

## РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК СУЛЬФИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РАСПЫЛЕНИЯ

© 2009 В. Г. Ключев, Т. Л. Майорова, М. Фам Тхи Хаи, В. Н. Семенов

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

Поступила в редакцию: 29.01.2009 г.

**Аннотация.** Проведено исследование рекомбинационных свойств пиролитических пленок ZnS, чистых и легированных Na или K совместно с хлором. Наблюдалось, что исследуемые пленки ZnS при комнатной температуре имеют две полосы люминесценции в зеленой и красной области спектра. Исследовано влияние условий синтеза на люминесцентные свойства образцов. Установлено, что интенсивность люминесценции исследуемых структур увеличивается по мере увеличения температуры синтеза и уменьшения концентрации примеси от  $10^{-3}$  ат.% до  $10^{-5}$  ат.%. Полученные результаты позволяют сформулировать оптимальные условия получения пиролитических пленок сульфида цинка, легированных Na или K, с наилучшими люминесцентными свойствами.

**Ключевые слова:** сульфид цинка, фотолюминесценция, центры излучательной рекомбинации, активирующие примеси.

### ВВЕДЕНИЕ

Ранее были исследованы пленки CdS, чистые и легированные щелочными металлами, полученные методом пиролиза [1, 2]. Такие структуры проявили ряд интересных и полезных свойств. Они обладают высоким квантовым выходом фотолюминесценции, являются устойчивыми к воздействию мощного ультрафиолетового излучения и проявляют способность к запасенной проводимости.

С другой стороны, для пленок состава  $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$  и  $Cd_{0,5}Zn_{0,5}S$  наблюдалась значительная неустойчивость данных образцов к воздействию УФ излучения. При этом зависимость интенсивности люминесценции от времени УФ облучения различается в зависимости от интенсивности УФ излучения, а так же от температуры напыления пленок [3].

Предметом наших исследований являются рекомбинационные свойства пиролитических пленок ZnS, чистых и легированных щелочными металлами. Данная работа представляет интерес как в фундаментальном плане исследования свойств новых структур и закономерностей образования в них структурных дефектов, обуславливающих рекомбинационные процессы, так и в прикладном, в частности, для оптимизации технологии синтеза новых структур на основе сульфидов цинка и кадмия с заданными свойствами.

В представленной работе исследовались пиролитические пленки ZnS, легированные щелочными металлами (в данном случае, например, Na или K) совместно с хлором. В работе получены спектры фотолюминесценции при комнатной температуре, исследовано влияние условий синтеза на люминесцентные свойства образцов. Наблюдалось, что исследуемые пленки ZnS имеют две полосы люминесценции в зеленой и красной области спектра, что не свойственно для данных материалов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы получали методом пиролиза — распылением растворов тиомочевинных координационных соединений на нагретую подложку. Температура подложки варьировалась от  $350^{\circ}C$  до  $500^{\circ}C$ . Данный метод описан в работе [4]. Для получения исследуемых пленок использовали  $ZnCl_2$ , тиомочевину и NaCl, KCl, в качестве легирующих добавок. Концентрация примеси варьировалась в диапазоне  $10^{-5} \div 10^{-3}$  ат.%.

Исследования фотолюминесценции проводились на установке, которая позволяет регистрировать спектры в диапазоне 400—850 нм. Образцы возбуждали светом с длиной волны  $\lambda = 365$  нм. Измерения проводились при комнатной температуре.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В спектрах фотолюминесценции исследуемых пленок ZnS, чистых и легированных калием и натрием, наблюдалась широкая полоса в области спектра от 450 до 650 нм (I полоса) и полоса фотолюминесценции, максимум интенсивности которой соответствует  $\lambda \approx 750 \pm 10$  нм (II — полоса) (рис. 1). При этом I полоса, очевидно, является сложной, состоит из нескольких элементарных составляющих с максимумами при 450—480 нм, 520 нм, 575—590 нм и 640—650 нм.

Известно, что ZnS относится к широкозонным полупроводникам — оптическая ширина запрещенной зоны составляет 3,58 эВ. У чистого ZnS может наблюдаться, так называемое, «краевое» излучение при 380 нм, соответствующее ширине запрещенной зоны, но оно возникает при высокой плотности энергии возбуждения [5].

Помимо этого сульфид цинка обладает «самоактивированной» люминесценцией в области спектра 450—480 нм. Центром, ответственным за люминесценцию при этой длине волны, является однократно отрицательно заряженная вакансия цинка  $V'_{Zn}$  [6, 7].

В работе [8] в результате термического отжига исследуемых образцов показано, что за полосу фотолюминесценции с максимумом при 520 нм ответственны вакансии серы  $V_S$ .

Кроме того, сульфиду цинка присуща люминесценция, связанная с введением активирующих примесей. В зависимости от природы примесей

положение максимума полосы свечения смещается от 520 нм до 750 нм [9].

