

ОСОБЕННОСТИ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПЛЕНОК CdS(Li, Cl)

© 2008 г. Т. Г. Болгова, А. В. Наумов, Т. Л. Майорова, В. Н. Семенов, В. Г. Ключев

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию: 20.11.07

Исследованы фотолюминесценция, электропроводность и фоточувствительность пленок сульфида кадмия, совместно легированных литием и хлором. Показано, что такое легирование приводит к самому существенному усилению люминесценции в ряду Li, Na, K. Проведено сравнение свойств пленок CdS(Li, Cl) с аналогичными образцами CdS(Na, Cl) и CdS(K, Cl).

ВВЕДЕНИЕ

Сульфид кадмия давно известен как люминесцентный материал. При этом пленки CdS, осажденные из растворов тиомочевинных координационных соединений (ТКС), перспективны в том отношении, что могут быть легированы активирующими примесями при низких температурах непосредственно в процессе осаждения. В работах [1, 2] показано, что влияние на люминесценцию оказывают не только «традиционные» активаторы (галогены, Ag, Cu), но и малые добавки щелочных металлов.

Данная работа продолжает цикл исследований фотолюминесцентных свойств пленок сульфида кадмия, легированных щелочными металлами и галогенами. Поскольку предыдущие исследования показали выраженное увеличение интенсивности люминесценции и фоточувствительности пленок CdS(Na, Cl), CdS(K, Cl) по сравнению с нелегированными образцами, целью настоящей работы стало исследование пленок CdS(Li, Cl) и установление закономерностей влияния примесей на свойства пленок в ряду щелочных металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были исследованы электрические, фотоэлектрические и люминесцентные свойства пленок CdS, легированных литием в присутствии хлора. Материалы для исследований были получены методом пиролиза аэрозоля путем термической деструкции тиомочевинных координационных соединений хлорида кадмия $[Cd(Thio)_2Cl_2]$ на нагретую термостойкую подложку. Температура подложки задавалась в пределах от 350 до 500 °С.

Примесь щелочного металла вводилась в форме LiCl в раствор для напыления с таким расчетом, чтобы ее концентрация составляла от $1 \cdot 10^{-5}$ до

$1 \cdot 10^{-3}$ ат. % по катиону. Фактическое содержание Li в пленке определялось методом пламенной фотометрии после растворения осажденного слоя в контрольных экспериментах в растворе HNO_3 . Полученные результаты подтвердили, что вводимая в раствор доля щелочного металла сохраняется и в пленке.

Методы электрофизических и люминесцентных измерений описаны в работах [1, 2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 1 представлены зависимости удельной электропроводности пленок CdS(Li, Cl) от концентрации щелочного металла и температуры. Резкий спад электропроводности характерен для концентрации $5 \cdot 10^{-5}$ ат. % и низких температур. Причиной этого, как и в случае примесей Na, K, может быть ассоциация междоузельного центра Li_i с акцептором [1]. При повышении температуры осаждения происходит «разглаживание» минимума на кривой электропроводности, что связывается с удалением хлора из напыляемого слоя.

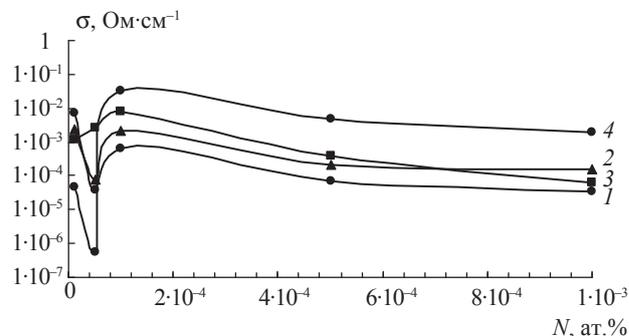


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности пленок CdS(Li, Cl) от атомной доли (по катиону) лития при температурах осаждения: 1 — 350 °С; 2 — 400 °С; 3 — 450 °С; 4 — 500 °С.

