

УДК 541.143; 535.37; 539.216.2

## ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА ПЛЕНОК СИСТЕМЫ CdS-ZnS И ИХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2003 г. И.П. Старов, М.В. Кочкина, Ю.В. Метелева<sup>1</sup>, В.Н. Семенов, В.Г. Клюев

Воронежский государственный университет  
<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН

Найдена корреляция дефектной и кристаллической структуры пленок системы CdS-ZnS, их люминесцентных свойств и кинетики протекающих при УФ фотолизе процессов.

### ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение материалов на основе CdS обусловлено их хорошими люминесцентными, проводящими свойствами. Эти материалы используются в микроэлектронике, сенсорах различных видов излучений, солнечных элементов и пр. Значительная часть из них представляют собой микродисперсные системы, и согласно мнению авторов [1], поликристалличность пленок – надежда на будущее. Однако без знания природы влияния дефектной и кристаллической структуры пленок на кинетику процессов, протекающих при эксплуатации устройств на их основе, сложно представить дальнейшее их развитие.

Целью работы являлось изучение влияния условий синтеза (температура, состав раствора) на люминесцентные свойства и кинетику процесса “фотоутомляемости” пленок системы CdS-ZnS.

### МЕТОДИКА

Пленки получали методом пиролиза аэрозоля водных растворов тиомочевинных координационных соединений. Для приготовления пленок использовали  $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$  (х.ч.),  $ZnCl_2$  (х.ч.) и  $(NH_2)_2CS$  марки о.с.ч. В качестве подложки использовали ситалловые пластины. Температуру подложки изменяли в диапазоне от 200°C до 500°C.

Спектры стационарной фотолюминесценции измеряли на автоматической спектральной установке [2] в спектральном диапазоне 400-850 нм при 300 К. Для возбуждения фотолюминесценции использовали лампу ДРК-120 с выделенной длиной волны 365 нм и квантовой интенсивностью  $\sim 10^{15}$  квант·с<sup>-1</sup>·см<sup>-2</sup>, а также лазер ЛГИ-21 с длиной волны 337 нм и длительностью импульса 8-10 нс. Для исследования чувствительности пленок к мощному потоку ультрафиолета (УФ) использовали лампу ДРШ-100 с выделенной длиной волны 365 нм и квантовой интенсивностью  $\sim 10^{21}$  квант·с<sup>-1</sup>·см<sup>-2</sup>, а также лазер ЛГИ-21. Изменение интенсивности фотолюминесценции определя-

ли с использованием фотоумножителя ФЭУ-79, время засветки варьировали от 10 минут до получаса.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В зависимости от условий получения пленок методом пиролиза растворов тиомочевинных координационных соединений можно получить пленки с различным набором дефектов, что проявляется в их различных люминесцентных свойствах [3 – 5]. В работах [3, 4] установлено, что при  $T$  получения 250÷350°C пленок любого состава в пределах системы CdS-ZnS наибольшее свечение наблюдается в более коротковолновой области, а при повышении  $T$  до 350÷500°C максимум свечения смещается в более длинноволновую область.

На Рис. 1 показано положение основных полос люминесценции пленок системы CdS-ZnS. Из рисунка видно, что в спектрах пленок имеются полосы люминесценции, не меняющие свое положение при изменении состава, и полосы, плавно сдвигающиеся при его изменении, что согласуется с равномер-

