

М.Т. Габдуллин, К.М. Смаилов, Х.К. Оспанов

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, ТОО «Физико-технический институт», Алматы, Казахстан

E-mail: kenzhegalismailov@gmail.com

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНЫХ СИНТЕЗИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАДМИЯ И ЦИНКА ИЗ УНИТИОЛАТНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Аннотация. В этой работе представлены результаты исследования по теме «Разработка и реализация технологий получения полупроводниковых, фоточувствительных и люминесцентных наноматериалов на основе процессов направленного синтеза сульфидов металлов из унитиолатных координационных соединений» под руководством профессора Х.К. Оспанова (КазНУ им. аль-Фараби) и активным заведующего лабораторией Клименова В.В. (ТОО «Физико-технический институт»).

Данная работа финансировалась МОН РК по бюджетной программе 055 «Фундаментальные и прикладные научные исследования», специфика 149 «Прочие услуги и работы» по программе: «Развитие нанонауки и нанотехнологий в Республике Казахстан на 2010-2012 годы». Представлены годовые отчеты «Изучение люминесцентные и электрофизических свойств наноструктурных сульфидов металлов, осажденных методом термической деструкции унитиолатных координационных соединений». В работе рассматривается выращивание микрокристаллов на многокомпонентном силикатном стекле, в котором полупроводниковая фаза, концентрации приблизительно 1%, была растворена в течение синтеза. При вторичной термической обработке стеклянных образцов, зародышеобразование и рост полупроводниковых микрокристаллов происходит в результате диффузионного фазового разложения пересыщенного твердого раствора. Последующие годы материалы проверялись неоднократно сотрудниками национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа при КазНУ им. аль-Фараби под руководством PhD Габдуллина М.Т.

Ключевые слова: унитиолатный комплекс, сульфиды, полупроводники, дефекты кристаллической решетки, ширина запрещенной зоны, 2,3 димеркаптопропансульфанат натрия, термолиз.

Введение

Сульфидкадмия и цинка относится к наиболее широко исследованным тонкопленочным полупроводниковым материалам. Осаждение слоев сульфида кадмия и цинка, пригодных по своему качеству для изготовления солнечных элементов, осуществляется с помощью различных методов [1].

В технологии полупроводниковых материалов особое значение имеет сульфиды металлов, обладающие интересными оптическими, электрическими и фотоэлектрическими свойствами. На их основе уже создан ряд важных приборов: источники, приемки и преобразователи энергии, тем не менее, они остаются весьма перспективными для создания солнечных элементов, фоторезисторов и фотодиодов [2].

В последнее время в технологии тонких пленок сульфидов металлов доминируют методы, основанные на химических процессах. В этом плане весьма перспективен метод пиролиза аэрозоля содержащего сульфидгидридные группы SH в координационных соединениях. Простота управления данным процессом позволяет варьировать в широких пределах режимы и условия осаждения тонких пленок [2]. Это дает возможность получить пленки с различными дефектами структурой, что в свою очередь позволяет контролировать концентрацию и тип дефекта. Все это делает метод пиролиза аэрозоля весьма удобным и перспективным в использовании. Таким образом, разработка технологии получения полупроводниковых материалов, фоточувствительных, люминес-

центных наноматериалов на основе целенаправленного синтеза пленок сульфидов металлов (CdS, ZnS и их бинарных соединений) из унитиолатных координационных соединений является весьма актуальной задачей, а перспективность такого исследования не вызывает сомнений для создания солнечных элементов [2].

До сих пор ограниченность применения этого метода было связано тем, что не был разработан и сформулирован целенаправленный подход к получению пленок с воспроизводимыми и заранее заданными характеристиками, основанный на знаниях механизма протекающих процессов. Перспективные решения этой задачи заключаются в изучении процессов термолиза унитиолатных координационных соединений кадмия, различных стадий формирования пленок сульфидов металлов, а также связанных с ним процессов адгезии и осаждения тонких слоев на нагретую подложку многих металлов ранее предложенным одним из авторов. Мы, этот метод использовали для синтеза сульфидов кадмия и цинка методом осаждения из унитиолатных координационных соединений [3-10].

При исследовании процессов, протекающих на нагреваемой подложке, впервые выявлены стадии формирования пленки, предложен механизм адгезии сульфидов кадмия и цинка к подложке за счет взаимодействия смешанных координационных соединений с подложкой из поликристаллического кремния. Впервые изучены люминесцентные характеристики пленок сульфидов кадмия и цинка, осажденных из унитиолатных комплексных соединений.

