

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПИРОЛИТИЧЕСКИХ ПЛЕНОК CdS:Li

Т. Л. Майорова, В. Г. Клюев

*Воронежский государственный университет*

Исследовано влияние концентрации примеси лития и температуры синтеза на параметры люминесценции пиролитических пленок на основе CdS. При введении примеси лития, с одной стороны, уменьшается концентрация центров безызлучательной рекомбинации, а с другой — увеличивается концентрация свободных электронов. Это приводит к увеличению интенсивности люминесценции в области от 650 нм до 850 нм пленок CdS по сравнению с «чистыми». Наиболее заметное влияние на люминесцентные свойства пленок CdS:Li оказывает температура синтеза. Увеличение температуры синтеза приводит к формированию более совершенных кристаллических пленок. Усовершенствование структуры пленки по мере роста температуры приводит к увеличению до некоторого предела интенсивности фотолюминесценции. Положение максимумов интенсивности элементарных составляющих полосы ФЛ при изменении условий синтеза исследуемых пленок изменяется не значительно. Исследуемые пленки устойчивы к воздействию УФ света.

### ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] были исследованы пиролитические пленки на основе CdS, легированные Na и K совместно с хлором и без него. Легирование таких пленок щелочными металлами приводит к увеличению интенсивности люминесценции в области от 650 нм до 850 нм и далее в ближнюю ИК область. Кроме того, такие пленки оказались весьма устойчивыми к воздействию мощного УФ излучения.

В данной работе проведено исследование влияния примеси лития на параметры люминесценции пиролитических пленок на основе CdS. Получены спектры фотолюминесценции (ФЛ) исследуемых пленок при комнатной температуре, а также зависимости интенсивности фотолюминесценции от температуры синтеза и концентрации легирующей примеси. Кроме того, исследуемые пленки подвергались облучению УФ светом с длиной волны 365 нм и квантовой интенсивностью  $10^{21}$  квант·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> в течение 1 ч.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки на основе CdS получали пиролитическим методом из комплексов  $[Cd(thio)_2Cl_2]$  [2]. Легирование осуществлялось посредством добавления в распыляемый раствор LiCl. Используемый метод заключается в распылении растворов тиомочевинных координационных соединений на нагретую подложку. Температура ситалловой подложки варьировалась от 350 до 500 °С. Концентрация примеси менялась в

диапазоне  $10^{-5}$ — $10^{-3}$  ат. %. Метод пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений (ТКС) характеризуется возможностью контроля состава и дефектности структуры осаждающихся сульфидов путем управления составом исходных координационных соединений и является одним из перспективных методов получения сульфидов металлов с заданными структурными и оптическими свойствами [2, 3]. Данный метод позволяет получать пленки сульфидов металлов смешанного состава при атмосферном давлении, создавать сложные гетероструктуры, а также вводить в пленки активные примеси непосредственно в процессе получения.

Исследования ФЛ проводились при комнатной температуре ~300 К на установке, которая позволяет регистрировать спектры люминесценции в диапазоне 400—850 нм. Образцы возбуждали осветителем ОИ-18 с ртутной лампой ДРК-120 ( $\lambda = 365$  нм). Квантовая интенсивность при этом составляет  $10^{13}$ — $10^{14}$  квант·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры ФЛ пленок на основе CdS, легированных Li совместно с хлором, представляют собой широкую полосу люминесценции от 650 нм до 850 нм, которая состоит из трех элементарных составляющих полос с максимумами интенсивности ФЛ, лежащими в интервалах 730—750, 775—805 и 830—850 нм (рис. 1). Подобная полоса ФЛ пленок на основе CdS, легированных Na и K совместно с хлором, со-

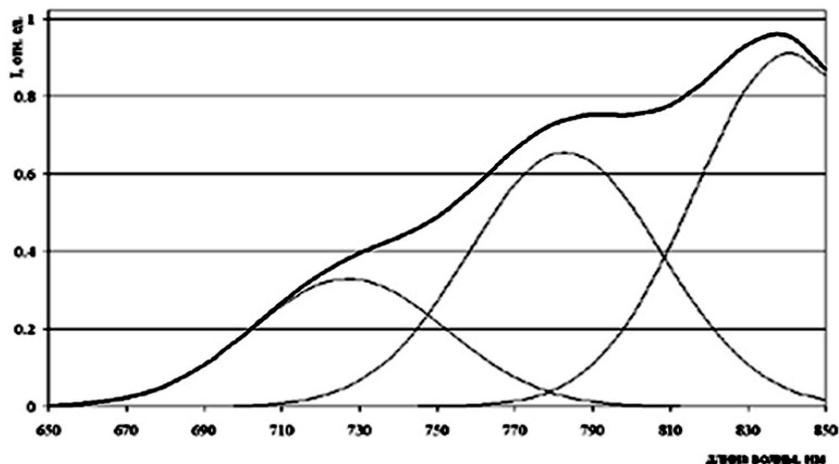


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции пленок CdS, легированных Li совместно с Cl ( $c_{Li} = 1 \cdot 10^{-5}$  ат. %,  $T_{нап} = 450$  °C)