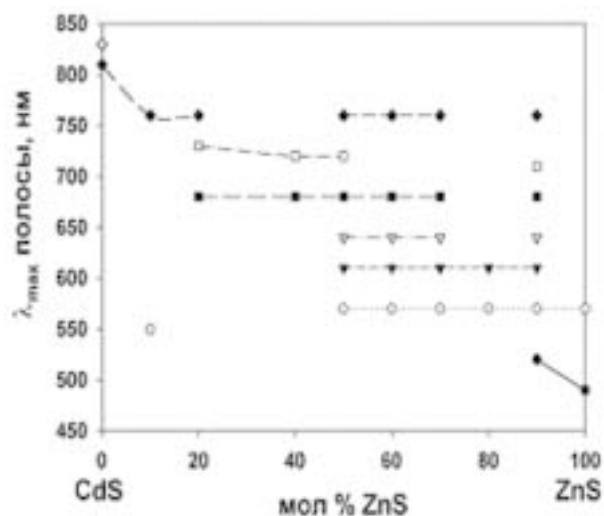


Рис. 1. Полосы люминесценции в спектре пленок системы CdS-ZnS

ным смещением максимума люминесценции при образовании непрерывного ряда твердых растворов в системе CdS-ZnS. Природа этих полос подробно обсуждена в [3], и их положение практически совпадает с положением полос для смешанных монокристаллов [6].

В данной работе анализировалась зависимость кинетики протекания фотохимических процессов на поверхности пленок системы под действием УФ света. Результатом протекания фотохимических процессов, как правило, являлось уменьшение интенсивности фотолюминесценции.

Считается, что действие УФ приводит к образованию малоатомных кластеров металла на поверхности пленок и преобразованию центров люминесценции в центры безызлучательной рекомбинации [7]. В работах [8, 9] предложен способ регистрации кинетики быстрого роста тонкого металлического

слоя при фотолизе пленок  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  и высказана новая интерпретация уменьшения интенсивности фотолюминесценции при фотолизе – поглощение растущим темнеющим слоем как возбуждающего, так и света люминесценции.

Была измерена кинетика протекания фотохимических процессов при УФ фотолизе на пленках системы CdS-ZnS разных составов и полученных при разных температурах. На Рис. 2 показана кинетика фото процессов на поверхности пленок  $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$ . Из рисунка видно, что с увеличением времени экспозиции пленок интенсивность люминесценции экспоненциально уменьшалась, что соответствует обычному процессу “фотоутомляемости” [10], при этом наблюдается потемнение поверхности в месте засветки. Такая кинетика характерна для всех пленок состава CdS-  $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$ . Максимальная эффективность фото процессов ( $I_0-I$ ) наблюдается на пленках этого состава, полученных при  $T \sim 300^\circ C$ . Интенсивность люминесценции этих пленок падает под действием потока УФ света мощностью  $10^{15}$  фотон в секунду на  $cm^2$  на 80 %.

На Рис. 3 приведена та же кинетика для состава  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ . Здесь можно отметить, что при длительном ( $\sim 100$  мин) непрерывном экспонировании после значительного уменьшения интенсивности люминесценции ( $\sim 40-50\%$ ) наблюдаются процессы восстановления, приводящие к росту интенсивности люминесценции. Тенденция восстановления более характерна для пленок, полученных при  $T > 350^\circ C$ .

Кинетика фото процессов, протекающих на пленках состава  $Cd_{0.4}Zn_{0.6}S$  показана на Рис. 4. Ход кинетических кривых аналогичен ходу кривых составов CdS-  $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$  при всех  $T$  получения, кроме  $250^\circ C$ . Для этой пленки наблюдается “антиусталость” лю-

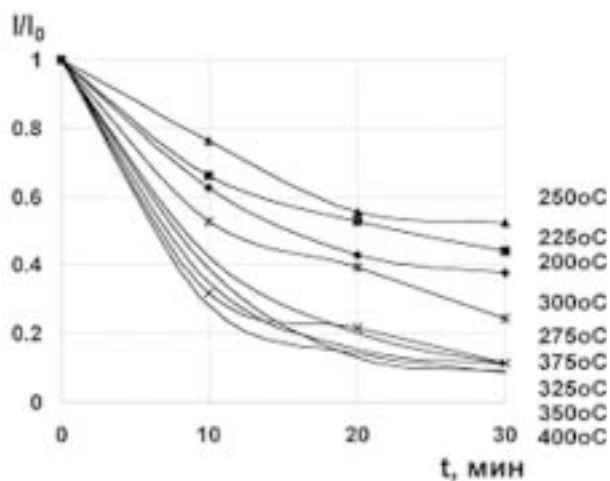


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции пленок  $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$  от времени воздействия УФ. Справа показана  $T$  получения пленок

