

СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК (CdS–ZnS): Cu, Ag, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА АЭРОЗОЛЯ

© 2020 г. Т. В. Самофалова¹, А. В. Наумов¹, В. Н. Семенов¹,
Е. Ю. Проскурина¹, Е. Н. Мальгина^{2, *}

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394006 Россия

²Ресурсный центр “Термогравиметрические и калориметрические методы исследования”
Научного парка, Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетский пр., 26, Петергоф, 198504 Россия

*e-mail: ekaterina.malygina2013@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.07.2020 г.

После доработки 30.07.2020 г.

Принята к публикации 06.08.2020 г.

Представлены результаты исследования пленок системы CdS–ZnS, полученных методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений $[\text{Cd}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Br}_2]$ и $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Br}_2]$ при температуре 400°C и легированных примесями меди и серебра с концентрацией 10^{-7} – 10^{-2} ат. %. Методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной и атомной силовой микроскопии изучена кристаллическая структура, фазовый состав и морфология поверхности синтезированных пленок. Установлено, что в данных условиях формируются твердые растворы $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ вюрцитной структуры. В диапазоне концентраций активатора 10^{-7} – 10^{-5} ат. % более интенсивно люминесцируют слои $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}:\text{Cu}$. Для легированных ионами меди пленок наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается при концентрации 10^{-6} ат. %, а при введении примеси ионов серебра – 10^{-4} ат. %.

Ключевые слова: тиомочевинные координационные соединения, пиролиз аэрозоля, сульфиды кадмия-цинка, фотолюминесценция, фотопроводимость

DOI: 10.31857/S0132665120060190

ВВЕДЕНИЕ

Тонкопленочные твердые растворы на основе сульфидов кадмия и цинка являются материалами, которые успешно применяются при изготовлении различных оптоэлектронных, фотоэлектрических, регистрационных и других устройств [1–3]. Получение пленок системы CdS–ZnS с управляемыми оптическими и люминесцентными свойствами является актуальной задачей. Одной из возможностей для варьирования свойств сульфидных пленок выступает их легирование гетеровалентными примесями, создающими примесную проводимость и являющимися центрами люминесценции. Такими примесями по отношению к соединениям $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ служат, в частности, металлы Ib (11) группы периодической системы. Введение активных примесей значительно расширяет диапазон практического применения этих материалов [4].

Одним из методов, который позволяет осаждать поликристаллические пленки сульфидов металлов, активируя их различными примесями в процессе получения, является метод пиролиза аэрозоля (ПА) растворов тиокарбамидных координационных соединений (ТКС) [5]. При невысокой температуре процесса, состоящего в термиче-

ской деструкции координационных соединений ионов металлов (например, Cd^{2+} , Zn^{2+}), возможно образование твердых растворов и (или) гетерогенных смесей сульфидов. Значительное технологическое преимущество метода обеспечивает то, что активирующие примеси могут быть введены непосредственно в распыляемый раствор, где они образуют комплексы с тиомочевинной (катионные примеси, например, Cu^+ , Ag^+), либо выступают в этих комплексах ацидологандами (анионные примеси, например, Cl^- , Br^-) [6].

Ранее [5] были исследованы люминесцентные свойства пленок CdS, легированных медью, осажденных из растворов тиомочевинных координационных соединений (ТКС) $[Cd(thio)_2Cl_2]$ (thio – тиокарбамид, N_2H_4CS) при температуре $400^\circ C$, и рассмотрено поведение примеси в структуре сульфида. В работе [7] показано, что фотолюминесценция пленок $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$, полученных из ТКС $[Me(thio)_2Br_2]$ ($Me - Cd, Zn$), при введении ионов меди с концентрацией 10^{-5} и 10^{-4} ат. % значительно усиливается в синей и зеленой областях спектра.

Цель данной работы – исследование влияния примесей меди и серебра (в концентрациях 10^{-7} – 10^{-2} ат. % в расчете на катионообразователь) на кристаллическую структуру, морфологию поверхности, оптические и люминесцентные свойства пленок системы CdS–ZnS, полученных из растворов бромидных координационных соединений $[Me(thio)_2Br_2]$ при температуре $400^\circ C$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Осаждение пленок CdS–ZnS проводили методом пиролиза аэрозоля водных растворов тиомочевинных координационных соединений $[Me(thio)_2Br_2]$ ($Me - Cd, Zn$). Для получения ТКС использовали перекристаллизованные соли $CdBr_2 \cdot 4H_2O$ и $ZnBr_2$ марки “х. ч.” и тиомочевину марки “ос. ч.”. Суммарная концентрация раствора солей металлов ($C_{Cd^{2+}} + C_{Zn^{2+}}$) составляла 0.05 моль/л, тиомочевина была взята в четырехкратном молярном избытке (0.2 моль/л). В качестве легирующих добавок применяли бромид меди(II) и нитрат серебра(I). Концентрацию легирующей примеси варьировали от 10^{-7} до 10^{-2} ат. % по отношению к сумме катионообразователей.

Для получения пленок состава $Cd_{1-x}Zn_xS$ готовили совместные растворы ТКС кадмия и цинка, содержащие соли металлов в соответствующих доле x молярных соотношениях $C_{Cd^{2+}} : C_{Zn^{2+}}$. Раствор распыляли при помощи пневматической форсунки на нагретую подложку, на которой после испарения растворителя происходила термодеструкция ТКС с формированием сульфида. Температура подложки составляла $400^\circ C$, время напыления образца 1–2 мин. В качестве подложек использовали ситалл и кварцевое стекло.