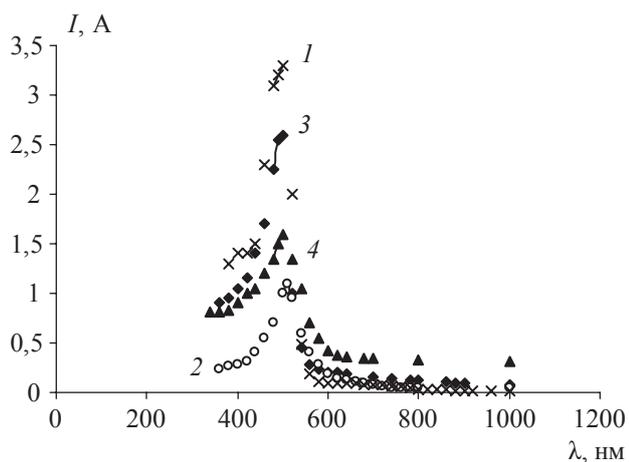


Рис. 2. Спектры фототока пленок CdS(Li, Cl) ($1 \cdot 10^{-3}$ ат. % Li), осажденных при различных температурах: 1 — 500 °C; 2 — 450 °C; 3 — 400 °C; 4 — 500 °C.

Спектральное распределение фототока пленок CdS(Li, Cl) показано на рис. 2. В области края фундаментального поглощения (515 нм для чистого CdS) фиксируется интенсивная полоса фотопроводимости с максимумом 420—510 нм. При введении примеси щелочного металла происходит зависящее от температуры смещение спектра фотопроводимости в коротковолновую область, по сравнению с пленками легированными только галогенами.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) пленок сульфида кадмия, легированного литием совмест-

но с хлором, представляют собой широкую полосу в области от 650 до 850 нм, которая состоит из трех составляющих полос с максимумами интенсивности, лежащими в интервалах 730—750, 775—805 и 830—850 нм (рис. 3). Подобная полоса ФЛ пленок, легированных Na и K совместно с хлором, состоит из аналогичных «элементарных» составляющих, которые были обозначены R_1 , R_2 , IR_0 соответственно [1].

В таблице и на рис. 4 приведено влияние условий синтеза пленок на характеристики элементарных составляющих полосы ФЛ пленок CdS(Li, Cl). Из приведенных данных следует, что:

1. Положение максимумов интенсивности «элементарных» составляющих полосы ФЛ при изменении условий синтеза исследуемых пленок не изменяется или изменяется незначительно. Опираясь на предшествующие исследования можно сказать, что это свойство является общим для пленок CdS, легированных щелочными металлами;

2. Интенсивность люминесценции от концентрации примеси в пределах погрешности не зависит;

3. На интенсивность люминесценции наиболее заметное влияние оказывает температура напыления.

Интегральная интенсивность полосы ФЛ пленок увеличивается с ростом температуры напыления от 350° до 450°С. Дальнейшее увеличение