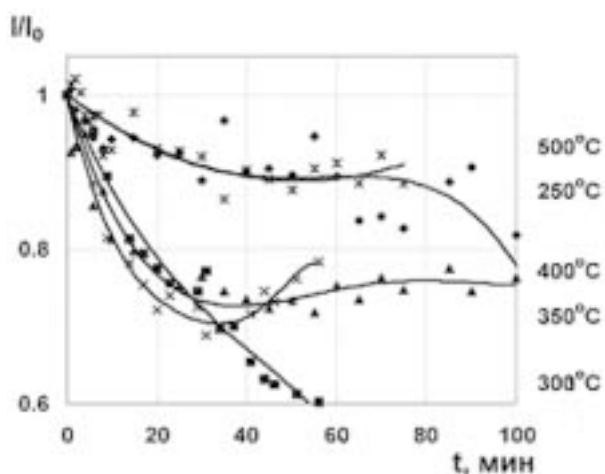


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции пленок  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  от времени воздействия УФ. Справа показана  $T$  получения пленок

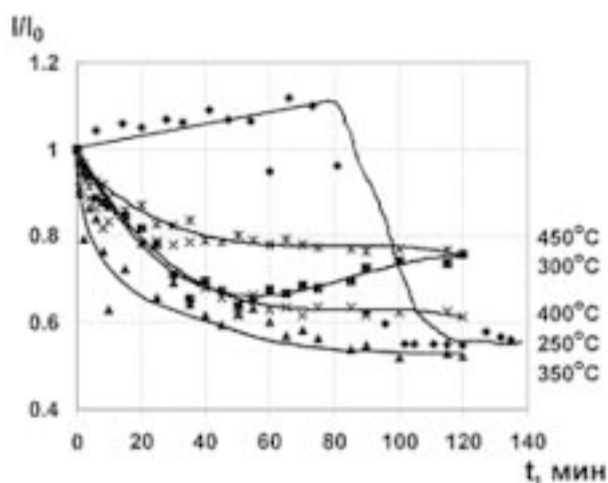


Рис. 4. Зависимость интенсивности люминесценции пленок  $Cd_{0.4}Zn_{0.6}S$  от времени воздействия УФ. Справа показана  $T$  получения пленок

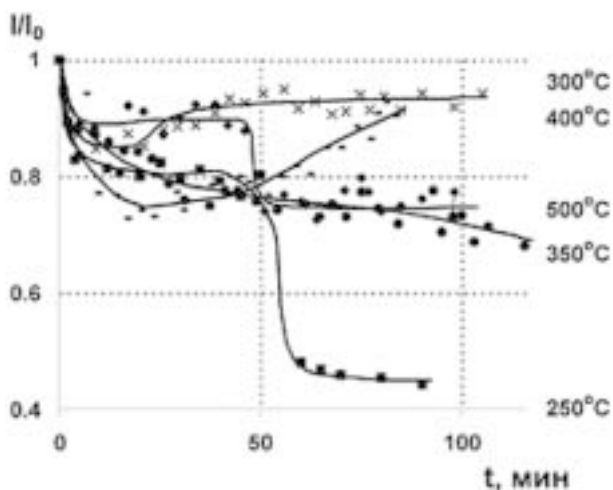


Рис. 5. Зависимость интенсивности люминесценции пленок  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  от времени воздействия УФ. Справа показана  $T$  получения пленок

