

## СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПИРОЛИТИЧЕСКИХ ПЛЕНОК $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ ЧИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ МЕДИ

©2014 В. Н. Семенов, В. Г. Ключев, Ю. С. Бездетко Т. В. Самофалова, А. Н. Нитуга

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия  
e-mail: vgklyuev@rambler.ru

Поступила в редакцию 16.07.2014 г.

**Аннотация.** В работе представлены результаты спектральных исследований пленок  $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ , полученных методом пиролиза аэрозоля из растворов координационных соединений  $[Cd(N_2H_4CS)_2Br_2]$  и  $[Zn(N_2H_4CS)_2Br_2]$  чистых и легированных ионами меди в концентрации  $10^{-7} — 10^{-4}$  ат. %. Пленки формируются с кристаллической структурой вюрцита. Оптическая ширина запрещенной зоны пленок составляет  $2.8 \pm 0,1$  эВ. Медь в концентрации  $10^{-7}$  ат. % увеличивает интенсивность люминесценции до 15 раз. При дальнейшем увеличении количества меди она играет роль тушителя люминесценции.

**Ключевые слова:** метод пиролиза аэрозоля, пиролитические пленки, твердые растворы сульфидов кадмия-цинка, оптические спектры полупроводников, фотолюминесценция, структура центров люминесценции.

### ВВЕДЕНИЕ

Соединения группы  $A^{IV}B^{VI}$ , в частности, сульфиды цинка и кадмия и твердые растворы на их основе, являются перспективными материалами для создания различных устройств: светодиодов, фотоэлектрических преобразователей, электролюминесцентных экранов, лазеров, акустоэлектрических и многих других приборов [1]. Поэтому значительный интерес представляет синтез пленок системы  $CdS-ZnS$ , в том числе и легированных металлами, с контролируруемыми оптическими, люминесцентными, электрофизическими свойствами и кристаллической структурой. С этой точки зрения удобным для получения сульфидов является метод пиролиза аэрозоля тиомочевинных координационных соединений (ТКС) [2].

Ранее [3] была изучена люминесценция легированных ионами меди пленок  $CdS$ , полученных из растворов ТКС  $[Cd(N_2H_4CS)_2Cl_2]$ , и выяснен механизм включения примеси в структуру сульфида. Также было установлено [4], что при легировании пленок  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ , осажденных из ТКС  $[Me(N_2H_4CS)_2Br_2]$  ( $Me = Cd, Zn$ ), ионами меди в концентрации  $10^{-5}, 10^{-4}$  ат. % происходит увеличение интенсивности люминесценции в синей и зеленой областях спектра до 10 раз. Целью данной работы является исследование влияния примеси меди на оптические и люминесцентные

свойства пленок смешанного состава  $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ , полученных из растворов ТКС бромидов кадмия и цинка.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки  $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$  получены методом пиролиза аэрозоля из водных растворов тиомочевинных координационных соединений  $[Me(N_2H_4CS)_2Br_2]$ , образующихся при взаимодействии бромидов кадмия и цинка ( $C_{Me} = 0.05$  моль/л) и тиомочевин ( $C_{thio} = 0.2$  моль/л). Для получения комплексов применяли соли  $CdBr_2 \cdot 4H_2O$  и  $ZnBr_2$  марки «х. ч.» и тиомочевину  $N_2H_4CS$  марки «ос. ч.».

В качестве легирующей добавки использован бромид меди (+2), концентрация которого в распыляемом растворе варьировалась в пределах  $10^{-7} — 10^{-4}$  моль/л. Проведенные ранее исследования [4, 5] показали, что концентрация активирующей примеси в растворе соответствует её концентрации в пленке. Концентрацию легирующей примеси в пленках пересчитывали в ат. % Cu.

В качестве подложек использовали пластины кварца и ситалла. Температуру подложки поддерживали равной  $400$  °С. Время напыления пленки составляло 1—2 мин.

Рентгенофазовый анализ (РФА) пленок, осажденных на кварцевых подложках, проведен на рентгеновском дифрактометре PANalytical

Empyrean (излучение  $CuK_{\alpha 1}$ ). Полученные из дифрактограмм значения межплоскостных расстояний сравнивались со справочными из базы данных [6].