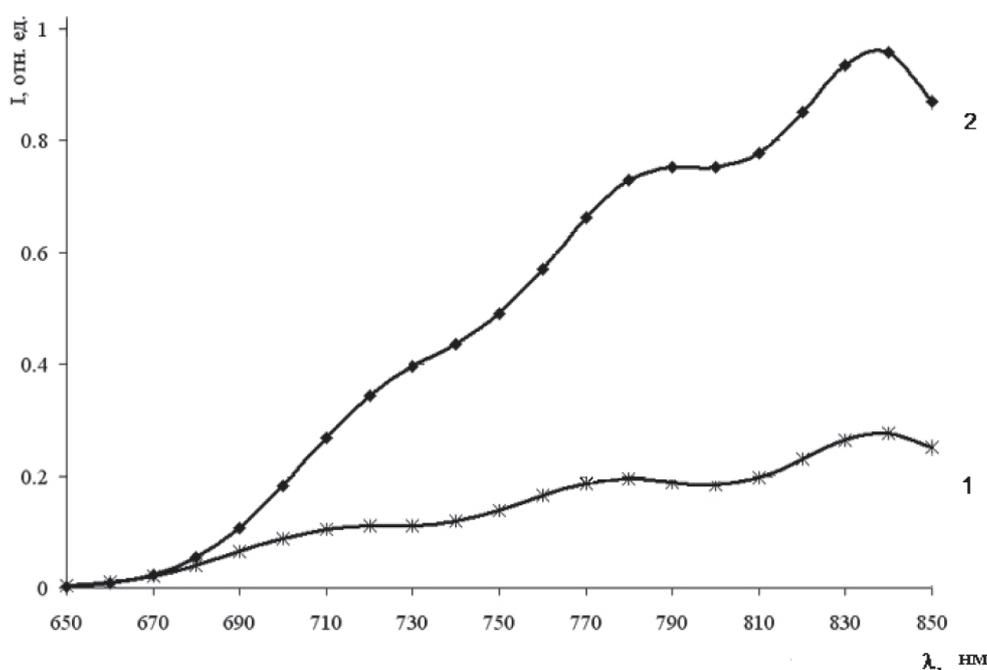


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции пленок CdS и CdS(Li, Cl), осажденных в одинаковых условиях (450 °C): 1 — CdS; 2 — CdS(Li, Cl).

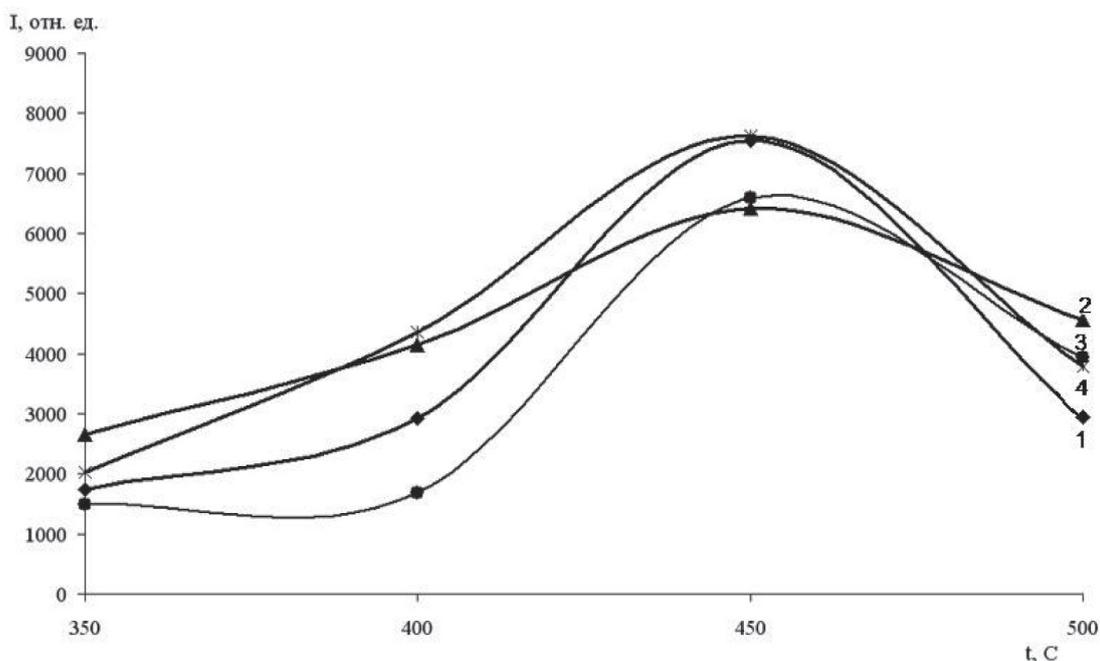


Рис. 4. Зависимость интенсивности фотолуминесценции пленок CdS(Li, Cl) от температуры осаждения: 1 — $1 \cdot 10^{-5}$; 2 — $5 \cdot 10^{-5}$; 3 — $1 \cdot 10^{-4}$; 4 — $1 \cdot 10^{-3}$.