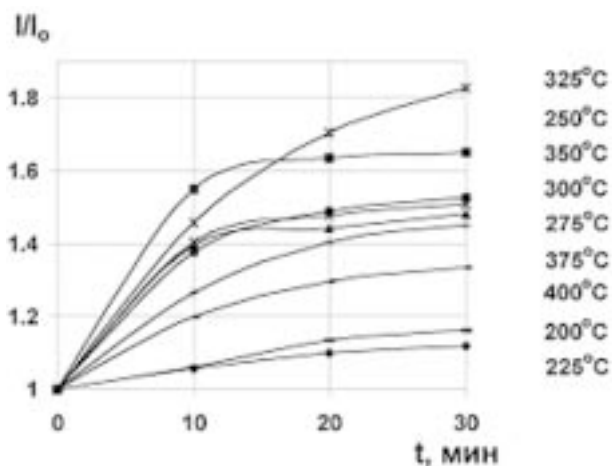


Рис. 6. Зависимость интенсивности люминесценции пленок ZnS от времени воздействия УФ. Справа показана  $T$  получения

минесценции, т.е. интенсивность люминесценции возрастает со временем экспонирования. Пленка при следующей  $T$  проявляет тенденцию к восстановлению интенсивности люминесценции под действием УФ после процесса ее “усталости”.

Качественно иную кинетику фотопроцессов показывают пленки состава  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  (Рис. 5). Ход кривых фотопроцесса свидетельствует о протекании двух последовательных реакций, лимитирующихся диффузией, наблюдаются как ступеньки на кинетических кривых, так и немонотонность кинетики – восстановление интенсивности люминесценции под действием УФ. В работе [7] такая немонотонная кинетика рассмотрена с позиции преобразования центров люминесценции в центры рекомбинации и показано, что разная кинетика может быть вызвана разной концентрацией дефектов на поверхности пленок.

При изменении состава далее в сторону ZnS кинетика процессов снова становится монотонной ки-

нетикой “фотоутомляемости”, а на пленках состава ZnS наблюдается только “антиусталость” люминесценции (Рис. 6).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По спектрам люминесценции и на основании данных [3] была определена природа дефектов, образующихся в пленках системы CdS-ZnS. В спектрах наблюдается несколько полос, соотносимых с разными типами дефектов кристаллической структуры пленок. Анализируя полученные данные, можно проследить эволюцию дефектной структуры пленок системы CdS-ZnS с ростом содержания сульфида цинка.

Пленки CdS имеют структуру вюрцита и типичную полосу люминесценции при комнатной температуре измерения в красной области: 750-780 нм. Люминесценция в этой области обусловлена двумя основными видами дефектов: вакансионными дефектами типа  $[V_{Cd}V_S]$  и  $[V_{Cd}O_S]$ . Полоса наблюдаемой люминесценции не элементарна и состоит из двух полос. С ростом  $T$  получения пленок вакансии серы начинают заполняться кислородом, поэтому максимум свечения незначительно смещается в более длинноволновую область спектра [11].

Добавление сульфида цинка обогащает пленку  $Cd_xZn_{1-x}S$  межузельными ионами, что проявляется в появлении наряду с красными полосами в оранжевой области (Рис. 1), отнесенных к комплексным дефектам  $[Me_iCl_S]$  [3]. Это более выражено при низких  $T$  получения пленок ( $>300^\circ C$ ), а при более высоких доминируют уже известные дефекты вакансионного и кислородно-вакансионного типа. Максимум свечения пленок при этом равномерно сдвигается в коротковолновую сторону вследствие образования непрерывного ряда твердых растворов в пленках системы CdS-ZnS [4, 5]. Такая структура дефектов пленок приводит к кинетике фотопроцессов, показанной на Рис. 2. Под действием засветки образуются малоатомные металлические кластеры, наблюдается потемнение места засветки. Ключевую роль в этом процессе играют имеющиеся межузельные ионы кадмия и цинка, так как при перемещении от состава CdS к составу  $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$  степень протекания фотопроцессов увеличивается. На это также указывает факт, что пленки, полученные при низких ( $\sim 300^\circ C$ )  $T$  “устают” сильнее.