Спектры поглощения образцов, осажденных на кварце, снимали на спектрофотометре Lambda 650 относительно чистой подложки в диапазоне 190—900 нм. Оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g$  определена по краю собственного поглощения из спектральной зависимости  $D=f(h\nu)$  ( $D$  — оптическая плотность) в допущении прямых разрешенных переходов [7].

Рентгенофазовый анализ и оптические исследования проведены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием ВГУ.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) пленок зарегистрированы на автоматической спектральной установке в диапазоне 400—800 нм. Для возбуждения ФЛ использован светодиод HPL-N77V1BA-V2 с  $\lambda = 380$  нм. Люминесцентное свечение пленки фокусировалось с помощью системы линз на входную щель монохроматора МДР-4. Спектры люминесценции образцов были получены при помощи фотоумножителя ФЭУ R928P (Hamamatsu), работающего в режиме счета фотонов, и электронно-счетного частотомера ЧЗ-35А. Интенсивность

стационарной ФЛ слоев измерена при комнатной температуре (25 °С).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основой для направленного синтеза пленок сульфидов металлов с заданными свойствами и кристаллической структурой методом пиролиза аэрозоля ТКС является состав и строение исходных координационных соединений: вид ацидолигандов, образование водородных связей, стерические затруднения во внутренней сфере [2]. Согласно [8, 9], состав и особенности пространственного строения галогенидных комплексов  $[Me(N_2H_4CS)_2X_2]$  ( $X = Cl, Br$ ) обуславливают формирование наиболее устойчивой вюртцитной фазы ( $w$ ) сульфида.

При использовании галогенидных ТКС пленки сульфидов кадмия-цинка легируются хлором (бромом), и одним из основных типов дефектов является атом галогена в анионной подрешетке ( $Cl_s^+, Br_s^+$ ), который совместно с собственными дефектами образует в пленках  $CdS-ZnS$  центры свечения [10].

Результаты рентгенофазового анализа показали, что все исследуемые слои твердых растворов  $Cd_{0,8}Zn_{0,2}S$  имеют структуру вюртцита (табл. 1).

**Таблица 1.** Межплоскостные расстояния в пленках  $Cd_{0,8}Zn_{0,2}S$ , чистых и легированных ионами меди

Концентрация ионов меди, ат. %										Отнесение
0		1·10 <sup>-4</sup>		1·10 <sup>-5</sup>		1·10 <sup>-6</sup>		1·10 <sup>-7</sup>		
<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	
0.3451	4.53	-	-	0.3510	27.30	-	-	-	-	<i>w</i> (100)
0.3236	33.19	0.3272	100.00	0.3287	72.65	0.3282	100.00	0.3289	100.00	<i>w</i> (002)
0.3101	33.48	0.3132	10.25	0.3140	64.99	0.3136	24.80	0.3135	10.49	<i>w</i> (101)
-	-	-	-	0.2404	4.20	-	-	-	-	<i>w</i> (102)
0.2077	33.25	-	-	0.2027	11.62	-	-	-	-	<i>w</i> (110)
-	-	-	-	0.1863	8.10	-	-	-	-	<i>w</i> (103)
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<i>w</i> (200)
0.1562	100.00	0.1568	29.92	0.1570	100	0.1569	42.82	0.1569	20.33	<i>w</i> (202)
-	-	0.2090	12.78	0.1728	6.55	0.2092	19.94	0.2091	10.79	<i>CuS</i>
-	-	-	-	0.2093	50.53	-	-	-	-	
-	-	-	-	0.1990	5.52	-	-	0.3704	6.60	<i>CuBr<sub>2</sub></i>

Обозначения:  $d$  — межплоскостное расстояние в пленках, нм;  $I$  — интенсивность дифракционного максимума, %.

На дифрактограммах образцов с содержанием меди  $10^{-4}$  —  $10^{-7}$  ат. % присутствуют дополнительные рефлексы, которые могут быть отнесены к сульфидной фазе CuS. При этом наибольшее содержание CuS характерно для образцов, легированных ионами меди при концентрации  $10^{-5}$  ат. %. Также дополнительные пики, соответствующие  $\text{CuBr}_2$ , присутствуют на дифрактограммах образцов, легированных ионами меди при концентрации  $10^{-5}$  и  $10^{-7}$  ат. %.