Таблица

Характеристики «элементарных» составляющих полосы ФЛ пленок CdS(Li, Cl) (при двух температурах осаждения)

N, ат. %	R_1		R_2		IR_0	
	λ , нм	A	λ , нм	A	λ , нм	A
450°C						
$1 \cdot 10^{-5}$	727	0,33	783	0,65	841	0,91
$5 \cdot 10^{-5}$	740	0,30	794	0,51	847	0,87
$1 \cdot 10^{-4}$	739	0,44	791	0,69	843	0,97
$5 \cdot 10^{-4}$	749	0,40	780	0,59	848	0,94
$1 \cdot 10^{-3}$	740	0,29	797	0,57	850	0,91
500°C						
$1 \cdot 10^{-5}$	733	0,32	786	0,52	845	0,94
$5 \cdot 10^{-5}$	731	0,28	785	0,55	841	0,90
$1 \cdot 10^{-4}$	736	0,47	790	0,69	843	1,00
$5 \cdot 10^{-4}$	741	0,41	794	0,68	845	0,97
$1 \cdot 10^{-3}$	725	0,34	774	0,63	829	0,94

Обозначения: N — атомная доля (по катиону) Li; A — отношение интенсивности «элементарной» полосы к интенсивности максимума интегральной полосы данного спектра.

температуры напыления приводит к уменьшению интенсивности люминесценции (рис. 3). Максимальной интенсивностью ФЛ обладают пленки, полученные при 450 °С с минимальной концентрацией примеси 10⁻⁵ ат. %.

В работе [1] показано, что три полосы, характерные для легированных пленок CdS, обусловлены наличием комплексом дефектов трех типов: [V_SV_{Cd}] (полоса R₁), [V_{Cd}Cl_S]⁻ (R₂) и [V_{Cd}O_S]²⁻ (IR₀). Так как в случае пленок CdS, легированных Li, «элементарные» полосы ФЛ расположены в тех же диапазонах длин волн, можно считать, что они обусловлены теми же дефектами.

Известно, что увеличение температуры осаждения приводит к формированию более совершенных кристаллических пленок. Одновременно по мере увеличения температуры содержание галогена в осаждаемых слоях уменьшается. Это связано с удалением галогена в виде летучих продуктов пиролиза [Cd(thio)₂Cl₂]. С уменьшением содержания галогена оптическая ширина запрещенной зоны приближается к значению 2,4 эВ, характерному для нелегированного вюрцитного CdS. При этом удаление хлора сопровождается увеличением количества вакансий серы [3], которые затем начинают заполняться кислородом воздуха с образованием комплексов [V_{Cd}O_S]²⁻, ответственных за IR₀-полосу (830—850 нм).

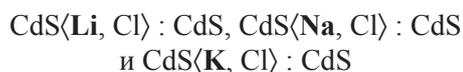
Поэтому смещение полос люминесценции и фотопроводимости в коротковолновую сторону по мере увеличения температуры напыления можно связать с усовершенствованием структуры слоя в целом и отдельных кристаллов, слагающих слой. Действительно, для высокотемпературных пленок R₁-полоса имеет максимум интенсивности люминесценции для длины волны λ = 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 пленок. Пленки, полученные при низкой температуре (350—400 °С), отличаются неоднородностью, вследствие чего обладают малой интенсивностью ФЛ и являются более стабильными к изменениям препаративных условий. Пленки, полученные при 450 °С, имеют уже более совершенную структуру и заметно бóльшую интенсивность ФЛ. Однако увеличение концентрации примеси приводит к едва заметному в пределах погрешности эксперимента уменьшению интенсивности, что может быть обусловлено «гасящим» эффектом большого количества дефектов.

Следует отметить, что сам факт легирования литием исследуемых пленок приводит к увеличению интенсивности ФЛ в области спектра, начиная от 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 меньше атомный номер щелочного металла, тем больше интенсивность ФЛ так, что интенсивность обнаруживает закономерное изменение по положению металла в Периодической системе:



При этом отношение интенсивностей



составляющих полос ФЛ меньше для длинноволновых пиков, то есть влияние примеси на более длинноволновые максимумы меньше, чем на коротковолновые. Вместе с тем все полосы смещаются в длинноволновую сторону для пленок, легированных более крупными атомами. По длинам волн пленки располагаются в следующий ряд:



Так как три элементарные полосы фотолюминесценции обусловлены комплексами дефектов [V_SV_{Cd}], [V_{Cd}Cl_S]⁻ и [V_{Cd}O_S]²⁻, влияние легирующих металлов на положение и интенсивность полос, по-видимому, косвенное и осуществляется через взаимодействие с центрами безызлучательной рекомбинации.