Следует отметить, что данный метод химического осаждения имеет ряд преимуществ перед другими методами. Во-первых, относительная простота получения различных полупроводниковых материалов и смешанных соединений на этой основе. Во-вторых, возможность введения активных примесей и создания тонких слоев в одном технологическом режиме. В-третьих, данный метод даёт возможность значительно расширить диапазон применения полезных свойств получаемых материалов [2]. Осаждение слоев сульфи-

дов на подложку из поликристаллического кремния позволяет одновременно создать р-п-переход, который играет ключевую роль в преобразовании солнечной энергии в электрическую. Практически важным является то, что для осаждаемых пленок можно непосредственно определить ширину запрещенной зоны, фоточувствительность и люминесцентные свойства [2].

В связи с этим данная работа посвящена изучению люминесцентных и электрофизических свойств наноструктурных сульфидов кадмия и цинка, осажденных методом термической деструкции унитиолатных координационных соединений, с целью получения сульфидов кадмия и цинка, используемых для получения солнечной энергии.

Наиболее перспективным для синтеза полупроводниковых материалов является – 2,3 димеркаптопропансульфанат натрия (унитиол), который в настоящее время находит широкое применение в различных областях науки и техники. Установления термодинамических закономерностей процесса термолиза унитиолатных комплексов кадмия и цинка позволяет сформулировать научно-обоснованный подход к получению высокоэффективных полупроводниковых материалов, имеющих важное практическое и прикладное значение в получении солнечной энергии [1]. Примечательно, что промежуточными продуктами термического разложения комплексов кадмия и цинка обладают интересными оптическими, электрическими, магнитными и полупроводниковыми свойствами [2,3].

Экспериментальная часть

Методология приготовления синтеза сульфидов кадмия и цинка в отдельности заключается в том, что использовались унитиолатные комплексы кадмия и цинка только особой чистоты. Навески взвешивались на электронных весах.

В работе [16] изучены свойства тонких пленок сульфида кадмия и цинка, легированных щелочными металлами и галогенами (Cl, Br). Показана возможность получения люминесцентных и фоточувствительных пленок сульфида кадмия, легированных элементами Ia и VIa групп перио-

дической системы, методом пиролиза аэрозоля, при введении солей щелочных металлов в раствор унитиолатных координационных соединений галогенидов кадмия. Установлено, что примеси элементов Ia группы не образуют координационных соединений с унитиолом в водном растворе. Для Rb и Cs возможно образование ионного комплекса, за счет ион-дипольного взаимодействия щелочного металла с молекулой унитиола. Определены оптимальные условия получения пленок с максимальной фотопроводимостью и фотолюминесценцией. Такими свойствами обладают образцы, полученные при температуре 450⁰C и концентрациях примеси щелочного металла 1·10⁻⁵ ат % и 1·10⁻³ ат% по катиону [16].

[15] Особенности совместного легирования пленок CdSc примесями металлов Ia группы и элементами VIIa обусловлена тем, что ионы щелочных металлов, не образующие координационных соединений с унитиолом занимают междоузлия в решетке CdS, тогда как атомы Cl, Br, связанные в координационные соединения [Cd(Un)₂Hal₂], замещают узлы серы. Это приводит к формированию примесных дефектов Me_i⁺ и Cl_s⁺, Br_s⁺. Введение примеси щелочных металлов приводит к очувствлению люминесценции и фотопроводимости, связанной с галогенными центрами Γ_s⁺, так как Me_i⁺ перекрывают каналы безизлучательной рекомбинации и делают более эффективной излучательную рекомбинацию. Легирование пленок элементами Ia группы не сказывается на форме и спектральном положении полос люминесценции, то есть, данные примеси не участвуют в создании новых центров свечения, отвечающих за наблюдаемые полосы. Показано, что зависимость удельной электропроводности от концентрации металла обладает минимумом, который смещается в сторону больших концентраций, при переходе от Li к Cs. Экстремальное поведение электропроводности может быть связано с компенсационными эффектами, которые наступают вследствие ассоциации доноров Me_i⁺ с глубоким акцептором S_i⁻, обладающим небольшим сечением захвата, что

приводит к понижению концентрации электронов в зоне проводимости[15].