Из спектров поглощения исследуемых пленок  $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}$  получено, что край собственной полосы поглощения формируется в области 2.6—3.1 эВ. С увеличением содержания примеси меди в осаждаемых образцах не происходит заметного смещения края в более длинноволновую область. При этом оптическая ширина запрещенной зоны пленок  $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}$  равна  $2.8 \pm 0.1$  эВ.

На рис. 1 приведены спектры люминесценции исследуемых пленок в видимой области спектра. Видно, что при введении примеси меди в концентрациях  $10^{-7}$ ,  $10^{-6}$  и  $10^{-5}$  ат. % интенсивность люминесценции увеличивается по сравнению с нелегированным образцом (рис. 1). При этом форма полосы не изменяется. Полуширина полос люминесценции составляет около 150 нм. Предполагается, что видимая часть полос люминесценции состоит из трех элементарных составляющих, аналогично работе [4]. На рис. 2 показан результат разложения

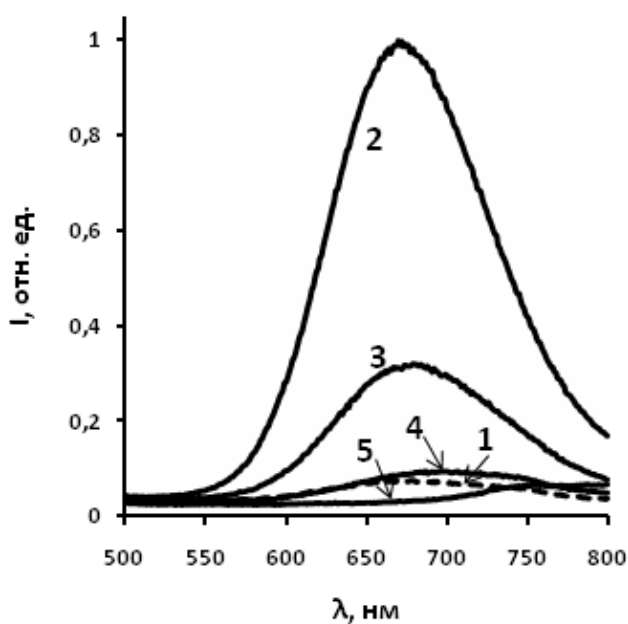


Рис. 1. Спектры люминесценции пленок с различным содержанием ионов меди: 1 — 0; 2 —  $1 \cdot 10^{-7}$ ; 3 —  $1 \cdot 10^{-6}$ ; 4 —  $1 \cdot 10^{-5}$ ; 5 —  $1 \cdot 10^{-4}$  ат. % Cu

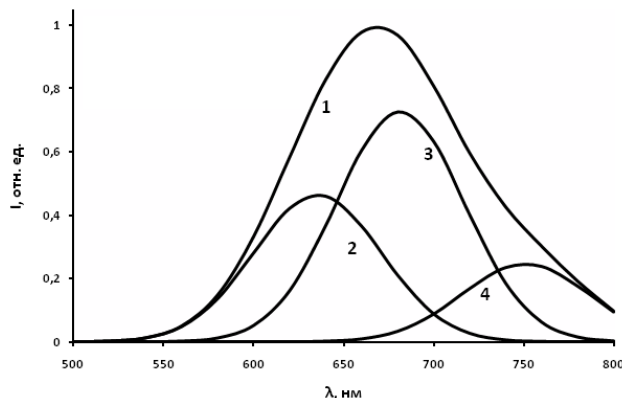


Рис. 2. Разложение спектра люминесценции (кривая 1) на три элементарные полосы (2, 3, 4)

полос люминесценции на три элементарных составляющих.

Изменение интенсивности люминесценции при легировании пленок медью можно объяснить следующим образом. Согласно представлению о структуре центров люминесценции в соединениях  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ , полученных в присутствии кислорода, чистых и легированных медью [4, 11], в нелегированном  $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}$  центры люминесценции, ответственные за три элементарные составляющие, начиная с наиболее коротковолновой полосы, представляют собой комплексы дефектов: для  $\lambda_{\text{max } 1} \approx 635$  нм —  $\{\text{O}_s^* \cdot \text{Me}_i^+ \cdot \text{V}_{\text{Me}}^{2-}\}^0$ , для  $\lambda_{\text{max } 2} \approx 675$  нм —  $\{\text{O}_s^* \cdot \text{Me}_i^+ \cdot \text{V}_{\text{Me}}^{2-}\}^-$ , для  $\lambda_{\text{max } 3} \approx 750$  нм —  $\{\text{O}_s^* \cdot \text{Me}_i^+ \cdot \text{V}_{\text{Me}}^{2-}\}^+$  соответственно.

