

К 100-ЛЕТИЮ УРАЛЬСКОГО
ФЕДЕРАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА

УДК 661.848;539.232

МОРФОЛОГИЯ, СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК CdSe, ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ

© 2020 г. Л. Н. Маскаева^{a,b,*}, В. Ф. Марков^{a,b}, О. А. Липина^c, А. В. Поздин^a, И. А. Анохина^{a,d}

^a Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

^b Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург, Россия

^c Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург, Россия

^d Российская академия наук, Уральское отделение, Институт высокотемпературной электрохимии,
Екатеринбург, Россия

*e-mail: mln@ural.ru

Поступила в редакцию 03.03.2020 г.

После доработки 25.03.2020 г.

Принята к публикации 14.04.2020 г.

Гидрохимическим осаждением селеносульфатом натрия в присутствии добавки 5×10^{-4} – 10^{-3} моль/л хлорида меди(II) синтезированы нанокристаллические пленки CdSe на подложке из матированного стекла. Установлено, что введение хлорида меди(II) в реакционную смесь приводит к ускорению образования твердой фазы CdSe и уменьшению толщины слоя селенида кадмия от 240 до 130–160 нм. Выявлено, что легирование медью не влияет на кубическую $B3$ структуру (пр. гр. $F\bar{4}3m$) пленки CdSe, но при 10^{-3} моль/л хлорида меди(II) в реакторе приводит к уменьшению периода кристаллической решетки от 0.59967 до 0.59899 нм, связанному с образованием пересыщенного твердого раствора замещения $Cu_xCd_{1-x}Se$ ($x = 0.03$). Ширина запрещенной зоны пленки CdSe, рассчитанная по светопопусканию и диффузному отражению, составляет 1.8 эВ. Включение в пленку меди приводит к уменьшению E_g до 1.6 эВ. Показано, что легирование медью приводит к возникновению люминесценции в ближнем ИК-диапазоне спектра (680–780 нм) и к изменению n -типа проводимости на p -тип.

Ключевые слова: химическое осаждение, кинетика, селенид кадмия, легирование, хлорид меди (II), ширина запрещенной зоны, фотолюминесценция

DOI: 10.31857/S0044453720120195

В настоящее время бинарные полупроводниковые соединения группы $A^{II}B^{VI}$ продолжают привлекать внимание исследователей благодаря их широкому применению [1, 2]. Селенид кадмия CdSe, типичный представитель бинарных полупроводников этой группы, представляет интерес как материал для создания фоторезисторов и светодиодов [3–5], оптических усилителей, фотокатализаторов [6], в качестве люминесцентных меток для визуализации структуры биологических объектов и для сверхчувствительного детектирования биохимических реакций [7].

Помимо этих приложений полупроводниковый CdSe n -типа благодаря относительно малой ширине запрещенной зоны (1.74 эВ в структуре сфалерита и 1.80 эВ в структуре вюрцита) оказался одним из наиболее востребованных материалов среди полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$, характеризующихся в сочетании с высоким коэффициентом поглощения оптимальным диапазоном спектральной чувствительности с

точки зрения эффективного использования в преобразователях солнечного излучения [7]. Авторы [8] для улучшения коротковолнового отклика солнечных элементов на основе кестеритных структур $Cu(In, Ga)Se_2$ рекомендуют наносить на них пленку или квантовые точки селенида кадмия, отмечая, что такой прием позволяет повысить эффективность солнечных батарей до 25%, а также их выходную мощность.

Несмотря на то, что как квантовые точки, так и тонкопленочные слои на основе селенида кадмия являются структурами с высокими светопоглощающими характеристиками, они имеют относительно высокое омическое сопротивление и недостаточную эффективность оптического преобразования. Один из приемов управления электрическими и оптическими свойствами CdSe — его легирование путем введения в полупроводник примесных атомов. В частности, для повышения концентрации носителей n - или p -типа селенид кадмия легируют такими допантами как индий In

[9], кобальт Co [10], марганец Mn [11], ртуть Hg [12], европий Eu [13], лантан La [14], магний Mg [15]. Голубой сдвиг в спектрах поглощения был зарегистрирован для квантовых точек CdSe, легированных самарием Sm^{3+} [16].

Легирование нанокристаллического CdSe гермовалентными примесями, в частности, серебром Ag, как отмечают авторы [17], может обеспечить дополнительные носители заряда, которые позволят значительно улучшить фотоэлектрические характеристики материала. Наблюдаемое повышение яркости флуоресценции и немонотонные сдвиги энергии Ферми на нанокристаллах CdSe, допированных Ag, как показано в работе [18], связано, в частности, с переходом материала от *n*- к *p*-типу.

Роль эффективной акцепторной примеси для преобразования CdSe из *n*- в *p*-тип может выполнять также медь [19, 20]. Как отмечено в [20], эффективность фотоэлектрического преобразования пленок CdSe : Cu повысилась с 1.8 до 4.23%. По данным [21], введение меди в CdSe приводит также к возникновению интенсивной люминесценции в ближнем ИК-диапазоне 700–900 нм.