Природу полосы вблизи 750 нм следует отнести к присутствию кислорода в слоях ZnS, поскольку исследуемые пленки были получены на воздухе и поэтому практически невозможно избавиться от присутствия кислорода. При этом у кислорода мало конкурентов и он занимает вакансии серы. В работе [10] показано, что полоса фотолюминесценции с максимумом при 730 нм более интенсивна, когда содержание кислорода в кристаллах заметно превышает предел его растворимости в ZnS, что достигается для образцов, выращенных при большом избытке серы. В литературе отмечается, что свечение при 730 нм типично для образцов, в которых образование междоузельного цинка  $Zn_i$  затруднено [9]. Присутствие легирующей примеси (Na и K), которая занимает междоузельное положение [2], также может затруднять образование центров связанных с кислородом. Возможно, это обусловлено поляризующей способностью данного щелочного металла (ионный радиус  $Na^+$  — 0,095 нм,  $K^+$  — 0,133 нм). На рис. 1 видно, что присутствие легирующей примеси (Na и K) приводит к уменьшению интенсивности II-полосы по сравнению с чистыми пленками ZnS.

Исследование спектров фотолюминесценции пиролитических пленок ZnS, легированных металлами Na, K с разной концентрацией примеси и температурой напыления, показало, что, как правило, интенсивность люминесценции исследуемых

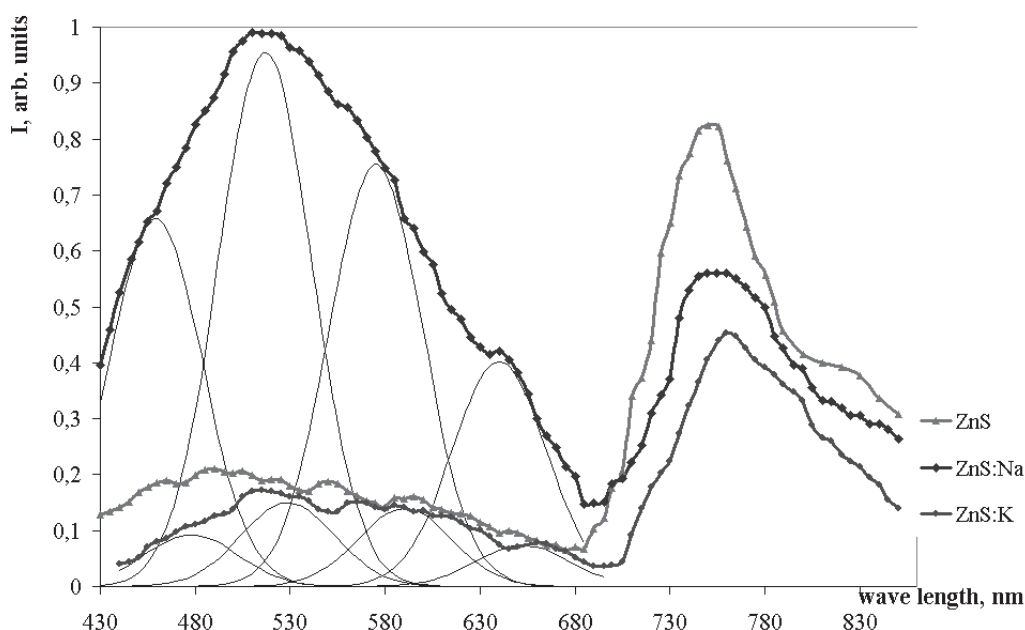
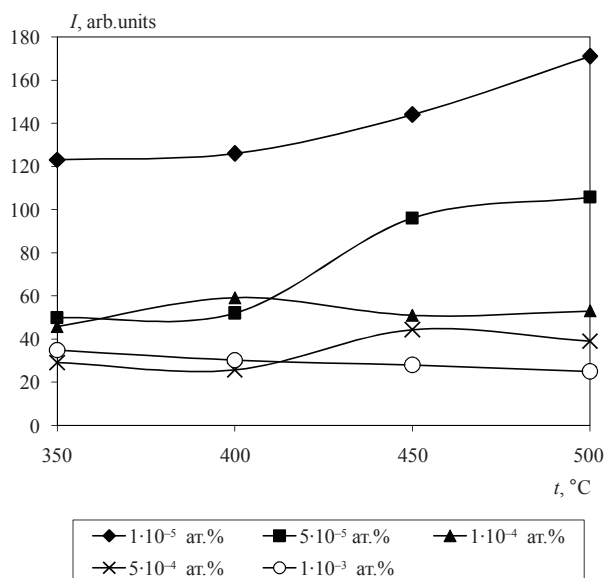


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции пленок ZnS, легированных Na или K.