стоит из аналогичных элементарных составляющих, которые были обозначены следующим образом: В — вакансионная, Г — галогенная, К — кислородная соответственно [4]. В табл. 1 и 2 приведено влияние условий синтеза пленок на характеристики элементарных составляющих полосы ФЛ пленок CdS, легированных Li совместно с Cl. Обозначения в табл. имеют следующий смысл:  $\lambda_{max}$  — положение максимума элементарной полосы, А — отношение интенсивности элементарной полосы к интенсивности максимума интегральной полосы данного спектра.

Из приведенных в таблицах данных следует, что

- 1) положение максимумов интенсивности элементарных составляющих полосы ФЛ при изменении условий синтеза исследуемых пленок изменяется не значительно;
- 2) при увеличении температуры напыления пленок для данной концентрации максимумы интенсивности элементарных полос люминесценции немного смещаются в основном в коротковолновую сторону;
- 3) положение максимумов интенсивности элементарных полос люминесценции исследу-

Таблица 1

Характеристики элементарных составляющих полосы ФЛ пленок CdS, легированных Li совместно с Cl при  $T_{нап} = 450$  °C

Концентрация примеси $c_{Li}$ , ат. %	$\lambda_{max}$ , нм/А		
	В	Г	К
$1 \cdot 10^{-5}$	727 / 0,33	783 / 0,65	841 / 0,91
$5 \cdot 10^{-5}$	740 / 0,3	794 / 0,51	847 / 0,87
$1 \cdot 10^{-4}$	739 / 0,44	791 / 0,69	843 / 0,97
$5 \cdot 10^{-4}$	749 / 0,4	780 / 0,59	848 / 0,94
$1 \cdot 10^{-3}$	740 / 0,29	797 / 0,57	850 / 0,91

Таблица 2

Характеристики элементарных составляющих полосы ФЛ пленок CdS, легированных Li совместно с Cl при  $T_{нап} = 500$  °C

Концентрация примеси $c_{Li}$ , ат. %	$\lambda_{max}$ , нм/А		
	В	Г	К
$1 \cdot 10^{-5}$	733 / 0,32	786 / 0,52	845 / 0,94
$5 \cdot 10^{-5}$	731 / 0,28	785 / 0,55	841 / 0,9
$1 \cdot 10^{-4}$	736 / 0,47	790 / 0,69	843 / 1
$5 \cdot 10^{-4}$	741 / 0,41	794 / 0,68	845 / 0,97
$1 \cdot 10^{-3}$	725 / 0,34	774 / 0,63	829 / 0,94

емых пленок от концентрации примеси явно выраженным образом не зависит.

Интегральная интенсивность полосы ФЛ пленок увеличивается с ростом температуры напыления от 350 °С до 450 °С. Дальнейшее увеличение температуры напыления приводит к уменьшению интенсивности люминесценции (рис. 2).

Интенсивность полосы ФЛ исследуемых пленок, полученных при высоких температурах напыления ( $T_{\text{нап.}} = 450, 500$  °С), с ростом концентрации примеси от  $c_{\text{Li}} = 10^{-5}$  ат. % до  $c_{\text{Li}} = 10^{-3}$  ат. % изменяется менее чем на 50 %. При этом для пленок, полученных при  $T_{\text{нап.}} = 500$  °С, наблюдается увеличение интенсивности люминесценции, а для пленок, полученных при  $T_{\text{нап.}} = 450$  °С, — уменьшение. Для пленок, полученных при

$T_{\text{нап.}} = 350$  °С и 400 °С интенсивность фотолюминесценции от концентрации примеси явным образом не зависит (рис. 3).

Таким образом, на интенсивность люминесценции исследуемых пленок наиболее заметное влияние оказывает температура напыления. Максимальной интенсивностью ФЛ обладают пленки, полученные при  $T_{\text{нап.}} = 450$  °С с минимальной концентрацией примеси ( $c_{\text{Li}} = 10^{-5}$  ат. %).