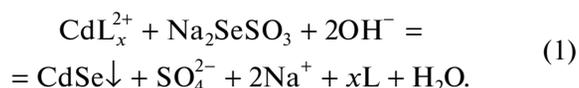
Возможность управления ростом и составом пленок CdSe обеспечивают методы химического осаждения из газовой фазы [22], эпитаксии [3], термического испарения [23]. Однако их использование связано с большими энергетическими затратами и сложностью легирования в процессе получения. Более доступны гидротермальные методы [24], спрей-пиролиз [25], метод ионного наплавления (SILAR) [26], электрохимическое осаждение [27, 28] и химическое осаждение из водных сред [29–33]. Последний из них, отличаясь простотой технологического оформления, позволяет эффективно проводить легирование как квантовых точек, так и нанокристаллических пленок непосредственно в процессе синтеза [34]. Несмотря на ряд публикаций, касающихся легирования квантовых точек CdSe медью [19–21], в научной литературе отсутствуют сведения о результатах примесного легирования этим допантом тонких пленок селенида кадмия, получаемых гидрохимическим осаждением. В настоящее время не существует комплексного подхода, позволяющего вести направленный синтез функциональных пленок селенида кадмия. Ранее [35] нами была проведена термодинамическая оценка условий образования твердой фазы CdSe при гидрохимическом осаждении селеносульфатом натрия. Наряду с термодинамической оценкой влияния компонентов реакционной смеси и pH среды на процесс гидрохимического осаждения селенида кадмия, должного внимания заслуживает и кинетический аспект в его изучении, что позволит получить представление о скорости его протекания во времени. Актуальность настоящей

работы определяется необходимостью установления фундаментальных взаимосвязей в ряду “условия синтеза – состав – структура – свойства” применительно к нанокристаллическому селениду кадмия.

Цель настоящей работы – комплексное исследование кинетических особенностей процесса гидрохимического осаждения CdSe селеносульфатом натрия из растворов с различным содержанием соли меди(II) с установлением влияния легирующей добавки на состав, морфологию, структурные и оптические свойства тонких пленок селенида кадмия, сформированных на диэлектрической подложке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образование твердой фазы селенида кадмия CdSe химическим осаждением из водных растворов хлорида кадмия CdCl_2 , цитрата натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, выполняющего роль лиганда (L), селеносульфата натрия Na_2SeSO_3 , являющегося источником селенид-ионов в щелочной среде (pH 12), создаваемой едким натром NaOH, происходит согласно следующей химической реакции:



Определение содержания кадмия в реакционной смеси при изучении кинетических закономерностей превращения его соли в твердую фазу CdSe в присутствии хлорида меди CuCl_2 , выступающего в качестве легирующей примеси, и в его отсутствие проводили обратным трилонометрическим титрованием при pH 10 с использованием индикатора эриохром черный Т [36].

Необходимо принимать во внимание, что образование твердой фазы CdSe по реакции между селеносульфатом натрия и растворимой солью кадмия в условиях самопроизвольного зарождения происходит не только на поверхности подложки, но и в значительной мере в виде порошкообразного осадка в объеме реакционной смеси. Кинетические исследования зарождения твердой фазы CdSe и гидрохимическое осаждение тонких пленок селенида кадмия проводили из реакционной смеси, включающей 0.05 моль/л CdCl_2 , 0.35 моль/л $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, 0.06 моль/л Na_2SeSO_3 при варьировании концентрации CuCl_2 от 5×10^{-5} до 10^{-3} моль/л.

Осаждение тонких пленок CdSe проводили на предварительно обезжиренные подложки из матированного стекла, имеющие 14 класс чистоты, в герметичных реакторах при температуре 353 К в течение 1 ч (для сравнения до 20 ч) в термостате марки ТС-ТБ-10. Толщину полученных пленок оценивали с помощью интерференционного

микроскопа (микроинтерферометра Линника) МИИ-4М с погрешностью измерения, равной 20%.

Для исследования структурно-морфологических особенностей и элементного состава пленок использовали растровый электронный микроскоп JEOL JSM-5900 LV с приставкой для энергодисперсионного анализа – рентгеновский спектрометр EDS Inca Energy 250, а микроскоп MIRA 3 LMU – для получения электронно-микроскопических изображений при ускоряющем напряжении электронного пучка 10 кВ.

Кристаллическую структуру и фазовый состав пленок исследовали на дифрактометре PANalytical Empyrean с вертикально расположенным гониометром высокого разрешения. Рентгеновские измерения проводили методом Брэгга–Брентано в $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -излучении в интервале углов 2θ от 20° до 100° с шагом $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ и экспозицией 20 с в точке. Определение фазового состава образцов и параметров кристаллической решетки, а также уточнение структуры пленок проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда с помощью программного комплекса FullProf [37].

Спектры светопропускания $T(\lambda)$ и диффузно-отражения $R(\lambda)$ снимали на спектрофотометре UV-3600 (Shimadzu, Япония), оснащенный приставкой ISR-3100 с интегрирующей сферой. Зависимость $T(\lambda)$ измеряли в диапазоне длин волн 200–1750 нм с шагом сканирования 1 нм, в случае $R(\lambda)$ спектры получали в более широком интервале длин волн (200–2600 нм). В качестве источника возбуждения использовали дейтериевую (200–310 нм) и галогеновую (310–2600 нм) лампы, в качестве белого стандарта – сульфат бария (99.9%).

Из полученных данных по светопропусканию был рассчитан коэффициент поглощения $\alpha(\lambda)$ и функция Кубелки–Мунка $F(R_\infty)$ [38]:

$$\alpha(\lambda) = (1/d) \ln(1/T), \quad (2)$$

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s}, \quad (3)$$

где T – светопропускание, d – толщина пленки, R_∞ – диффузное отражение образца относительно стандарта, k – молярный коэффициент поглощения, s – коэффициент рассеяния.