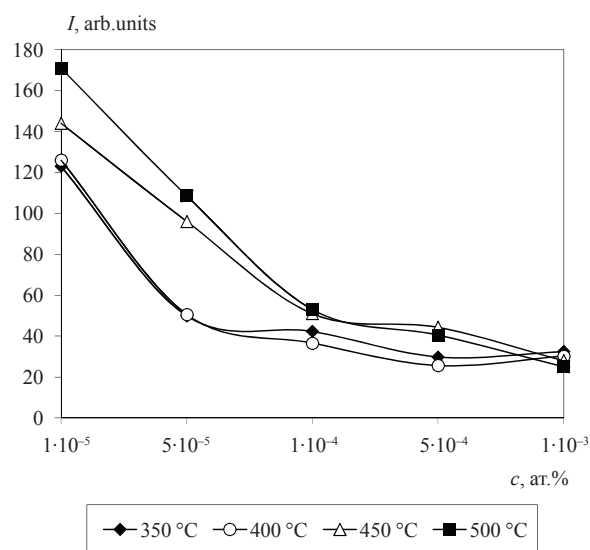


**Рис. 2.** Зависимость интенсивности II-полосы люминесценции пленок ZnS, легированных Na, от температуры напыления.

структур незначительно увеличивается при увеличении температуры синтеза. В случае пленок с концентрацией Na  $c_{\text{Na}} = 1 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-5}$  ат.% проявляется увеличение интенсивности люминесценции II-полосы при увеличении температуры напыления (рис. 2). Увеличение интенсивности фотолюминесценции обусловлено усовершенствованием структуры пленки по мере роста температуры.

При увеличении концентрации примеси (Na или K) от  $10^{-5}$  ат.% до  $10^{-3}$  ат.% интенсивность люминесценции как I-полосы, так и II-полосы резко уменьшается (рис. 3). Возможно, это обусловлено явлением концентрационного тушения. При достаточно больших концентрациях примеси (активатора) нарушается взаимная изоляция центров излучательной рекомбинации. Возникающее взаимодействие таких центров друг с другом приводит к уменьшению вероятности излучательного перехода.

Таким образом, анализ зависимостей интенсивности люминесценции от условий синтеза позволяет сформулировать оптимальные условия получения пиролитических пленок сульфида цинка, легированных Na или K с наилучшими люминесцентными свойствами.



**Рис. 3.** Зависимость интенсивности фотолюминесценции пленок ZnS, легированных Na, от концентрации примеси.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Майорова Т.Л., Ключев В.Г. // Журнал прикладной спектроскопии. 2007. Т. 74. № 3. С. 362—366.
2. Майорова Т.Л. Люминесцентные и фотоэлектрические свойства пиролитических пленок сульфида кадмия чистых и легированных. Дис. канд. физ.-мат. наук. 2007. Воронеж, 146 с.
3. Метелева Ю.В., Семенов В.Н., Ключев В.Г. // Неорганические материалы. 2001. Т. 29. № 12. С. 1435—1438.
4. Майорова Т.Л., Ключев В.Г., Наумов А.В., Семенов В.Н. // Журнал прикладной спектроскопии. 2005. Т. 72. № 4. С. 509—513.
5. Казанкин О.Н., Марковский Л.Я., Миронов И.А. Неорганические люминофоры. Л., 1975. 191 с.
6. Парфианович И.А., Саломатов В.Н. Люминесценция кристаллических веществ. Иркутск, 1977. 166 с.
7. Кучакова Т.А., Весна В.Г., Макара В.А. // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. № 11. С. 1316—1320.
8. Бачериков Ю.Ю., Ворона И.П., Оптасюк С.В. и др. // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. № 9. С. 1025—1029.
9. Голубева Н.П., Фок М.В. // Журнал прикладной спектроскопии. 1972. Т. 17. № 2. С. 261—268.
10. Морозова Н.К., Каретников И.А., Плотниченко В.Г. и др. // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. № 1. С. 39—43.

Ключев Виктор Григорьевич — профессор Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208394, e-mail: vgklyuev@rambler.ru

Klyuev V.G. — professor, Voronezh State University; tel.: (4732) 208394, e-mail: vgklyuev@rambler.ru

---

*Майорова Татьяна Львовна* — ассистент Воронежской государственной лесотехнической академии; тел.: (4732) 537712, e-mail: mtl084@yandex.ru

*Фам Тхи Хаи Мьен* — аспирант Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208780, e-mail: phamhaimien@yahoo.com

*Семенов Виктор Николаевич* — профессор Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208404

---

*Maiorova T.L.* — assistant, Voronezh State Forestry Engineering Academy; tel.: (4732) 537712, e-mail: mtl084@yandex.ru

*Pham Thi Hai Mien* — post-graduate student, Voronezh State University; tel.: (4732) 208780, e-mail: phamhaimien@yahoo.com

*Semenov V.N.* — professor, Voronezh State University; tel.: (4732) 208404