В работе [1] показано, что вакансионная (В), галогенная (Г) и кислородная (К) полосы в пленках CdS, легированных Na или K совместно с хлором, обусловлены наличием дефектов трех типов:  $[V_{\text{Cd}}^{2-}V_{\text{S}}^{2+}]^0$ ,  $[V_{\text{Cd}}^{2-}Cl_{\text{S}}^+]^-$  и  $[V_{\text{Cd}}^{2-}O_{\text{S}}^{2+}]^0$  соответственно. Так как в случае пленок CdS, легированных Li совместно с хлором, элементарные полосы ФЛ расположены в аналогичных

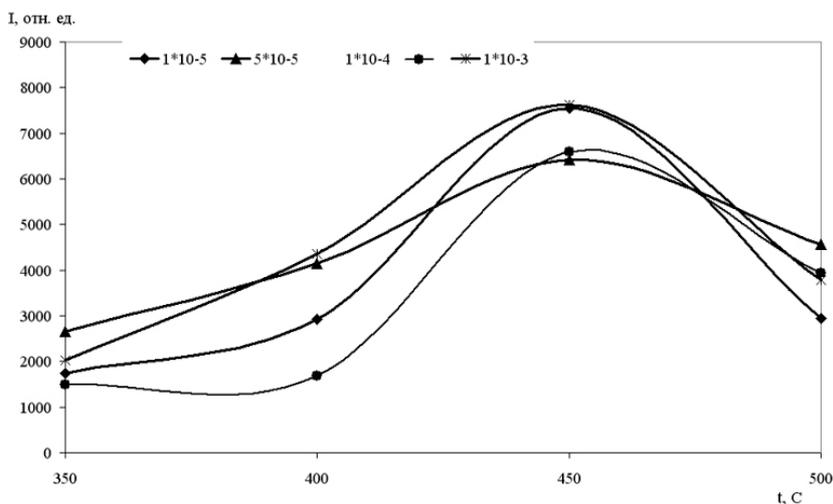


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции пленок на основе CdS от температуры напыления для разных концентраций лития

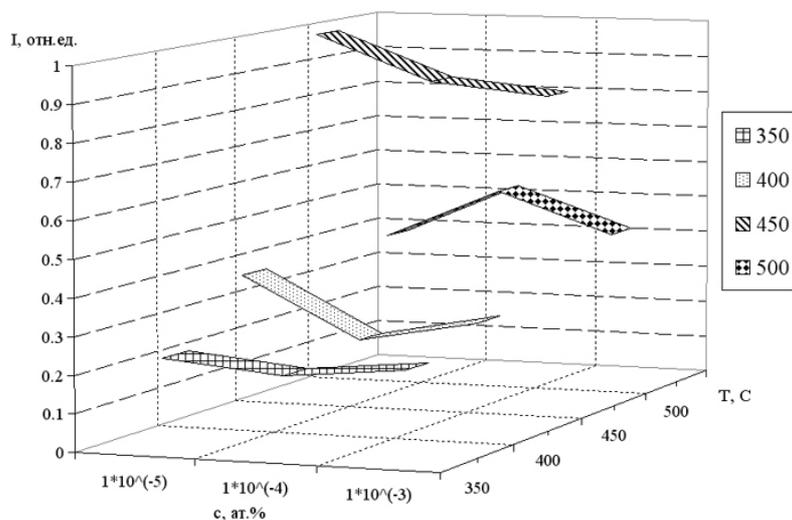


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции пленок CdS, легированных Li совместно с Cl, от температуры напыления и концентрации лития

диапазонах длин волн, то, по-видимому, они также обусловлены указанными дефектами.

Известно, что важнейшие свойства неорганических полупроводников определяются их дефектной структурой и зависят от способа получения. При изучении люминесцентных, электрических и фотоэлектрических явлений особый интерес представляют точечные собственные и примесные дефекты.

Процесс превращения ТКС, выделяющегося в виде твердой фазы на нагретой подложке, в сульфид кадмия обусловлен термодеструкцией. При этом первая координационная сфера металла в решетке сульфида «наследуется» от ближайшего окружения атома металла в координационном соединении. В нашем случае при использовании координационного соединения  $[\text{Cd}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$  имеются искаженные тетраэдрические фрагменты  $\text{CdS}_2\text{Cl}_2$ , повторяющие координацию катионообразователя и играющие основную роль в построении решетки сульфида [2].

Проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что исследуемые пленки кристаллизуются в вюрцитной модификации.