Спектрально-люминесцентные исследования пленок проводили с использованием импульсного флуоресцентного спектрофотометра Saqu Eclipse (Varian). В качестве источника возбуждения для регистрации фотolumинесценции использовали импульсную ксеноновую лампу (мощность 75 кВт, длительность импульса 2 мкс, частота импульсов 80 Гц).

Тип проводимости полупроводниковых слоев CdSe устанавливали методом измерения термо-ЭДС.

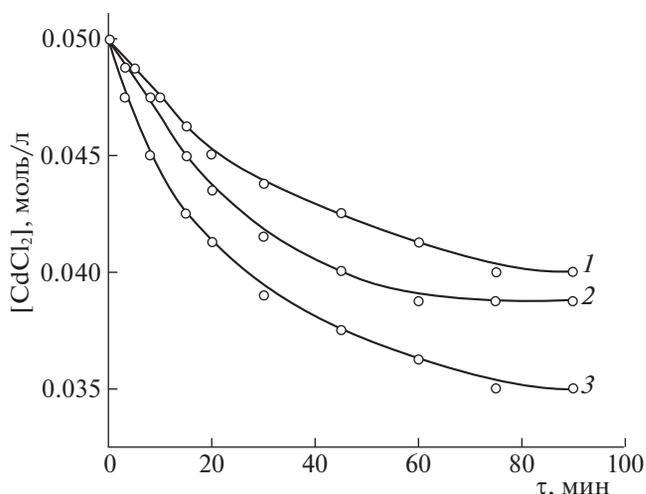


Рис. 1. Кинетические кривые образования твердой фазы селенида CdSe при содержании хлорида меди в реакционной смеси, моль/л: 0 (1), 5×10^{-4} (2), 10^{-3} (3); кроме того, в составе реакционной смеси 0.25 моль/л NH_4OH , 0.06 моль/л Na_2SeSO_3 . Температура процесса 353 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведены кинетические исследования превращения соли кадмия в твердую фазу CdSe без легирования (1) и в присутствии 5×10^{-4} (2) и 10^{-3} моль/л (3) хлорида меди CuCl_2 в реакторе (рис. 1). Как видно из рисунка, процесс осаждения идет практически без индукционного периода, а его скорость определяется содержанием легирующей добавки в составе реакционной ванны. Введение в реакционную смесь 5×10^{-4} моль/л CuCl_2 за первые 30 мин процесса повышает скорость превращения соли кадмия в селенид в ~ 1.4 раза (рис. 1б), а увеличение концентрации хлорида меди до 10^{-3} моль/л сопровождается дальнейшим повышением (в ~ 2.5 раза) скорости превращения хлорида кадмия в CdSe. Об этом свидетельствуют рассчитанные константы скорости превращения CdCl_2 в селенид кадмия (k) по реакции (1). Так, без легирующей добавки $k = 6.3 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, а при введении 5×10^{-4} и 10^{-3} моль/л CuCl_2 значение $k = 8.7 \times 10^{-3}$ и $15.6 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ соответственно.

Таким образом, введение в реакционную смесь легирующей добавки в виде соли меди заметно влияет на скорость процесса осаждения твердой фазы CdSe, обусловленное более интенсивным образованием в системе зародышей на основе селенида меди(II), играющих роль активатора процесса, поскольку произведение растворимости CuSe ($\text{ПР} = 1 \times 10^{-49}$) значительно меньше аналогичного значения для CdSe ($\text{ПР} = 1.6 \times 10^{-36}$) [39]. В результате усиливается перераспределение образующегося CdSe в объеме раствора по сравнению с процессом на подложке.

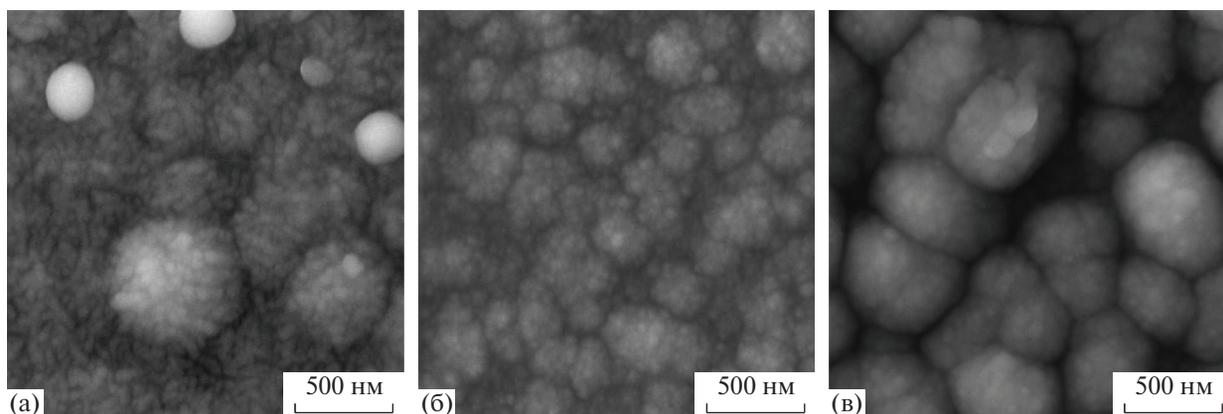


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения пленок CdSe (а), CdSe, синтезированных в течение 1 ч на подложке из матированного стекла из реакционной смеси, содержащей 5×10^{-4} (б) и 10^{-3} моль/л CuCl_2 (в).