Мы предполагаем, что причиной увеличения интенсивности ФЛ легированных пленок по сравнению с «чистыми» является блокировка каналов конкурирующей рекомбинации [1]. Наиболее вероятно, что ионы M_i⁺ щелочных металлов занимают междоузлия в решетке [6]. При этом возможна их ассоциация с акцепторами, снижающая количество центров конкурирующей рекомбинации. С другой стороны, этот эффект частично может быть связан с увеличением концентрации носителей заряда в зоне проводимости при легировании пленок щелочными металлами. Ионизация междоузельных донорных центров увеличивает концентрацию носителей заряда в зоне проводимости, вследствие чего увеличивается интенсивность ФЛ, поскольку известно, что интенсивность люминесценции

$$I = \beta n N r;$$

где β — вероятность рекомбинации; n — концентрация свободных носителей; Nr — концентрация рекомбинационных центров.

Исходя из размерного фактора, можно оценить возможность образования дефектов Li_i , Na_i и K_i . Ранее [2] 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 $r_{Li} = 0,156 \text{ нм} < r_{Na} < r_K$, междоузельное положение лития тем более не является затрудненным с пространственной точки зрения. Вместе с тем нельзя полностью исключать замещения атомом Li катионного узла с образованием акцепторного дефекта



В этом случае литий, а, возможно, и другие щелочные металлы, становится конкурентом образованию собственных дефектов V_{Cd}^{2-} , и частичная реализация такого механизма могла бы объяснить минимум на кривых электропроводности. Однако в спектрах люминесценции не появляется новых полос; качественно спектры не изменяются при введении элементов Ia группы. Поэтому альтернативным механизмом следует считать разрушение вакансионных комплексов с образованием неактивных дефектов или их ассоциатов, например,



Разрушение сложных центров свечения объясняет в то же время минимум интенсивности люми-

несценции, наблюдавшийся для пленок $CdS\langle Na, Cl \rangle$, $CdS\langle K, Cl \rangle$ и совпадающий с минимумом электропроводности [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наумов А.В., Болгова Т.Г., Семенов В.Н., и др. Люминесценция и фотопроводимость пленок сульфида кадмия, легированных элементами I группы // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 5. С. 523—529.
2. Клюев В.Г., Майорова Т.Л., Наумов А.В., и др. Люминесценция и электрические свойства пленок CdS, легированных калием и натрием // Журнал прикладной спектроскопии. 2005. Т. 72. № 4. С. 509—513.
3. Наумов А.В., Семенов В.Н., Гончаров Е.Г. Свойства пленок CdS, полученных из координационных соединений кадмия с тиомочевинной // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 6. С. 647—652.
4. Келле Х.Й., Кирс Я.Я., Тулва Л.Т. К вопросу о происхождении оранжевой и красной люминесценции сульфида кадмия // Материалы III Всесоюзного Совещания «Проблемы физики соединений $A^{II}B^{VI}$ » (18—20 июля 1972). Т. 2. Вильнюс, 1972. С. 85—89.
5. Шейнкман М.К., Ермолович И.Б., Беленький Г.Л. Механизмы оранжевой, красной и инфракрасной фотолюминесценции в монокристаллах CdS и параметры соответствующих центров свечения // Физика твердого тела. 1968. Т. 10. № 9. С. 2628—2638.
6. Шейнкман М.К., Корсунская Н.Е. Фотохимические реакции в полупроводниках типа АПВVI // Физика соединений АПВVI, под ред. А.Н. Грегобиани, М.К. Шейнкмана. М.: Наука, 1986. С. 109.