В пленках  $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$  при наличии меди с большей вероятностью образуются комплексы дефектов  $\{\text{O}_s^* \cdot \text{Cu}_{i3d9}^{2+} \cdot \text{V}_{\text{Me}}^{2-}\}^0$  и  $\{\text{O}_s^* \cdot \text{Cu}_{i3d10}^+ \cdot \text{V}_{\text{Me}}^{2-}\}^-$ , увеличивая интенсивность соответствующих двух более коротковолновых полос люминесценции при малых концентрациях [4].

Из спектров люминесценции (рис. 1) следует, что в пленках  $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}$  роль меди иная. Незменность формы спектров люминесценции, увеличение (при  $10^{-7}$  ат. %), а затем уменьшение интегральной интенсивности полос люминесценции при повышении концентрации ионов меди от  $10^{-7}$  до  $10^{-4}$  ат. %, может свидетельствовать о влиянии меди на эффективность безызлучательной рекомбинации.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пиролитические пленки  $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}$ , полученные из бромидных координационных соединений кадмия и цинка при температуре 400 °С, кристаллизуются в форме решетки вюрцита с шириной запрещенной зоны  $2.8 \pm 0.1$  эВ. Полоса люминесценции этих пленок расположена в видимой об-

ласти в диапазоне 550—800 нм. Легирование пленок ионами меди при концентрации  $10^{-7}$  ат. % увеличивает интенсивность люминесценции до 15 раз. При более высокой концентрации ионов меди интенсивность люминесценции уменьшается.

С помощью модели центров люминесценции, состоящих из комплексов дефектов, включающих три объекта  $\{\text{O}_s, \text{Me}_i, \text{V}_{\text{Me}}\}$  в разном зарядовом состоянии, объяснена структура широкой полосы люминесценции и влияние на интенсивность этой полосы примеси меди.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джумаев Б. Р. // Физика и техника полупроводников. 1998. Т. 32. № 6. С. 641—645.
2. Семенов В. Н., Наумов А. В. // Вестн. Воронежск. ун-та (химия, биология — серия). 2000. № 2. С. 50—55.
3. Семенов В. Н. и др. // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 3. С. 323—326.
4. Самофалова Т. В. и др. // Журнал прикладной спектроскопии. 2014. Т. 81. № 1. С. 88—92.
5. Угай Я. А., Семенов В. Н., Авербах Е. М. // Журнал неорган. химии. 1981. Т. 26. С. 271—273.
6. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1996.
7. Уханов Ю. И. Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1977. 366 с.
8. Наумов А. В., Нечаев И. В., Самофалова Т. В. и др. // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 6. С. 922—925.
9. Наумов А. В., Самофалова Т. В., Семенов В. Н. и др. // Журнал неорган. химии. 2011. Т. 56. № 4. С. 666—672.
10. Наумов А. В., Семенов В. Н., Гончаров Е. Г. // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 6. С. 647—652.
11. Морозова Н. К., Каретников И. А., Блинов В. В. и др. // Физика и техника полупроводников. 2001. Т. 35. № 1. С. 1435—1438.

Семенов В. Н. — д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208610. e-mail: office@chem.vsu.ru

Клюев В. Г. — д. ф.-м. н., профессор кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208780, e-mail: vgklyuev@rambler.ru

Бездетко Ю. С. — аспирант кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: (920) 4655944, e-mail: julfiz@yandex.ru

Самофалова Т. В. — к. х. н., ассистент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208610, e-mail: TSamofalova@bk.ru

Нитута А. Н. — магистр кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208610, e-mail: djamalova.asiat@yandex.ru

Semenov V. N. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610, e-mail: office@chem.vsu.ru

Klyuev V. G. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor of the Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University; tel.: (473) 2208780, e-mail: vgklyuev@rambler.ru

Bezdetko Yu. S. — post-graduate student, Department of Optics and Spectroscopy, Voronezh State University; tel.: (920) 4655944, e-mail: julfiz@yandex.ru

Samofalova T. V. — Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610, e-mail: TSamofalova@bk.ru

Nituta A. N. — Master of Sciences, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610, e-mail: djamalova.asiat@yandex.ru