Это снижает скорость наращивания полупроводникового слоя. Действительно, наблюдается уменьшение толщины пленки CdSe до ~ 160 нм при введении в реактор 5×10^{-4} моль/л хлорида меди. При максимальной концентрации соли допанта (10^{-3} моль/л) толщина слоя снижается до ~ 130 нм, что почти вдвое меньше толщины пленки селенида кадмия (~ 240 нм), осажденной в отсутствие исследуемой добавки.

Изменение морфологии пленок селенида кадмия при легировании их медью демонстрируют электронно-микроскопические изображения, приведенные на рис. 2. Структурными элементами, формирующими пленку CdSe, служат шарообразные глобулы размером 200–700 нм, состоящие из более мелких частиц ~ 10 –30 нм (рис. 2а). Введение 5×10^{-4} моль/л CuCl_2 в реакционную смесь приводит к уменьшению диаметра глобульных образований до 100–300 нм при сохранении размеров первичных частиц (рис. 2б). Увеличение концентрации хлорида меди в реакционной смеси до 10^{-3} моль/л способствует уплотнению глобул, сформированных из прилегающих друг к другу шарообразных зерен, размер которых превышает в ~ 1.5 раза глобулы, образующие пленку индивидуального CdSe (рис. 2в).

Представляют интерес результаты элементного анализа синтезированных пленок селенида

Таблица 1. Элементный состав: I – пленок CdSe, II и III – пленок CdSe, легированных медью 5×10^{-4} и 10^{-3} моль/л соответственно при получении гидрохимическим осаждением в течение 1 ч

Элемент, ат. %	I	II	III
Cd ± 0.5	49.8	50.1	48.6
Cu ± 0.2	–	–	3.0
Se ± 0.4	50.2	49.9	48.4
(Cd + Cu)/S	0.99	1.00	1.06

кадмия на содержание кадмия, селена, а при легировании и металла-допанта. Для установления элементного состава синтезированных пленок был проведен локальный энергодисперсионный микроанализ (EDX) по всей площади поверхности слоев не менее, чем в 10 точках. По результатам анализа установлено, что индивидуальная пленка CdSe содержит 49.8 ± 0.5 ат. % кадмия и 50.2 ± 0.4 ат. % селена (табл. 1). Отметим, что при отсутствии серы в пределах точности используемого метода анализа обнаружено не было. Что касается примеси металла-допанта при содержании в реакционной смеси 5×10^{-4} моль/л CuCl_2 , то его содержание, по данным проведенного EDX-анализа, находится ниже предела обнаружения, составляющего 0.1%. При увеличении концентрации хлорида меди в реакторе до 10^{-3} моль/л в составе синтезированной пленки обнаружено 3.0 ± 0.2 ат. % меди. Как видно из табл. 1, пленки индивидуального CdSe и селенида кадмия, полученного из реакционной смеси, содержащей минимальную концентрацию соли меди, практически сохраняют катионно-анионную стехиометрию 0.99–1.00. В пленке CdSe, синтезированной при максимальном содержании хлорида меди (10^{-3} моль/л), соотношение между суммарным содержанием металлов (Cd + Cu) и селеном Se составляет ~ 1.06 .

Рентгенограммы тонкопленочных слоев индивидуального CdSe и легированного медью CdSe : Cu ($[\text{CuCl}_2] = 10^{-3}$ моль/л), полученных осаждением в течение 1 ч при 353 К, приведены на рис. 3. Пленка селенида кадмия CdSe имеет кубическую структуру ВЗ (пр. гр. $F\bar{4}3m$) с периодом элементарной ячейки 0.59967 ± 0.00005 нм, что немного меньше справочного значения для объемного кристаллического CdSe (0.6084 нм) [40]. Небольшое отклонение постоянной кристаллической решетки от справочного значения может быть объяснено наличием дефектов в кристаллической структуре свежесаженной пленки CdSe.

Судя по рентгенограмме, легированная медью пленка CdSe представляет твердый раствор замещения (ТРЗ) $\text{Cu}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$, который тоже является кубическим. Об образовании ТРЗ свидетельствует смещение дифракционных отражений (111_{B3}) , (220_{B3}) и (311_{B3}) в область дальних углов 2θ , т.е. наблюдается небольшое уменьшение периода a_{B3} кубической решетки CdSe до 0.59899 ± 0.00005 нм при замещении кадмия медью за счет меньшего ее ионного радиуса. Для обоих пленочных образцов проведена минимизация расчетных рентгенограмм и оценка разности $(I_{\text{exp}} - I_{\text{calc}})$ между экспериментальными и рассчитанными рентгенограммами, подтверждающая точность выполненного полнопрофильного анализа.

Анализ рентгенограммы твердого раствора $\text{Cu}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$, выполненный с использованием программного комплекса FullProf, подтвердил, что наблюдаемое уменьшение периода a_{B3} кубической решетки обусловлено замещением ионов Cd^{2+} (0.103 нм) ионами Cu^{2+} (0.070 нм) [39]. Количественный анализ рентгенограммы позволил также оценить величину x в $\text{Cu}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$, т.е. относительное содержание меди в металлической подрешетке кадмия. Для оценки относительного содержания меди и кадмия было использовано изменение периода решетки твердого раствора $\text{Cu}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$, сохраняющего кубическую структуру $B3$ селенида CdSe. Согласно [41], был принят параметр кристаллической решетки селенида CuSe, равный 0.57728 нм. Полагая, что период кубической решетки $a_{\text{ТРЗ}} \text{Cu}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ при малом замещении кадмия медью подчиняется правилу Vegard, можно оценить относительное содержание CuSe в твердом растворе замещения как $x = (a_{\text{CdSe}} - a_{\text{ТРЗ}})/(a_{\text{CdSe}} - a_{\text{CuSe}}) = (0.59967 - 0.59899)/(0.59967 - 0.57728) = 0.03$, т.е. твердый раствор имеет формульный состав $\text{Cu}_{0.03}\text{Cd}_{0.97}\text{Se}$. Согласно равновесной фазовой диаграмме системы CdSe–CuSe [42], растворимость CuSe в CdSe при 550°C (823 K) составляет менее 1%, т.е. синтезированный нами при 353 K твердый раствор замещения $\text{Cu}_{0.03}\text{Cd}_{0.97}\text{Se}$ свидетельствует о значительном пересыщении кристаллической решетки селенида кадмия по меди.