Кристаллическую структуру и фазовый состав пленок исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновских дифрактометрах ARL XTRA Thermo Scientific и PANanalytical Empyrean (излучение $CuK_{\alpha 1}$). Размеры кристаллов рассчитывали по интегральному уширению рефлекса 002 [8]. Параметры решетки были рассчитаны методом наименьших квадратов, использовали все наблюдаемые рефлексы. Профили рефлексов $I(2\theta)$ были описаны с помощью распределения “псевдо”-Фойта [9], в случае перекрывающихся рефлексов – распределения Гаусса с разложением на гауссовы компоненты (программа OriginPro 7.0). Погрешность определения параметров решетки – до 0.0003 нм.

Толщину пленок определяли методом растровой электронной микроскопии на приборе Jeol JSM-6510LV. Исследование морфологии поверхности образцов проводили на атомном силовом микроскопе SOLVER P47 по следующим параметрам: среднее

арифметическое отклонение профиля поверхности R_a , среднеквадратичная шероховатость R_q , перепад высот рельефа Δ , наиболее вероятная высота зерен h .

Спектры поглощения пленок регистрировали на спектрофотометре Lambda 650 в диапазоне 190–900 нм. Оптическую ширину запрещенной зоны E_g сульфидов определяли из спектров поглощения по краю собственного поглощения из спектральной зависимости $D = f(h\nu)$ (D – оптическая плотность) в допущении прямых разрешенных переходов [10].

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) образцов снимали на автоматической спектральной установке в диапазоне 400–800 нм. Для возбуждения ФЛ применяли светодиод HPL-N77V1BA-V2 с длиной волны 380 нм. Спектр люминесценции регистрировали при помощи фотоумножителя R928P (Hamamatsu), работающего в режиме счета фотонов, и электронно-счетного частотомера ЧЗ-35А. Измерение интенсивности стационарной фотолюминесценции слоев проводили при комнатной температуре (25°C).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ пленок системы CdS–ZnS показал, что синтезированные образцы являются поликристаллическими и имеют структуру вюрцита, пр. гр. $P6_3mc$ (рис. 1). Мы обозначим эту структуру как $w\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$. Параметры решетки при повышении в пленках доли сульфида цинка (x) монотонно уменьшаются (рис. 2), что указывает на формирование твердых растворов $w\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ со стороны сульфида кадмия. Для всех исследованных образцов наиболее интенсивными оказываются рефлексы 002. Поскольку на идеальной порошковой дифрактограмме (без текстуры) рефлекс 002 не является самым интенсивным, это позволяет говорить о преимущественной ориентации кристаллов в направлении оси c [001] нормально подложке (отражения 00 l с нечетным l в группе $P6_3mc$ запрещены). Значения параметров решетки $a(x)$ и $c(x)$ для легированных пленок одного и того же состава x практически совпадают со значениями для нелегированных образцов. Это указывает на то, что введение легирующих примесей в используемых концентрациях не приводит к существенному искажению кристаллической структуры твердого раствора $w\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$.

На дифрактограммах некоторых пленок, легированных серебром и медью с концентрацией 10^{-2} ат. %, присутствуют рефлексы с низкой интенсивностью, которые можно отнести к сульфидам серебра и меди соответственно. Малая интенсивность рефлексов не позволяет однозначно идентифицировать эти гетерофазные включения. Наблюдаемые рефлексы не противоречат предположению о том, что выделяются α -халькозин Cu_{2-x}S ($P2/c$, низкотемпературная фаза) и $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ ($P2/c$, низкотемпературная фаза). По-видимому, при указанной концентрации вюрцитная фаза насыщается относительно сульфидов меди и серебра. В литературе имеются данные [11, 12], по которым растворимость сульфида меди(I) в сульфиде цинка может быть оценена при 400°C величиной $\sim 1 \times 10^{-3}$ мол. % Cu_2S . Растворимость сульфида серебра, по-видимому, несколько больше, однако эти величины при температуре осаждения пленок методом ПА не превышают 1×10^{-2} мол. %. Под равновесной растворимостью понимается протяженность области гомогенности фазы ZnS в направлении разрезов ZnS– Cu_2S и ZnS– Ag_2S в трехкомпонентных системах Zn–Cu–S и Zn–Ag–S.

Исходными формами, в которых медь и серебро вводили в состав распыляемого раствора, были соли меди(II) и серебра(I) соответственно. Показано, что при взаимодействии с тиомочевинной медь(II) восстанавливается до состояния окисления Cu^+ и в хлоридных растворах образует комплекс $[\text{Cu}(\text{thio})_3\text{Cl}]$ [13, 14]. То же ожидается и в бромидных растворах.