Получаемые слои пиролитических пленок на основе CdS имеют выраженную поликристаллическую структуру, что и обуславливает неоднородность исследуемых пленок. Кроме того, неоднородными по составу могут быть сами зерна в силу изменяющихся в процессе их роста тепловых условий. Самая высокая температура на подложке существует при образовании зародыша и может заметно понижаться в процессе формирования кристаллита. Следствием этого будет неравномерное распределение атомов галогена в объеме зерен, когда практически вся примесь будет сосредоточена на периферии. Кроме того, слои сульфида кадмия, полученные при сравнительно низких температурах, неоднородны из-за включения ряда продуктов разложения комплексов в структуру CdS.

Однако увеличение температуры получения приводит к формированию более совершенных кристаллических пленок.

По мере увеличения температуры получения пленки содержание галогена в осаждаемых слоях уменьшается. Это связано с удалением галогена в виде летучих продуктов термолиза  $[\text{Cd}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$ . С уменьшением содержания галогена оптическая ширина запрещенной зоны приближается к значению 2,4 эВ, характерному

для нелегированного вюрцитного CdS (для пиролитических пленок, получаемых из ТКС  $[\text{Cd}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$ ,  $E_g = 2,37$  эВ). «Выравнивание» края связано как с улучшением морфологической структуры пленок, так и с совершенствованием кристаллической структуры отдельных зерен по мере удаления примеси. При этом по мере увеличения температуры получения до некоторого предела улетучивание хлора сопровождается увеличением количества вакансий серы, которые затем начинают заполняться кислородом воздуха с образованием комплексов  $[\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}\text{O}_\text{S}^{2+}]^0$ , ответственных за К-полосу (830—850 нм).

Так усовершенствование структуры пленки по мере роста температуры приводит к увеличению интенсивности фотолюминесценции до некоторого предела, а затем наблюдается спад.

Смещение элементарных полос люминесценции по мере увеличения температуры напыления в коротковолновую сторону можно связать с приближением ширины запрещенной зоны исследуемых пленок к значению ширины запрещенной зоны нелегированного сульфида кадмия по мере уменьшения содержания хлора. Действительно, для высокотемпературных пленок В-полоса имеет максимум интенсивности люминесценции для длины волны ( $\lambda = 730$  нм), так же как и для чистого CdS [4, 5].

Изменение концентрации LiCl в распыляемом растворе не оказывает заметного влияния на люминесцентные свойства низкотемпературных исследуемых пленок. Пленки, полученные при низкой температуре  $T_{\text{нап}} = 350$  и  $400$  °С, отличаются неоднородностью структуры, вследствие чего такие пленки обладают малой интенсивностью ФЛ и являются более стабильными к изменениям препаративных условий. Пленки, полученные при  $T_{\text{нап}} = 450$  °С, имеют более совершенную структуру и заметно большую интенсивность ФЛ, однако увеличение концентрации примеси приводит к уменьшению интенсивности ФЛ, что может быть обусловлено гасящим эффектом большого количества дефектов. В случае пленок, полученных при  $T_{\text{нап}} = 500$  °С, кривая зависимости интенсивности ФЛ от концентрации примеси имеет максимум при  $c = 10^{-4}$  ат. %. Это объясняется тем, что при данной температуре напыления пленки получают с наиболее совершенной структурой, и недостаточная дефектность проявляется в уменьшение интенсивности ФЛ этих пленок

по сравнению с пленками, полученными при  $T_{\text{нап}} = 450$  °С. При увеличении концентрации примеси до  $c = 10^{-4}$  ат. % дефектность пленки увеличивается и наблюдается увеличение интенсивности ФЛ. Однако дальнейшее увеличение концентрации примеси приводит опять к тушению ФЛ за счет избытка дефектов.