Методом полнопрофильного анализа Ритвелда экспериментальных рентгенограмм с использованием программы Fullprof было проведено уточнение структурных параметров пленок индивидуального CdSe и твердого раствора замещения $\text{Cu}_{0.03}\text{Cd}_{0.97}\text{Se}$. Дифракционные отражения на рентгенограммах обсуждаемых пленок (рис. 3) уширены из-за малого размера частиц и наличия микродеформаций. Разделение размерного и деформационного вкладов в уширение отражений и оценка среднего размера областей когерентного рассеяния (ОКР), принимаемого в первом приближении как средний размер зерен (D), выпол-

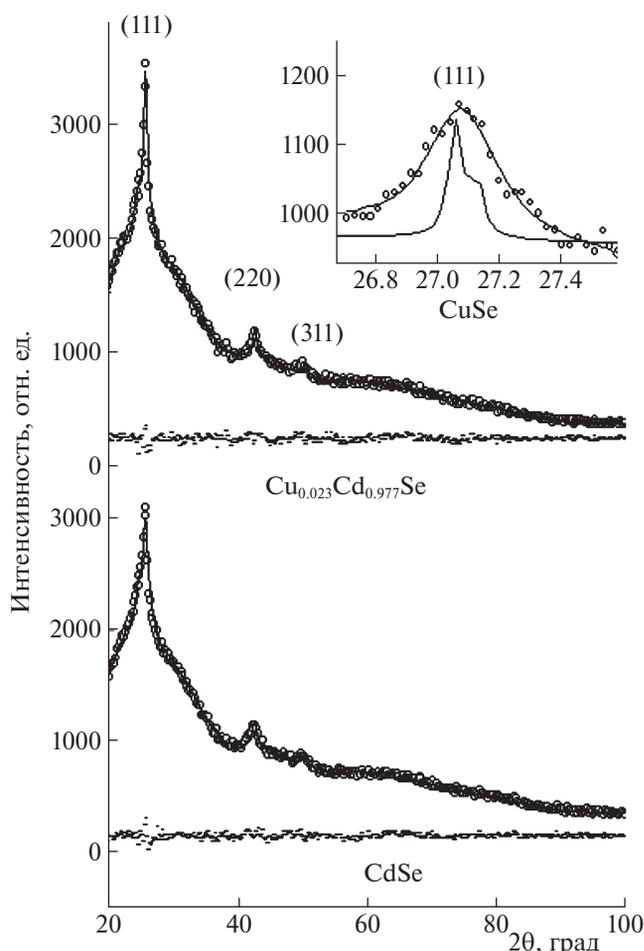


Рис. 3. Экспериментальные (точки) и расчетные (огнивающие линии) рентгенограммы пленок CdSe (нижняя) и твердого раствора замещения $\text{Cu}_{0.023}\text{Cd}_{0.977}\text{Se}$ (верхняя). Для обеих пленок показана минимизация расчетных рентгенограмм и разность $(I_{\text{exp}} - I_{\text{calc}})$ между экспериментальными и рассчитанными рентгенограммами. На вставке приведен рефлекс (111_{B3}) CuSe, внутри – рефлекс с формой эталонного образца.

нены экстраполяционным методом Уильямсона–Холла. Результаты оценки микронапряжений при легировании медью пленки CdSe свидетельствуют об уменьшении микродеформаций $\Delta d/d$ от 61×10^{-4} до 33×10^{-4} , а размер областей когерентного рассеяния ОКР в пленках (размер зерен D) увеличивается от ~ 11 до ~ 14 нм. Результаты оценки среднего размера частиц в нанокристаллических пленках CdSe методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции неплохо согласуются между собой.

Спектры светопропускания $T(\lambda)$ и диффузного отражения $R(\lambda)$ индивидуальной пленки CdSe и пленок CdSe, легированных медью, приведены на рис. 4 а, 4б. Отметим, что для определения ширины запрещенной зоны наиболее информативна та часть оптических спектров, где наблюдается заметное изменение пропускания в зависимости