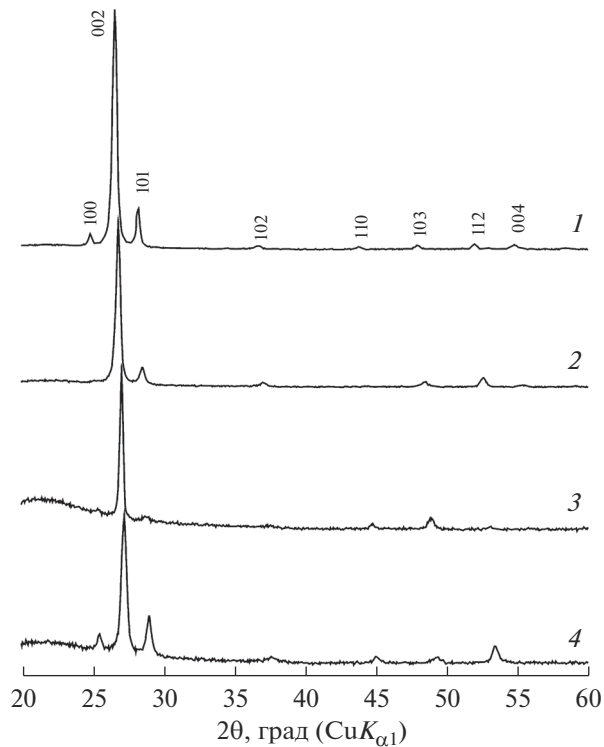


Рис. 1. Дифрактограммы пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ при значениях доли сульфида цинка x : 1 – 0 (чист. CdS); 2 – 0.2; 3 – 0.3; 4 – 0.4. Индексы рефлексов относятся к структуре вюрцита.

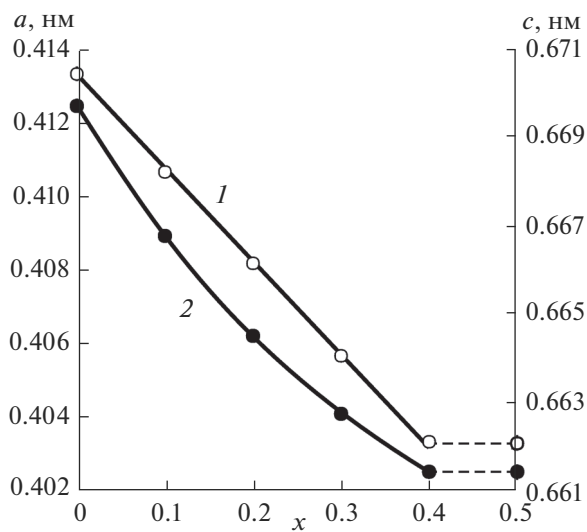


Рис. 2. Зависимости параметров решетки пленок $w\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ от состава: 1 – параметр a ; 2 – параметр c .

Таблица 1. Морфологические параметры пленок CdS–ZnS (концентрация примесных атомов 10^{-7} ат. %)

| Образец | Размер зерен/агрегатов, нм | h , нм | Δ , нм | R_a , нм | R_q , нм |
|--|----------------------------|----------|---------------|------------|------------|
| CdS | 60/160 | 20 | 64.6 | 16.9 | 8.3 |
| Cd _{0,7} Zn _{0,3} S | 60/140 | 18 | 60.2 | 5.4 | 5.8 |
| Cd _{0,1} Zn _{0,9} S | 50/130 | 15 | 23.1 | 2.9 | 5.1 |
| CdS:Cu | 70/200 | 50 | 99.1 | 12.5 | 15.4 |
| Cd _{0,7} Zn _{0,3} S:Cu | 50/130 | 25 | 47.2 | 4.3 | 5.4 |
| Cd _{0,1} Zn _{0,9} S:Cu | 60/140 | 30 | 59.6 | 5.2 | 6.5 |
| CdS:Ag | 70/170 | 50 | 93.1 | 17.8 | 22.0 |
| Cd _{0,7} Zn _{0,3} S:Ag | 60/220 | 35 | 77.5 | 9.6 | 12.0 |
| Cd _{0,1} Zn _{0,9} S:Ag | 70/180 | 18 | 62.0 | 8.2 | 10.2 |

При увеличении доли ZnS, начиная с $x = 0.6$, слои переходят в рентгеноаморфное состояние, что выражается в сильном размытии рефлексов и падении их интенсивности. По-видимому, вюрцитная структура твердого раствора существует только до состава Cd_{0,4}Zn_{0,6}S. Это можно объяснить, с одной стороны, тем, что хорошо закристаллизованный сульфид цинка сложно получить методом пиролиза аэрозоля водных растворов ввиду гидролиза и осаждения ZnS со значительными гетерофазными примесями оксида и (или) гидроксида цинка. Надо отметить, что сульфид цинка кристаллизуется при температуре осаждения в решетке сфалерита (*s*-ZnS). Ранее было показано, что при использовании ТКС [Me(thio)₂Cl₂] вюрцитный твердый раствор осаждается лишь до 20 мол. % ZnS, а в интервале 20–50 мол. % ZnS имеет место гетерофазная смесь *w*- и *s*-фаз [15].

Электронно-микроскопическое исследование морфологии поверхности осажденных слоев показало, что они являются однородными в масштабе порядка сотен нм. Толщина пленок составляет 500–1000 нм. По данным атомной силовой микроскопии (АСМ) исследуемые образцы имеют поверхность, образованную совокупностью зерен округлой формы с ярко выраженными границами, которые объединяются в сложные агрегаты (рис. 3). Средний размер зерен и их агрегатов составляет 40–70 нм и 130–220 нм соответственно (табл. 1). Размеры кристаллов, рассчитанные по интегральному уширению дифракционных пиков, имеют значения 40–80 нм, что согласуется с результатами АСМ. Распределение плотности вероятности высот является с хорошим приближением гауссовым (рис. 3), что говорит о случайном характере образования и роста зерен.