Получаемый из тиомочевинных соединений чистый сульфид цинка имеет структуру сфалерита, а пленки смешанного состава – вюрцита. В смешанных монокристаллах сульфидов кадмия и цинка образуется структура вюрцита, у составов, близких к ZnS, – сфалерита [12]. Пленки имеют в спектре полосы при 495 и 570 нм, соотносимые с комплексами дефектов  $[V_{Zn}Cl_S]$  и  $[V_{Zn}O_S]$  [13]. Присутствие этих

комплексов дефектов объясняется формированием большого количества дефектов типа  $V_{Zn}$  и  $Zn_i$  при разложении тиомочевинного координационного соединения цинка при низких температурах, когда кристаллическая решетка близка к аморфной, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа. Однако при получении пленок смешанного состава области существования обеих фаз могут меняться, так как растворимость фаз в пленочном состоянии выше, чем в монокристаллах. При переходе из одной политипной структуры в другую изменение решетки должно отразиться на свойствах пленок, особенно связанных с их дефектной структурой, например, люминесценцией. Анализируя спектры люминесценции, можно сделать вывод, что увеличение содержания сульфида цинка в слоях приводит к увеличению тенденции образования в слоях межузельных ионов.

Такую тенденцию к образованию большего количества межузельных ионов можно связать с меньшим радиусом иона цинка ( $r(Zn^{2+}) = 0,566 \text{ \AA}$ ) по сравнению с ионом кадмия ( $r(Cd^{2+}) = 0,99 \text{ \AA}$ ) [14], что облегчает выход иона из узла. С увеличением доли ZnS в пленках межатомные расстояния становятся больше, чем в структуре вюрцита, поэтому процесс выхода иона проходит с меньшими энергетическими затратами.

Однако при дальнейшем увеличении содержания сульфида цинка в слоях  $Cd_xZn_{1-x}S$  кинетика фотопроекции становится немонотонной (Рис. 3): после заметного спада интенсивности люминесценции при действии УФ интенсивность люминесценции начинает восстанавливаться. Это подтверждает идею о многостадийности процесса: под действием УФ света из межузельных ионов образуются малоатомные кластеры металла, поглощающие как свет возбуждения, так и люминесценции [9], при накоплении определенной концентрации кластеров они начинают распадаться, при этом регистрируется увеличение интенсивности люминесценции. Такой механизм подтверждается данными Рис. 4: при дальнейшем увеличении доли сульфида цинка в слоях степень протекания фотопроекции уменьшается, и для пленки  $Cd_{0,4}Zn_{0,6}S$ , полученной при самой низкой температуре ( $250^\circ C$ ), наблюдается только процесс “антиусталости” люминесценции, так как при низких  $T$  пленка содержит наибольшее количество межузельных ионов. Пленки предположительно имеют структуру, уже более похожую как на вюрцитную, так и на сфалеритную, и “антифотоутомляемость” образца, полученного при  $T_{\text{СИНТЕЗА}} = 250^\circ C$ , показывает, что при этой температуре агрегация частиц затруднена из-за сильно дефектной структуры.

При переходе к составу  $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$  наблюдаем ступенчатую кинетику (Рис. 5). В работе [7] предложена интерпретация кинетики на основании зависимости от начальной концентрации дефектов на поверхности пленок при получении из тиомочевинных координационных соединений. Эту идею можно развить следующим образом. На поверхности пленок под действием УФ света создаются малоатомные кластеры, состоящие из атомов кадмия и цинка. Их устойчивость зависит от их размера. Размер критического зародыша точно не известен, но для галогенидов серебра было показано, что устойчивым кластером, который в дальнейшем будет центром скрытого изображения, является четырехатомный кластер  $Ag_4$  [15]. Атомный вес кадмия близок к атомному весу серебра, а атом цинка почти в два раза легче. Вероятно, поэтому при действии УФ света межузельные ионы кадмия образуют устойчивые четырехатомные кластеры  $Cd_4$ , и наблюдается процесс “фотоутомляемости” люминесценции; четырехатомные кластеры, в состав которых входят атомы цинка, менее устойчивы, а так как вероятность образования зародыша из большего числа атомов очень мала, то образующиеся или уже имеющиеся на поверхности кластеры распадаются, что сопровождается увеличением интенсивности люминесценции (Рис. 6).