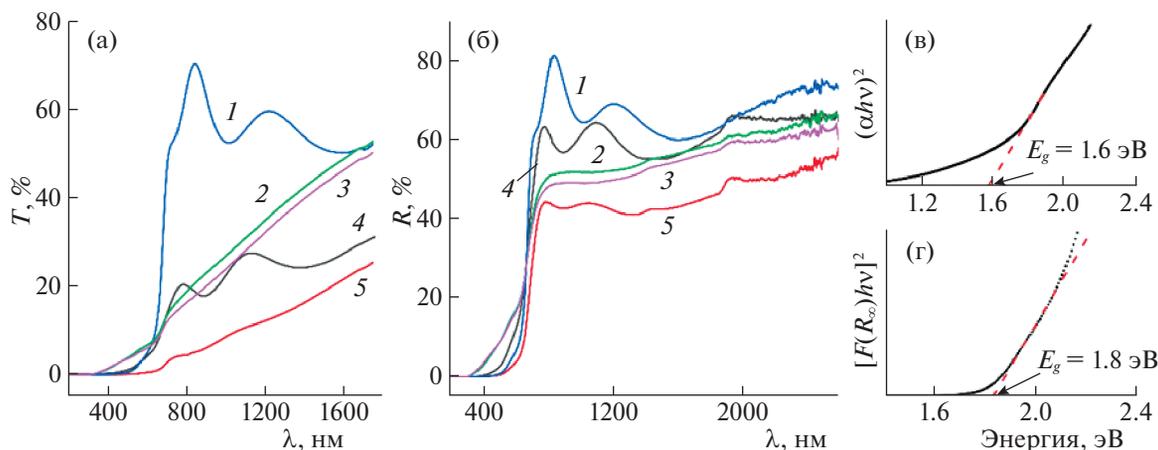


Рис. 4. Спектры светопропускания (а) и диффузного отражения (б) тонких пленок CdSe : Cu [CuCl₂] = 0 (1), 5 × 10⁻⁴ (2, 4), 10⁻³ моль/л (3, 5); τ = 20 (1, 4, 5) и 1ч (2, 3); графическое определение оптической ширины запрещенной зоны E_g пленки твердого раствора замещения Cu_{0,03}Cd_{0,97}Se из данных по светопропусканию (в) и диффузному отражению (г) для случая прямых разрешенных переходов.

от длины волны λ , т.е. участок от 400 до 900 нм (рис. 4) с энергией фотонов от ~ 1.4 до 3.1 эВ. Анализ оптических спектров при $\lambda \leq 400$ нм позволяет исключить ошибки в определении E_g , связанные с краем полосы поглощения стеклянной подложки, расположенным при $\lambda \sim 320$ нм. Как видно из полученных данных, светопропускание пленки CdSe существенно превышает значения $T(\lambda)$ легированных образцов практически во всем изученном интервале длин волн. Рассчитанный для данного состава коэффициент поглощения α варьируется в диапазоне от 2.2×10^4 см⁻¹ (при 848 нм) до 52.2×10^4 см⁻¹ (при 400 нм). Наибольшим поглощением в диапазоне 400–1750 нм обладает пленка CdSe : Cu, синтезированная в течение 20 ч из реакционной смеси, содержащей 10⁻³ моль/л CuCl₂ – $\alpha = (10.5\text{--}91.3) \times 10^4$ см⁻¹.

Обращает на себя внимание влияние продолжительности осаждения на форму спектров в области 720–2600 нм. Для пленок Cu_xCd_{1-x}Se, синтезированных в течение 1 ч при добавке 5 × 10⁻⁴ и 10⁻³ моль/л CuCl₂, происходит монотонное увеличение изучаемых величин $T(\lambda)$ и $R(\lambda)$ по мере продвижения в длинноволновую область спектра. В то же время для слоев, полученных на протяжении 20 ч, в инфракрасной области спектра наблюдается появление дополнительных полос поглощения, характерных для сульфат- и карбонат-ионов, что, возможно, связано с накоплением побочных продуктов в реакторе в результате более полного разложения селеносульфата натрия и поглощения CO₂ из воздуха щелочной реакционной смесью [43].

С использованием полученных данных по светопропусканию и диффузному отражению образцов были построены две функции: $[\alpha hv]^2 = f(hv)$ и $[F(R_\infty)hv]^2 = f(hv)$. Экстраполяция линейного участка полученных кривых на ось абсцисс поз-

волила определить величину запрещенной зоны (E_g) в случае прямых разрешенных переходов как для нелегированных, так и легированных медью пленок CdSe согласно двум уравнениям:

$$[\alpha hv]^2 = C_2(hv - E_g), \quad (4)$$

$$[F(R_\infty)hv]^2 = C_2(hv - E_g). \quad (5)$$

В качестве примера на рис. 4в, 4г приведено графическое определение оптической ширины запрещенной зоны пленки твердого раствора замещения Cu_{0,03}Cd_{0,97}Se. Значения E_g , полученные по данным рис. 4в для пленок, соответствующих кривым 1, 2, 3, 4 и –5 рис. 4а, 4б, равны 1.8, 1.8, 1.6, 1.7 и 1.6 эВ, а по данным рис. 4г – для всех пленок $E_g = 1.8$ эВ. Значения ширины запрещенной зоны нелегированной пленки CdSe, рассчитанные по светопропусканию и диффузному отражению, совпадают и составляют 1.8 эВ, что согласуется с литературными данными [44]. Исходя из результатов обработки функции $[\alpha hv]^2 = f(hv)$, увеличение содержания Cu²⁺ в пленке приводит к постепенному уменьшению E_g до 1.6 эВ. Такое поведение ранее было описано в [20]. К сожалению, подобного уменьшения ширины запрещенной зоны не удалось обнаружить в случае использования данных спектроскопии диффузного отражения: для всех составов определено $E_g = 1.8$ эВ, что, возможно, обусловлено рядом допущений, принятых в теории Кубелки–Мунка [38], одно из них – независимость функции $F(R_\infty)$ от толщины исследуемого образца (уравнение (3) описывает случай бесконечно толстого непрозрачного слоя, что имеет место для мелких порошков практически при толщине слоя в несколько миллиметров).