Из табл. 1 видно, что при увеличении концентрации сульфида цинка значения средней (R_a) и среднеквадратичной (R_q) шероховатости, а также перепада высот рельефа (Δ) в целом уменьшаются, поверхность образцов становится более гладкой. Такие особенности наблюдаются как для нелегированных, так и для легированных пленок независимо от вида и концентрации примесных атомов. По-видимому, сглаживание рельефа определяется постепенной “аморфизацией” пленок при переходе от CdS к ZnS, а некоторые различия в параметрах шероховатости сильнолегированных (10^{-2} ат. % Cu, Ag) и слаболегированных ($<10^{-2}$ ат. % Cu, Ag) пленок вызваны выделением гетерофазных примесей сульфидов меди и серебра.

При повышении содержания сульфида цинка в пленках CdS–ZnS край фундаментальной полосы поглощения смещается в коротковолновую область, а оптическая ширина запрещенной зоны E_g , соответственно, увеличивается (рис. 4). Характерный

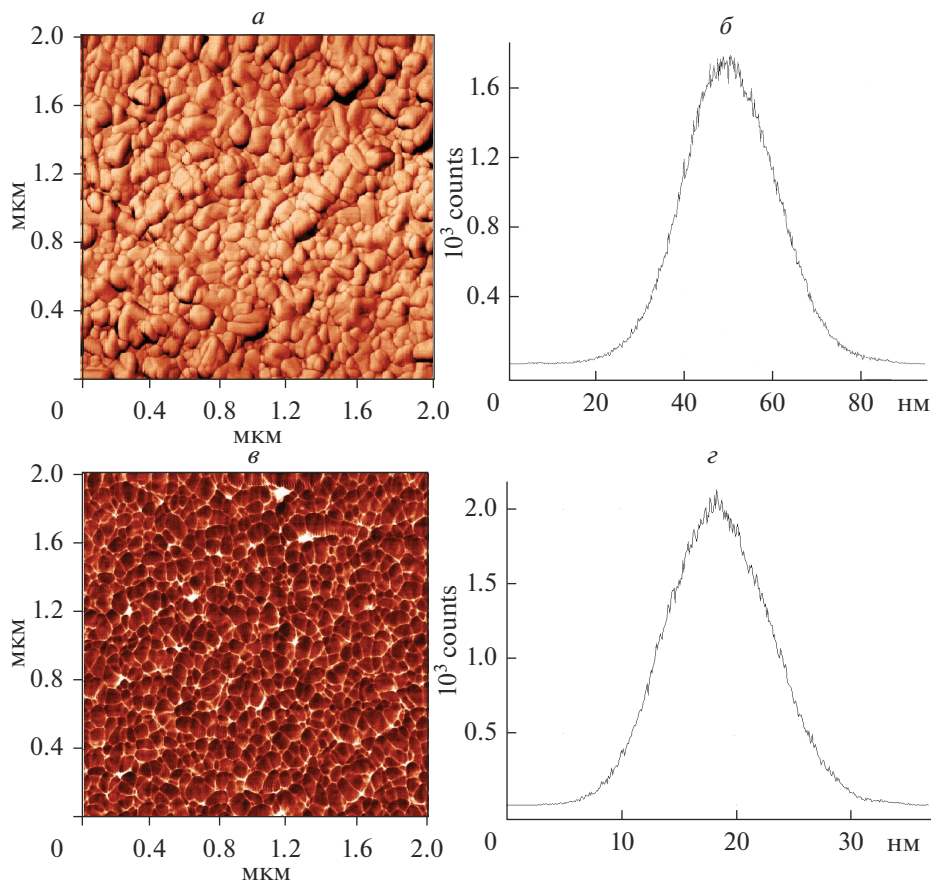


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности (*а, в*) и гистограммы плотности распределения значений высот (*б, г*) пленки CdS, легированной медью (*а, б*), и пленки $\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{S}$, легированной серебром (*в, г*). Концентрация примеси – 10^{-7} ат. %.

вид зависимостей $E_g(x)$, который наблюдается для всех исследуемых пленок независимо от вида и концентрации легирующей примеси, подтверждает данные РФА о растворимости компонентов со стороны CdS. При введении активирующих примесей оптическая ширина запрещенной зоны образцов изменяется незначительно в пределах погрешности определения (0.01–0.05 эВ). Вариация ширины запрещенной зоны должна быть связана с возмущением, которое оказывает сильное легирование на зонную структуру, тогда как примесные полосы поглощения в спектрах не наблюдаются. Сульфиды меди и серебра являются, по сравнению с сульфидами кадмия, цинка и их твердыми растворами, существенно более узкозонными (E_g составляет 1.7–2 эВ для $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ и 0.9–1.1 эВ для $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ [16, 17]). При высоких концентрациях примесей, выделившихся в самостоятельную фазу, в спектрах можно заметить два плохо разрешенных края поглощения, что затрудняет определение ширины запрещенной зоны.

Введение примесей меди и серебра в малых концентрациях сопровождается замещением атомов в катионной подрешетке сульфида. Если принять, что орбита $2b_1$ от-

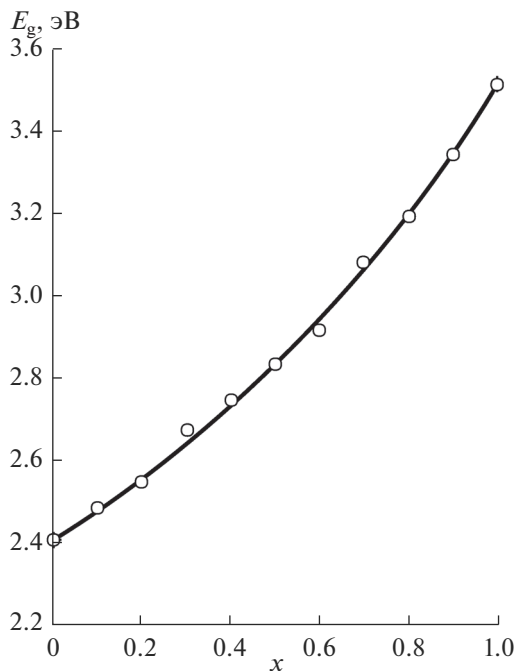


Рис. 4. Концентрационная зависимость оптической ширины запрещенной зоны пленок CdS–ZnS, легированных серебром. Концентрация примеси – 10^{-3} ат. %.

