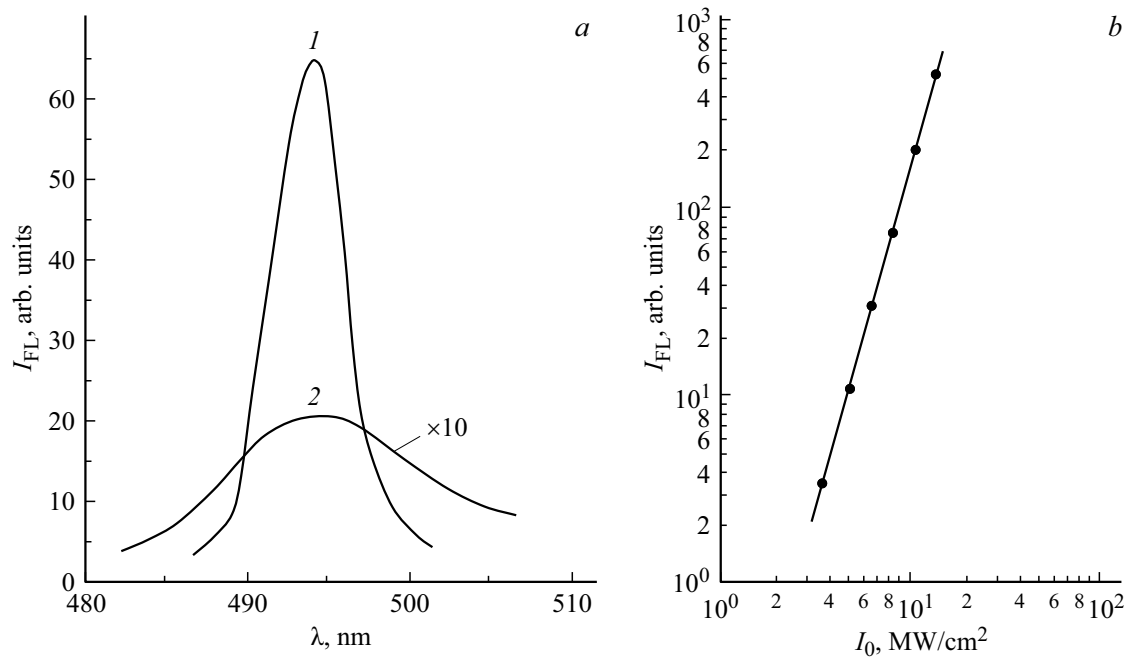


Рис. 5. (а) Спектры фотолюминесценции тонких пленок CdS при двух интенсивностях возбуждающего лазерного излучения, I_{las} (MW/cm^2): 1 — 8, 2 — 12. (б) Зависимость интенсивности фотолюминесценции (I_{lum}) тонких пленок CdS в максимуме длины волны ($\lambda = 499 \text{ nm}$) от интенсивности лазерного излучения I_{las} .

что на их основе можно создать полупроводниковый лазер.

Список литературы

- [1] М.Н. Левин, В.Н. Семенов, О.В. Остапенко. Письма в ЖТФ, **28** (10), 19 (2002).
- [2] H. Li, X. Wang, J. Xu, Q. Zhang, Y. Bando, D. Golberg, T. Zhai. *Advanced Materials*, **25** (22), 3017 (2013).
- [3] Smriti Thakur, Prasenjit Das, Sanjay K. Mandal. *ACS Applied Nano Materials*, **3** (6), 5645 (2020). DOI: 10.1021/acsanm.0c00868
- [4] M. Kalafi, H. Bidadi, A.I. Bairamov, V.M. Salmanov. *Indian J. Phys.*, **68A** (5), 503 (1994).
- [5] Y. Al-Douri, A.H. Reshak. *Optik — Intern. J. Light and Electron Optics*, **126** (24), 5109 (2015).
- [6] S. Ummartyotin, N. Bunnak, J. Juntaro, M. Sain, H. Manuspiya. *Solid State Sciences*, **14** (3), 299 (2012).
- [7] Y.-J. Hsu, S.-Y. Lu, Y.-F. Lin. *Advanced Functional Materials*, **15** (8), 1350 (2005).
- [8] А.С. Батырев, Р.А. Бисенгалиев, Н.К. Шивидов. Вестник Калмыцкого университета, **4** (20), 30 (2013).
- [9] А.Г. Кязым-заде, В.М. Салманов, М.А. Джафаров, А.А. Салманова, Р.С. Джафарли. Вестник Бакинского государственного университета, **2**, 126 (2016).
- [10] R. Marjeh, E. Sabag, A. Hayat. *New J. Physics*, **18** (2), 023019 (2016).
- [11] S. Hegedus, D. Ryan, K. Dobson, B. McCandless, D. Desai. *Materials Research Society*, **763**, B9.5 (2003). DOI: 10.1557/PROC-763-B9.5
- [12] Е.К. Волкова, В.И. Кочубей. Изв. Самарского научного центра РАН, **14** (4), 197 (2012).
- [13] С.М. Рывкин. *Фотоэлектрические явления в полупроводниках* (Физ.-мат. литература, М., 1963).
- [14] H. J. Queisser, D.E. Theodorou. *Phys. Rev. B*, **33** (6), 4027 (1986).
- [15] K. Senthil, D. Mangalaraj, S.K. Narayandass. *Applied Surface Science*, **169**, 476 (2001).
- [16] M.B. Ortuño-López, M. Sotelo-Lerma, A. Mendoza-Galván, R. Ramírez-Bon. *Vacuum*, **76** (2-3), 181 (2004).