Следует отметить, что сам факт легирования литием исследуемых пленок приводит к увеличению интенсивности ФЛ в области спектра 650 нм и далее в ближнюю ИК область по сравнению с «чистыми» пленками CdS в несколько раз (рис. 4). Аналогичный эффект наблюдался при легировании пиролитических пленок на основе CdS натрием и калием совместно с хлором [1]. При этом чем легче атом легирующего щелочного металла, тем больше интенсивность ФЛ исследуемых легированных пленок CdS ( $I_{\text{CdS+LiCl}} > I_{\text{CdS+NaCl}} > I_{\text{CdS+KCl}} > I_{\text{CdS}}$ ). Причем отношения интенсивностей составляющих полосы ФЛ легированных пленок  $I_{\text{CdS+LiCl}} : I_{\text{CdS}}$ ,  $I_{\text{CdS+NaCl}} : I_{\text{CdS}}$ ,  $I_{\text{CdS+KCl}} : I_{\text{CdS}}$  меньше для длинноволновых пиков, т. е. влияние примеси на более длинноволновые максимумы меньше, чем на более коротковолновые. Наблюдается, что все полосы смещаются в длинноволновую сторону для пленок, легированных более крупными атомами ( $\lambda_{\text{CdS}} < \lambda_{\text{CdS+LiCl}} < \lambda_{\text{CdS+NaCl}} < \lambda_{\text{CdS+KCl}}$ ). Так как три элементарные полосы фотолюминесценции обусловлены наличием дефектов  $[V_{\text{Cd}}^{2-} V_{\text{S}}^{2+}]^0$ ,  $[V_{\text{Cd}}^{2-} \text{Cl}_{\text{S}}^+]^-$  и  $[V_{\text{Cd}}^{2-} \text{O}_{\text{S}}^{2+}]^0$ , то, по-видимому, влияние легирующих металлов на положение и интенсивность полос косвенное через взаимодействие с центрами безызлучательной рекомбинации.

Можно предположить, что причиной увеличения интенсивности ФЛ исследуемых легированных пленок по сравнению с «чистыми» пленками CdS является блокировка каналов конкурирующей рекомбинации, которыми могут быть, например, центры типа  $V_{\text{Cd}}$ , за счет того, что при синтезе пленок ионы металлов могут занимать вакантные места в решетке, в том числе и на поверхности, снижая тем самым количество центров конкурирующей рекомбинации, что и приводит к увеличению интенсивности люминесценции кристаллофосфора CdS.

С другой стороны, этот эффект частично может быть связан с увеличением концентрации носителей заряда в зоне проводимости при легировании пленок щелочными металлами. Одним из типов дефектов, образующихся при легировании соединений  $A^{IV}B^{VI}$  элементами I группы, являются междоузельные атомы [6]. Внедрение атомов щелочных металлов в междоузлия кристаллической решетки CdS приводит к формированию неглубоких донорных центров, значительная часть которых ионизирована при комнатной температуре. Ионизация междоузельных донорных центров увеличивает концентрацию носителей заряда в зоне проводимости, вследствие чего увеличивается интенсивность ФЛ, поскольку известно, что

$$I_{\text{люм}} = \beta Nn,$$

где  $\beta$  — вероятность рекомбинации электрона с дыркой,  $n$  — концентрация ионизованных центров,  $N$  — концентрация свободных носителей.

Исходя из размерного фактора, можно оценить возможность образования дефектов  $\text{Li}_i$ ,  $\text{Na}_i$

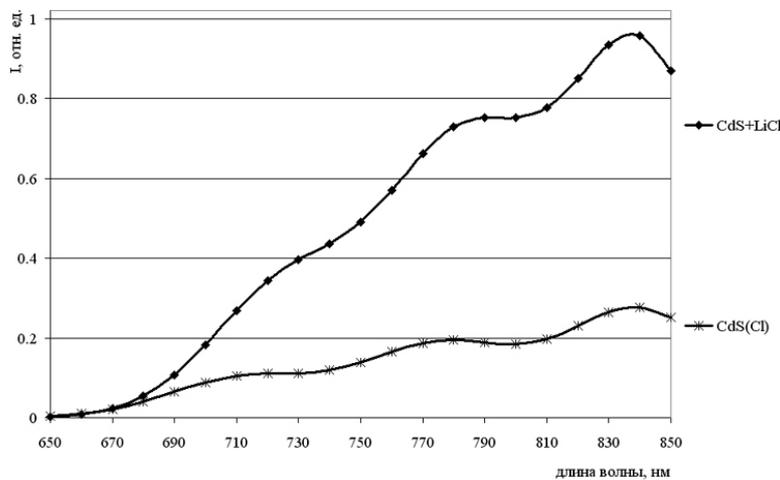


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции пленок на основе CdS, нелегированных и легированных литием совместно с Cl ( $c_{\text{Li}} = 1 \cdot 10^{-5}$  ат. %,  $T_{\text{нап}} = 450$  °С)

и К. Ранее [4] было показано, что радиусы атомов натрия (0,186 нм) и калия (0,231 нм) позволяют внедрение атомов в междоузлия (междоузельное расстояние 0,492 нм). Поскольку  $r_{Li} = 0,156 \text{ нм} < r_{Na} < r_K$ , то соотношение вероятностей образования «блокирующих» центров имеет вид

$$\sigma_{Li} > \sigma_{Na} > \sigma_K.$$

Следует отметить, что пиролитические пленки на основе CdS, легированные Li совместно с хлором, также как ранее исследованные пленки, легированные Na и K совместно с хлором, являются устойчивыми к воздействию мощного УФ света.