носителю группы $P6_3mc$ занята катионообразователями, а орбита $2b_2$ – атомами серы, то дефекты замещения имеют вид: $Cu(2b_1)^-$ и $Ag(2b_1)^-$. Обе примеси в этом положении являются акцепторными, зарядовое состояние их при комнатной температуре зависит от глубины залегания примесного уровня. При увеличении концентрации примесных атомов ожидается, что они начинают стохастически занимать междоузельные положения, изменяя свою функцию с акцепторной на донорную. В образцах, осажденных с использованием координационных прекурсоров $[Me(thio)_2Br_2]$, образуются примесные гетеровалентные центры $Vr(2b_2)^+$, также проявляющие донорную активность и активирующие люминесценцию.

Природу примесных и собственных дефектов позволяет косвенно определить исследование фотолюминесценции широкозонных полупроводников, таких как соединения $A^{II}B^{VI}$. Спектры фотолюминесценции пленок $w-Cd_{1-x}Zn_xS$ содержат широкую сложную полосу в области 400–800 нм, которая состоит из нескольких элементарных составляющих. В качестве примера на рис. 5 представлены спектры люминесценции образцов, легированных серебром с концентрацией 10^{-4} ат. %.

Для всех исследуемых пленок, независимо от вида примеси и ее концентрации, наблюдаются некоторые закономерности. При повышении содержания сульфида цинка в образцах максимум полосы фотолюминесценции смещается в более коротковолновую область (рис. 5, 6). Образцы, близкие по составу к сульфиду кадмия (от CdS до $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$), характеризуются наибольшей интенсивностью свечения.

Анализ литературных данных [5, 7, 18–24] позволяет предположить, что центрами, ответственными за фотолюминесценцию нелегированных пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$, явля-

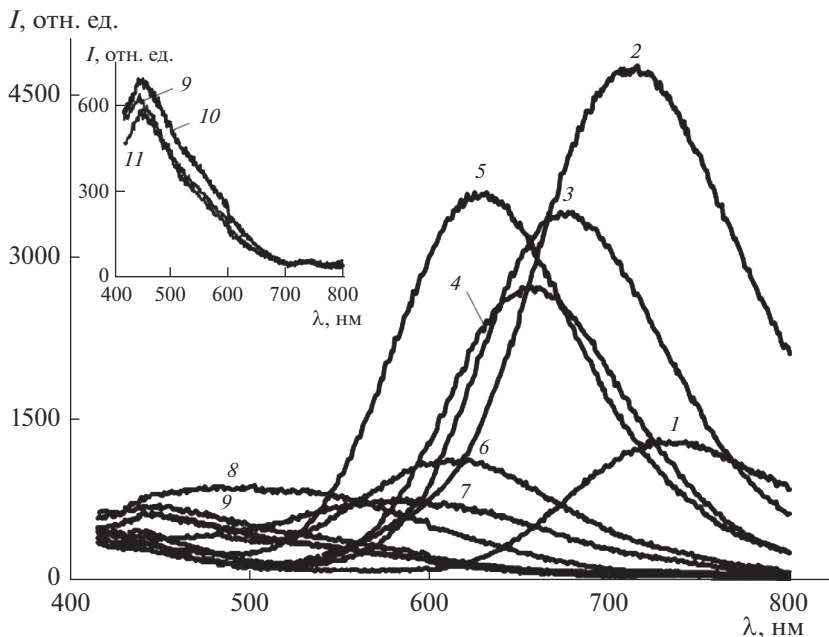


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции пленок CdS–ZnS, легированных серебром при значениях доли сульфида цинка x : 1 – 0 (чист. CdS); 2 – 0.1; 3 – 0.2; 4 – 0.3; 5 – 0.4; 6 – 0.5; 7 – 0.6; 8 – 0.7; 9 – 0.8; 10 – 0.9; 11 – 1.0 (чист. ZnS). Концентрация примеси – 10^{-4} ат. %.

ются комплексы дефектов на основе вакансий кадмия (цинка), а также брома и кислорода, занимающих позиции серы (табл. 2). Дефекты $\text{Br}(2b_2)^+$, как было отмечено выше, образуются при термодеструкции ТКС $[\text{Me}(\text{thio})_2\text{Br}_2]$, а кислород появляется в образцах в результате частичного окисления сульфида при осаждении пленки на воздухе. Это окисление имеет характер растворения кислорода с образованием дефектов замещения $\text{O}(2b_2)$. Вхождение изовалентной примеси кислорода в позиции серы приводит к смещению ближайшего к нему атома кадмия или цинка, что, по мнению авторов [18, 19], провоцирует образование френкелевских пар дефектов в катионной под решетке и их комплексов с кислородом. При участии активирующих примесей эти собственные дефекты образуют центры люминесценции разного типа, которые можно описать как комплексы дефектов (табл. 2). В табл. 2 точечные дефекты указаны в виде: Cu_{Me} – замещающий атом $\text{Cu}(2b_1)$; V_{Me} – вакансия в позиции катионообразователя $2b_1$ ($\text{Me} - \text{Cd}, \text{Zn}$); Cu_i – междоузельный атом $\text{Cu}(2a)$; Br_{S} , O_{S} – замещающие атомы $\text{Br}(2b_2)$, $\text{O}(2b_2)$; V_{S} – вакансия в позиции анионообразователя $2b_2$.