Этот процесс ограничивается концентрацией межузельных ионов в приповерхностных слоях. При наличии достаточного количества поверхностных межузельных ионов начинается реакция гетерогенной нуклеации, которая ограничивается подведением реагирующих частиц по причине уменьшения их концентрации на поверхности, что обуславливает ступенчатую кинетику.

Следует отметить, что не монотонность кинетики фотохимического процесса свидетельствует о сильном разупорядочении пленок  $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$ , что позволяет предположить, что при переходе к этому составу наблюдается превращение структуры сфалерита в вюрцит.

Таким образом, в пленках со сфалеритной структурой легко образуются межузельные ионы, поэтому процессы миграции в пленках с составом, близким к ZnS, проходят легко, кластеры образуются и разваливаются, и уже при получении пленка содержит некоторое количество кластеров. С появлением более тяжелых атомов кадмия кластеры оказываются более устойчивыми, и наблюдаются процессы фотоутомляемости. В структуре вюрцита затруднено образование межузельных ионов, преимущественно образуются вакансионные дефекты, поэтому при переходе структуры появляется ступенчатая кинетика, связанная с выходом ионов из приповерхностных слоев.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. Pizzini, N. Butta, M. Acciari, M. Acciari. Springer Proc.in Phys., 54, 178 (1991)
2. Кушницр М.А. // Тр. Всесоюзн. конф. “Приборы и методы спектроскопии”. Новосибирск: Изд-во Института автоматики и электрометрии. 1979. С.122.
3. Метелева Ю.В., Семенов В.Н., Клоев В.Г. и Смерек С.А. // Неорган. материалы, 2001, т. 37, № 12, с. 1435-1438.
4. Семенов В.Н., Авербах М.С. // Физико-химические процессы в полупроводниках и на их поверхности. Воронеж. Изд-во ВорГУ. 1981. С.99-104.
5. Семенов В.Н., Клоев В.Г., Кушницр М.А., Марков А.В. // Поверхность. 1989. № 12. С. 168-170.
6. Н.А. Власенко, И.Б. Ермолович, Ф.Ф. Коджестиров, Н.К. Коновец, Л.А. Можаровский и М.К. Шейнман. // Изв. АН СССР, 1971, т. 35, №7, С. 1433-1435.
7. Кочкина М.В., Клоев В.Г., Старов И.П., Семенов В.Н. // Конденсированные среды и межфазные границы, 2003, т. 5, № 2, С. 204-208.
8. Новиков Г.Ф., Метелева Ю.В. // Физическая химия, 2002, т. 76, № 7, С. 1708-1710.
9. Новиков Г.Ф., Метелева Ю.В. // Конденсированные среды и межфазные границы, 2002, т. 4, № 1, С. 17-20.
10. Семенов В.Н., Клоев В.Г., Дервянко Е.В. и др. // Неорган. материалы. 1987. Т.23. № 2. С. 202-205.
11. Наумов А.В., Метелева Ю.В., Сермакашева Н.Л., Семенов В.Н., Новиков Г.Ф. // Журнал прикладной спектроскопии, 2002, т. 69, № 1, С. 104-108.
12. Жиндулис А.И. // Материаловедение халькогенидных и кислородосодержащих полупроводников : Тез. докл. Второй Всесоюзной научной техн. конференции, окт. 1986 г. – Черновцы, 1986 г. – Т.1. С.221
13. Морозова Н.К., Кузнецов В.А. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства. М.: Наука. 1987. С. 200
14. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия, книга 1, изд-во иностр. лит-ры. Москва. 1963 г. С. 31.
15. Panov A. and Malinovski J. // J. Signalaufz.-Mater. – 1983. – V. 11, No. 1. – P. 5-9.