Известно, что монокристаллы CdS окрашиваются (темнеют) под действием УФ света. При этом одновременно наблюдается значительное возрастание их поверхностной электропроводности. Световое излучение переводит электроны из валентной зоны в зону проводимости, и в результате этого происходит восстановление сульфидов с образованием металлического слоя и свободной серы, что доказано рентгеноструктурным анализом. Этот процесс на свету необратим [7]. Такое поведение связано с миграцией адсорбированных атомов Cd по поверхности при поочередном захвате неравновесных электронов и дырок. В случае CdS легированным металлами Li, Na или K, атомы примесных металлов согласно электрохимическому ряду напряжений металлов, вытесняя атомы Cd, адсорбируются на поверхность. Однако мигрировать по поверхности атомы щелочных металлов, как атомы Cd, не могут, так как они обладают меньшей электроотрицательностью.  $\Delta O_{Li} = 1,0$ ,  $\Delta O_{Na} = 0,9$ ,  $\Delta O_K = 0,8$ , а  $\Delta O_{Cd} = 1,7$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фотолюминесценция пиролитических пленок на основе CdS, легированных литием совместно с хлором, обусловлена рекомбинацией электронов на центрах свечения  $[V_{Cd}^{2-}V_S^{2+}]^0$ ,  $[V_{Cd}^{2-}Cl_S^+]^-$  и  $[V_{Cd}^{2-}O_S^{2+}]^0$ . Изменение препаративных условий, главным образом температуры напыления, приводит к преобразованию дефектов с изменением количества центров свечения, ответственных за В-, Г-, К-полосы. По мере

увеличения температуры получения до некоторого предела происходит улетучивание хлора, сопровождаемое увеличением количества вакансий серы, которые затем начинают заполняться кислородом воздуха с образованием комплексов  $[V_{Cd}^{2-}O_S^{2+}]^0$ . Легирование пиролитических пленок на основе CdS литием приводит к увеличению интенсивности люминесценции в области от 650 нм до 850 нм. При введении примеси лития, с одной стороны, уменьшается концентрация центров безызлучательной рекомбинации, а с другой, увеличивается концентрация свободных электронов. Кроме того, исследуемые пленки устойчивы к воздействию мощного УФ света.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Майорова Т.Л. Люминесцентные и фотоэлектрические свойства пленок CdS, легированных K и Na / Т. Л. Майорова, В. Г. Ключев, А. В. Наумов, В. Н. Семенов // Журнал прикладной спектроскопии. — 2005. — Т. 72, № 4. — С. 509—513.
2. Наумов А.В. Формирование пленок сульфида кадмия и меди термической деструкцией тиомочевин в координационных соединениях: дис. канд. хим. наук: 02.00.01: защищена 11.10.2001; утв. 14.12.2001 / А. В. Наумов. — Воронеж, 2001. — 154 с.
3. Chamberlin R.R. Chemical spray deposition process for inorganic films / R. R. Chamberlin, J. S. Skarman // J. Electrochem. Soc. — 1966. — Vol. 113, № 1. — P. 86—89.
4. Ермолович И.Б. Люминесценция CdS — монокристаллов, легированных различными донорами и акцепторами / И. Б. Ермолович, Г. И. Матвиевская, Г. С. Пекарь, М. К. Шейнкман // Проблемы физики соединений  $A^{II}B^{VI}$ . — Вильнюс, 1972. — С. 76—80.
5. Семенов В.Н. Спектрально-люминесцентные свойства пленок, полученных распылением растворов тиомочевинных комплексов кадмия на нагретую подложку / В. Н. Семенов [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. — 1993. — № 1—2. — С. 114—119.
6. Физика соединений  $A^{II}B^{VI}$  / под ред. А. Н. Георгиани, М.К. Шейнкман. — М.: Наука, 1986. — 320 с.
7. Корсунская Н.Е. Образование новых локальных центров в монокристаллах CdS, вызванное присутствием свободных электронов и дырок / Н. Е. Корсунская, И. В. Маркевич, М. К. Шейнкман // ФТТ. — 1981. — Т. 10, № 3. — С. 522—528.