Изучение фотолюминесцентных свойств исследуемых образцов показало, что при введении примеси меди в концентрациях 10^{-7} – 10^{-5} ат. % интенсивность ФЛ повышается по сравнению с таковой для нелегированных образцов, достигая максимального значения при концентрации активатора 10^{-6} ат. % (табл. 3) [25]. Это может быть обусловлено образованием дефектов замещения $\text{Cu}(2b_1)^-$, которые в составе примесных центров увеличивают интенсивность люминесценции. При более высокой концентрации активатора (10^{-4} , 10^{-3} ат. %) интенсивность свечения уменьшается. Снижение интенсивности может быть связано с образованием кластеров меди Cu_n , являющихся

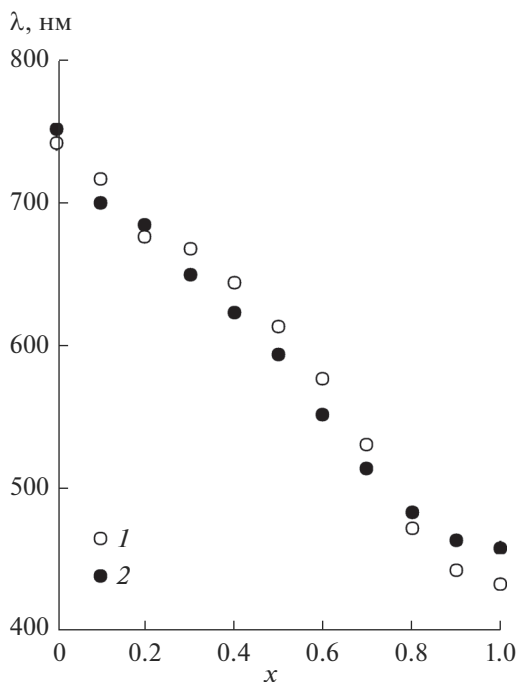


Рис. 6. Зависимости положения максимума широкой полосы люминесценции от состава пленок CdS–ZnS, легированных: 1 – медью (10^{-5} ат. %); 2 – серебром (10^{-4} ат. %).

центрами безызлучательной рекомбинации [20, 26], а также, при еще более высоких концентрациях, с выделением сульфида меди в самостоятельную фазу. В целом, в диапазоне концентраций от 10^{-7} до 10^{-5} ат. % более интенсивно люминесцируют пленки, легированные медью, а при концентрациях примеси 10^{-4} ат. % – пленки, легированные серебром.

Следует отметить, что для пленок одного и того же состава увеличение концентрации вводимой примеси практически не изменяет положение полос люминесценции. Возможно лишь изменение интенсивности полос, что в свою очередь связано с изменением концентрации дефектов – центров свечения.

Таким образом, применяя определенный вид легирующей примеси и ее различные концентрации, можно добиваться изменения концентрации центров свечения и влиять на люминесцентные свойства твердых растворов CdS–ZnS. Например, для получения слоев сульфида кадмия с наибольшей интенсивностью ФЛ следует активировать пленки CdS примесью меди в концентрации 10^{-6} ат. % либо ввести серебро в концентрации 10^{-4} ат. %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В пленках системы CdS–ZnS, осажденных из растворов координационных соединений $[\text{Me}(\text{thio})_2\text{Br}_2]$ (Me – Cd, Zn) при температуре 400°C , происходит формирование твердых растворов со стороны сульфида кадмия на основе вюрцитной (w) модификации. Вид легирующей примеси (Cu, Ag) и ее концентрация (в пределах 10^{-7} – 10^{-2} ат. % по кати-

Таблица 2. Центры люминесценции для пленок CdS–ZnS, легированных ионами меди

| λ , нм | CdS:Cu | | Cd _{0,7} Zn _{0,3} S:Cu | | Cd _{0,5} Zn _{0,5} S:Cu | | ZnS:Cu | |
|----------------|-----------------------|------|--|------|--|------|--------------------------|------|
| 830–820 | $(V_{Cd}O_S)^{2-}$ | [20] | | | | | | |
| 760–740 | $V_{Cd}V_S$ | [22] | | | | | | |
| | $(V_{Cd}Br_S)^-$ | [20] | | | | | | |
| 760–740 | $Cu_{Cd}Br_S$ | [24] | | | | | | |
| | $Cu_{Cd}V_S$ | | | | | | | |
| 730–720 | | | | | $(V_{Me}O_S)^{2-}$ | [20] | | |
| 710–690 | | | $(V_{Me}Br_S)^-$ | [20] | | | | |
| | | | $O_S Cu_i V_{Me}$ | [18] | | | | |
| 640–620 | | | $(O_S Cu_i V_{Me})^{2-}$ | [18] | | | | |
| 620–610 | | | | | $(V_{Me}Br_S)^-$ | [20] | | |
| | | | | | $O_S Cu_i V_{Me}$ | [18] | | |
| 600–550 | | | | | | | $(V_{Zn}O_S)^{2-}$ | [20] |
| 550–530 | $(O_S Cu_i V_{Cd})^-$ | [18] | | | | | | |
| 540–530 | | | | | $(O_S Cu_i V_{Me})^{2-}$ | [18] | | |
| 500–480 | | | | | | | $Cu_{Zn}Br_S$ | [23] |
| | | | | | | | $(Cu_{Zn}O_S)^-$ | |
| 500–480 | | | | | | | $O_S Cu_i V_{Zn}$ | [18] |
| 480–470 | | | $(O_S Cu_i V_{Me})^-$ | [18] | | | | |
| 460–450 | | | | | $(O_S Cu_i V_{Me})^-$ | [18] | | |
| 450–440 | | | | | | | $(V_{Zn}Br_S)^-$ | [20] |
| | | | | | | | $Cu_{Zn}Cu_i$ | [23] |
| 450–440 | | | | | | | $(O_S Cu_i V_{Zn})^{2-}$ | [18] |