На рис. 5 приведены спектры фотолюминесценции индивидуального CdSe и легированных медью образцов, снятые при возбуждении УФ-

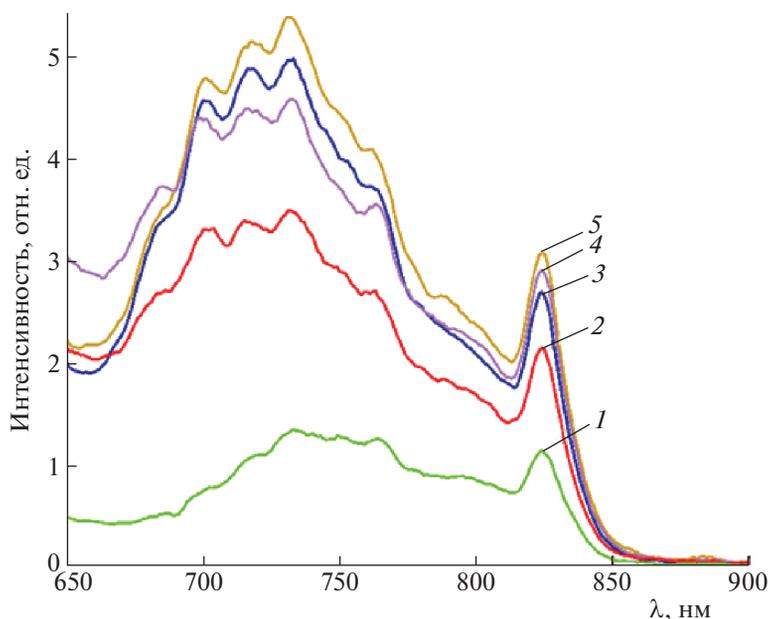


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 278$ нм) пленок CdSe (1) и CdSe : Cu [CuCl₂] = 5×10^{-4} (2, 4), 10^{-3} моль/л (3, 5); $\tau = 20$ (1–3) и 1 ч (4, 5).

излучением ($\lambda_{\text{ex}} = 278$ нм). На всех спектрах присутствует широкая полоса с максимумом при 731 нм (1.7 эВ), обусловленная появлением новых излучательных центров в результате введения в структуру CdSe ионов Cu²⁺ [21]. Из представленных данных видно, что увеличение содержания Cu²⁺ положительно влияет на эмиссионные свойства пленок, в то время как длительность синтеза неблагоприятно влияет на люминесцентные характеристики. Максимум интенсивности фотолюминесценции достигается для пленки твердого раствора замещения Cu_{0.03}Cd_{0.97}Se, полученной гидрохимическим осаждением в течение 1 ч при 353 К из реакционной ванны, содержащей 10^{-3} моль/л CuCl₂.

Определение типа проводимости пленок селенида кадмия осуществляли по знаку термо-ЭДС при создании градиента температур в области зондовых контактов. Показано, что роль эффективной акцепторной примеси для преобразования CdSe из *n*- в *p*-тип выполнила медь, вошедшая в состав пленки в процессе гидрохимического осаждения из реакционной ванны, содержащей помимо основных реагентов хлорид меди(II).

Таким образом, кинетическими исследованиями показано, что с повышением концентрации хлорида меди до 10^{-3} моль/л константа скорости образования твердой фазы CdSe увеличивается с 6.3×10^{-3} до 15.6×10^{-3} мин⁻¹, а толщина тонкопленочного слоя снижается с 240 до 130 нм.

Гидрохимическим осаждением из реакционной ванны, содержащей от 5×10^{-4} до 10^{-3} моль/л легирующей примеси CuCl₂, на подложках из ма-

тированного стекла получены нанокристаллические пленки селенида кадмия кубической структуры B3 (пр. гр. $F\bar{4}3m$).

Рентгеноструктурным анализом установлено замещение кадмия медью в твердом растворе Cu_xCd_{1-x}Se ($x = 0.03$) при максимальном содержании хлорида меди в реакционной ванне, сопровождающееся уменьшением микродеформаций $\Delta d/d$ от 61×10^{-4} до 33×10^{-4} и увеличением размера зерен от ~ 11 до ~ 14 нм.

Значения ширины запрещенной зоны индивидуальной пленки CdSe, рассчитанные по светопропусканию и диффузному отражению, совпадают (1.8 эВ), что согласуется с литературными данными. Увеличение содержания меди в пленке приводит к постепенному уменьшению E_g до 1.6 эВ. Легирование образцов тонкопленочного CdSe медью способствует переходу *n*- в *p*-тип, а также появлению примесной полосы фотолюминесценции в области 650–850 нм, интенсивность которой уменьшается по мере снижения концентрации допанта и увеличения продолжительности гидрохимического осаждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы 211 Правительства Российской Федерации № 02.A03.21.0006. Оптические исследования выполнены в рамках плановых заданий НИР ИХТТ УрО РАН (тема № АААА-А19-119031890025-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Safari M., Izadi Z., Jalilian J. et al. // J. Phys. Lett. A. 2017. V. 381. P. 663.
<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2016.11.040>

2. *Gosavi S.R., Deshpande N.G., Gudage Y.G. et al. // J. Alloys and Compd.* 2008. V. 448. P. 344. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.03.068>
3. *Антипов В.В., Кукушкин С.А., Осипов А.В. и др. // ФТТ.* 2018. Т. 60. С. 400. <https://doi.org/10.21883/FTT.2018.03.45552.275>
4. *Li F., Li W.-N., Fu S.-Y. et al. // J. Alloys and Compd.* 2015. V. 647. P. 837. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.232>
5. *Dai X., Zhang Z., Jin Y. et al. // Nature.* 2014. Vol. 515. P. 96. <https://doi.org/10.1038/nature13829>
6. *Kubacka A., Fernández-García M., Colón G. // Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 1555. <https://doi.org/10.1021/cr100454n>
7. *Zhou J., Liu Y., Tang J. et al. // Mater. Today.* 2017. V. 20. P. 360. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.02.006>
8. *Li C., Wang F., Chen Y. et al. // Mater. Sci. Semicond. Process.* 2018. V. 83. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.04.022>
9. *Zhuge F., Li X., Gao X. et al. // Mater. Lett.* 2009. V. 63. P. 652. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.12.010>
10. *Fan S.-Q., Cao R.-J., Xi Y.-X. et al. // Optoelectronics and Advanced Mater. – Rapid Commun.* 2009. V. 3. P. 1027.
11. *Fang B., Kim M., Fan S.Q. et al. // J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. № 24. P. 8742. <https://doi.org/10.1039/C1JM10113G>
12. *Raut V.S., Lokhande C.D., Killedar V.V. // Int. J. Eng.* 2017. V. 10. P. 2017. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5902-6>
13. *Giménez S., Mora-Seró I., Macor L. et al. // Nanotechnology.* 2009. V. 20. № 29. Article 295204. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/29/295204>
14. *Gratzel M. // Nature.* 2001. V. 414. № 6861. P. 33–344. <https://doi.org/10.1038/35104607>
15. *Gratzel M. // J. Photochem. and Photobiol. C.* 2003. V. 4. № 2. P. 145. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(03\)00026-1](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(03)00026-1)
16. *Jaggi N., Rathee N. // Proc. Mater. Today.* 2019. V. 16. P. 201. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.05.246>
17. *Zhao F.A., Xiao H.Y., Bai X.M. et al. // Phys. Chem.* 2019. V. 21. Iss. 29. P. 16108. <https://doi.org/10.1039/C9CP02433F>
18. *Sahu A., Kang M.S., Komp A. et al. // Nano Lett.* 2012. V. 12. P. 2587. <https://doi.org/10.1021/nl300880g>
19. *Fahrenbruch A.L., Bube R.H. Fundamentals of Solar Cells.* N.Y.–L.: Academic Press, 1983. 580 p.
20. *Phuc D.H., Tung H.T. // J. Appl. Phys. A.* 2018. V. 124. № 11. P. 731. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2150-z>
21. *Целиков Г.И., Дорофеев С.Г., Тананаев П.Н. и др. // ФТП.* 2011. Т. 45. № 9. С. 1219. <https://doi.org/10.1134/S1063782611090223>
22. *Lu T., Dong S., Zhang C. et al. // Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 332. P. 75. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.11.005>
23. *Talele N.T., Kale M.S., Bhavsar D.S. // IOSR J. Appl. Chem.* 2016. V. 9. № 7. P. 62.
24. *Li J., Nia Y., Liua J. et al. // J. Phys. Chem. Solid.* 2009. V. 70. P. 1285. <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2009.07.014>
25. *Logu T., Sankarasubramanian K., Soundarrajan P. et al. // Electron. Mater. Lett.* 2015. V. 11. Iss. 2. P. 206–211. <https://doi.org/10.1007/s13391-014-3335-z>
26. *Chaudhari K.B., Narayani G.M., Deshpande N.G. et al. // J. Sci. Adv. Mater. Devices.* 2016. V. 1. P. 776. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2016.11.001>
27. *Bayramoglu H., Peksoz A. // Mater. Sci. Semicond. Process.* 2019. V. 60. P. 13. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.09.021>
28. *Choudhary R., Chauhan R.P. // J. Mater. Sci. – Mater. Electron.* 2018. V. 29. P. 12595. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9376-6>
29. *Friedman O., Moschovitz O., Golan Y. // Cryst. Eng. Comm.* 2018. Iss. 38. № 20. P. 5735. <https://doi.org/10.1039/C8CE01163J>
30. *Zhang L., Sousa E., Mondragon I. et al. // Proc. of the SPIE.* 2018. V. 10543. P. 1054310.
31. *Ktifa S., Laatar F., Hassen M. et al. // J. Sol. – Gel. Sci. Technol.* 2018. V. 85. P. 340. <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4550-5>
32. *Pathak K.K., Pateria M.A., Dashmukh K. et al. // Mater. Sci. – Poland.* 2019. V. 37. P. 33. <https://doi.org/10.2478/msp-2019-0006>
33. *Yu Z.Z., Yan J.L., Aixiang W. // Mater. Sci. Semicond. Process.* 2013. V. 16. Iss. 6. P. 1592. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.04.027>
34. *Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 218 с.*
35. *Поздин А.В., Смирнова Д.Д., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Русинов Г.Л. Бултеровские сообщения.* 2019. Т. 59. № 9. С. 29.
36. *Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.*
37. *Rietveld H.M. // J. Appl. Crystallogr.* 1969. V. 2. № 2. P. 65.
38. *Kubelka P., Munk-Aussig F.Z. // Tech. Physik.* 1931. № 12. P. 593.
39. *Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.*
40. *Hamilton P.H. // Semocond. Prod. and Sol. State Technol.* 1964. V. 7. № 6. P. 15.
41. *Казинец М.М. // Кристаллография.* 1969. Т. 14. № 4. С. 704.
42. *Томашик В.Н., Грыцив В.И. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений A^{II}B^{VI}. Киев: Наукова думка, 1982. 168 с.*
43. *Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 535 с.*
44. *Yadav A.A., Barote M., Masumdar E. Materials Chemistry and Physics.* 2010. V. 121. Iss. 1–2. P. 53. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.12.039>