Таблица 3. Интенсивность максимума широкой полосы люминесценции (отн. ед.) пленок CdS–ZnS

| Образец | Примесь | Концентрация примеси, ат. % | | | | | |
|---------------------------------------|---------|-----------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | 0 | 10 ⁻⁷ | 10 ⁻⁶ | 10 ⁻⁵ | 10 ⁻⁴ | 10 ⁻³ |
| CdS | Cu | 84 | 215 | 354 | 207 | 86 | 28 |
| | Ag | | 98 | 272 | 198 | 1280 | 1120 |
| Cd _{0,7} Zn _{0,3} S | Cu | 390 | 280 | 430 | 420 | 316 | 143 |
| | Ag | | 262 | 438 | 499 | 2730 | 2781 |
| Cd _{0,6} Zn _{0,4} S | Cu | 645 | 740 | 2070 | 1720 | 582 | 320 |
| | Ag | | 756 | 1876 | 1843 | 3580 | 3572 |
| Cd _{0,5} Zn _{0,5} S | Cu | 450 | 855 | 1190 | 910 | 494 | 267 |
| | Ag | | 487 | 570 | 819 | 1110 | 1080 |
| Cd _{0,3} Zn _{0,7} S | Cu | 42 | 140 | 180 | 124 | 108 | 56 |
| | Ag | | 82 | 143 | 158 | 850 | 773 |
| ZnS | Cu | 35 | 48 | 110 | 115 | 38 | 22 |
| | Ag | | 55 | 84 | 36 | 570 | 540 |

ону) не изменяет тип кристаллической структуры формирующегося твердого раствора. При легировании пленок серебром и медью в концентрациях $\sim 10^{-2}$ ат. % происходит выделение фаз сульфидов меди ($\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{S}$) и серебра ($\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$) соответственно, что сказывается на оптических и люминесцентных свойствах полученных образцов.

По данным атомной силовой микроскопии средний размер зерен варьируется в пределах 40–70 нм, что совпадает с размером областей когерентного рассеяния при рентгеновской дифракции (40–80 нм). Зерна собраны в агрегаты размером 130–220 нм, на этом масштабе пленка достаточно однородна. Для перепада высот характерно гауссово распределение, поэтому процессы зарождения, роста и агломерации зерен, приводящие к описанной морфологической картине, можно считать случайными.

Изменение оптической ширины запрещенной зоны однофазных пленок $w\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ в зависимости от состава (x) монотонно и отвечает переходу от более узкозонного сульфида кадмия к широкозонному сульфиду цинка. Введение катионообразующих примесей (Cu, Ag) в концентрациях до 10^{-3} ат. % заметно (в пределах погрешности определения) на ширине запрещенной зоны не сказывается.

Максимум основной полосы фотолюминесценции пленок смещается в область меньших длин волн при повышении содержания сульфида цинка. Обнаруженные полосы люминесценции обусловлены центрами свечения на основе собственных и примесных дефектов: брома и кислорода, занимающих места серы; вакансий кадмия и цинка, свободных и занятых ионами примесного металла; междоузельных атомов легирующей примеси.

Наибольшей интенсивностью свечения характеризуются образцы $w\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ ($0 \leq x \leq 0.5$), легированные примесями меди с концентрацией 10^{-7} – 10^{-5} ат. %, а также пленки, активированные серебром с концентрацией 10^{-4} – 10^{-3} ат. %. Наибольшая интенсивность свечения наблюдается при концентрациях 10^{-6} ат. % Cu и 10^{-4} ат. % Ag (по катиону).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01215 мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаврилов С.А., Шерченков А.А., Апальков А.Б., Кравченко Д.А. Оптоэлектронные свойства пленок CdS для солнечных элементов с тонким абсорбирующим слоем // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1–2. С. 228–232.
2. Бланк Т.В., Гольдберг Ю.А. Полупроводниковые фотоэлектропреобразователи для ультрафиолетовой области спектра // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. № 9. С. 1025–1055.
3. Хомченко В.С., Завьялова Л.В., Рощина Н.Н., Свечников Г.С., Прокopenko И.В., Родионов В.Е., Литвин П.М., Литвин О.С., Цыркунов Ю.А. Структура, свойства и механизм электролюминесценции пленок ZnS:Cu, полученных химическим методом // Журн. технической физики. 2002. Т. 72. № 8. С. 44–48.
4. Комаров Е.В., Бахметьев В.В., Люторович В.А., Сычев М.М. Влияние активатора и соактиватора на электрооптические свойства ZnS:Cu, NaI люминофоров // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2011. № 10. С. 81–84.
5. Семенов В.Н., Сушкова Т.П., Клюев В.Г., Кушнир М.А., Марков А.В. // Люминесцентные свойства пленок CdS, легированного медью, полученных распылением растворов на нагретую подложку // Неорг. материалы. 1993. Т. 29. № 3. С. 323–326.
6. Наумов А.В., Семенов В.Н., Гончаров Е.Г. Свойства пленок CdS, полученных из координационных соединений кадмия с тиомочевинной // Неорг. материалы. 2001. Т. 37, № 6. С. 647–652.
7. Самофалова Т.В., Семенов В.Н., Клюев В.Г., Такмакова Е.В., Бездетко Ю.С. Люминесценция полученных пиролизтически пленок $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$, легированных ионами меди // Журн. прикладной спектроскопии. 2014. Т. 81. № 1. С. 88–92.
8. Липсон Г., Ступл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. Пер. с англ. М.: Мир, 1972. 384 с. [Lipson H., Steeple H. Interpretation of X-Ray Powder Diffraction Patterns. MacMillan, London; St. Martins, N.Y., 1970.]

9. *Sánchez-Bajo F., Cumbreira F.L.* The Use of the Pseudo-Voigt Function in the Variance Method of X-ray Line-Broadening Analysis // *J. Applied Crystallography*. 1997. V. 30. № 4. P. 427–430.
10. *Уханов Ю.И.* Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1977. 368 с.
11. *Бундель А.А., Вишняков А.В., Зубковская В.Н.* Растворимость Cu_2S в ZnS и CdS // *Неорг. материалы*. 1970. Т. VI. № 2. С. 1248–1251.
12. *Лотт К.П., Вишняков А.В., Раукас М.М.* Структура фазовой диаграммы $\text{Zn}-\text{Cu}-\text{S}$ и растворимость меди в сульфиде цинка // *Журн. неорг. химии*. 1981. Т. 26. Вып. 7. С. 1894–1899.
13. *Гажо Я.* Взаимное влияние лигандов, структура и свойства комплексов меди(II) // *Журн. неорг. химии*. 1977. Т. 22. № 11. С. 2936–2944.
14. *Семенов В.Н., Наумов А.В.* Комплексообразование и окислительно-восстановительные процессы в водных растворах хлорида меди(II) и тиомочевины // *Журн. неорг. химии*. 2001. Т. 46. № 3. С. 427–431.
15. *Наумов А.В., Самофалова Т.В., Семенов В.Н., Нечаев И.В.* Тиокарбамидные координационные соединения в процессах синтеза твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ // *Журн. неорг. химии*. 2011. Т. 56. № 4. С. 666–672.
16. *Физические величины: Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З.* М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
17. *Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е.В., Чижевская С.* Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе М.: Наука, 1975. 218 с.
18. *Морозова Н.К., Каретников И.А., Блинов В.В., Гавришук Е.М.* Исследование центров люминесценции, обязанных присутствию меди и кислорода в ZnSe // *Физика и техника полупроводников*. 2001. Т. 35. № 1. С. 25–33.
19. *Морозова Н.К., Кузнецов В.А.* Сульфид цинка. Получение и оптические свойства. М.: Наука, 1987. 200 с.
20. *Метелева Ю.В., Семенов В.Н., Клюев В.Г., Смерек С.А.* Люминесцентные свойства поликристаллических пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, полученных из комплексных соединений тиомочевины // *Неорг. материалы*. 2001. Т. 37. № 12. С. 1435–1438.
21. *Наумов А.В., Метелева Ю.В., Сермакашева Н.Л., Семенов В.Н., Новиков Г.Ф.* Люминесценция и СВЧ-фотопроводимость сульфидов кадмия и цинка, полученных из тиомочевинных координационных соединений // *Журн. прикладной спектроскопии*. 2002. Т. 69. № 1. С. 104–108.
22. *Ермолович И.Б., Матвиевская Г.И., Пекарь Г.С., Шейнкман М.К.* Люминесценция монокристаллов CdS , легированных различными донорами и акцепторами // *Украинский физический журн*. 1973. Т. 18. № 5. С. 732–741.
23. *Сычев М.М., Огурицов К.А., Лебедев В.Т., Кульвелис Ю.В., Торок Гу., Соколов А.Е., Трунов В.А., Бахметьев В.В., Котомин А.А., Душенков С.А., Козлов А.С.* Влияние концентрации меди и обработки ZnS на характеристики синтезированных электролюминофоров $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Cl}$ // *Физика и техника полупроводников*. 2012. Т. 46. Вып. 5. С. 714–718.
24. *Богданюк Н.С., Давидюк Г.Е., Шаварова А.П.* Центры красной люминесценции в монокристаллах CdS и $\text{CdS}:\text{Cu}$ и их преобразование при электронном облучении // *Физика и техника полупроводников*. 1995. Т. 29. Вып. 2. С. 357–361.
25. *Самофалова Т.В., Семенов В.Н., Нитута А.Н., Звягина О.В., Проскурина Е.Ю.* Синтез и свойства пленок системы $\text{CdS}-\text{ZnS}$, легированных ионами меди // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018. Т. 20. № 3. С. 440–447.
26. *Klyuev V.G., Latyshev A.N.* Identical Properties of the Surface Process Proceeding under UV-Radiation for AgHal, ZnS and CdS // *J. Information Recording*. 1996. V. 23. P. 295–300.