Также рассмотрены [16] спектрально-люминесцентные свойства сульфида кадмия, легированного примесями щелочных металлов. В спектрах люминесценции всех образцов, как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота, наблюдалась широкая сложная полоса, лежащая в области от 600 нм до ближнего ИК-излучения. Эта полоса содержит три составляющие с максимумами 730, 785 и 840 нм. Для монокристаллов, полученных из [Cd(Un)₂Cl₂] и [Cd(Un)₂Br₂], на основании люминесценции и фотопроводимости было установлено, что центр рекомбинации, отвечающий за коротковолновую красную (R₁) полосу люминесценции (730 нм), является комплексом [V_{Cd}V_S] собственных дефектов. В процессе превращения ТКС в сульфид происходит сохранение части ковалентных связей Cd-Cl, Cd-Br. Полоса люминесценции 760-780 нм (R₂) обусловлена центрами вида [V_{Cd}Cl_S], она аналогична голубой полосе сульфида цинка, легированного хлором, природа, которой хорошо изучена [16]. Ближняя ИК полоса (IR₀) является наиболее интенсивной (840 нм) и фиксируется всегда как самая яркая независимо от природы ТКС и температуры осаждения. Согласно исследованиям [16], эти центры представляют собой [V_{Cd} O_S]²⁻, которые образуются путем замещения кислородом вакансий серы, в процессе синтеза пленки. Аналогичные полосы ФЛ пленок, наблюдаются и для CdS, осажденного в присутствии элементов Ia и VIIa группы [16].

Таким образом, установлены общие закономерности получения наноструктурных сульфидов кадмия и цинка из унитиолатных координационных соединений. Полученный комплекс экспериментальных данных позволит выделить отдельные стадии процесса осаждения образцов, а также некоторые технологические особенности синтеза полупроводниковых соединений из унитиолатных координационных соединений.

Процессы, протекающие в исходных растворах при комнатной температуре и в

условиях, необходимых для получения слоев на поверхность подложки, в основном, идентичны. Схожесть составов комплексных соединений, образуемых в исходном растворе и осажденных на нагреваемой подложке, обусловлена мгновенным, испарением растворителя на подложке фиксируется в качестве промежуточного этапа однородные катионные и смешанные нейтральные комплексы. В некоторых случаях растворитель может входить в состав внутренней сферы в виде координированной молекулы воды.

Формирования тонких слоев происходит за счет освободившихся валентных возможностей фрагментов – Me – S, образующихся в процессе термодеструкции комплексов, которые и взаимодействуют с сульфидом, формирующимися на активном центре подложки. Таким образом, реализуется островной характер роста пленки. Срастаясь, островки создают сетчатый рельеф, пронизанный каналами. Такая дефектная структура пленки способствует дальнейшему росту слоя путем заполнения каналов и пустот.

Исследованы нано- и монокристаллические образцы, полученные при различных технологических режимах. С целью проведения сравнительного анализа люминесцентных свойств нанокристаллов и монокристаллов были выбраны монокристаллы CdS, спектр которых содержал в видимой области три полосы свечения ($\lambda_1=540$ нм, 590 нм, 740 нм) или две полосы ($\lambda=540$ нм, 750 нм). В CdS монокристаллах различные группы полос люминесценции условно обозначают в соответствии с их цветовым восприятием: голубое, зеленое, оранжевое, красное и инфракрасное излучение. За исключением голубого свечения, обусловленного излучательной аннигиляцией свободных и связанных экситонов, остальные виды свечения обусловлены примесными атомами и дефектами кристаллической решетки. «Оранжевое» излучение в монокристаллах CdS регистрируется в спектральной области от 1,8 до 2,0 эВ. Красное излучение CdS наблюдается как в нелегированных, так и в легированных медью и серебром кристаллах, а также в CdS, облученном по-

током электронов, тепловых нейтронов или ионов азота. Положение максимума красной полосы CdS изменяется в пределах 1,40-1,73 эВ при $T=77$ К, что, как и в случае оранжевого излучения, свидетельствует о проявлении в люминесценции различных центров. Красную полосу разделяют на коротковолновую (КВ) ($E_{\max}\approx 1.70-1.72$ эВ) и длинноволновую (ДВ) ($E_{\max}\approx 1.59$ эВ).

Как показано в отчете о НИР [2], продукты разложения соединений, в частности сульфиды кадмия и сульфиды цинка обладают ярко выраженным полупроводниковым свойствами, и могут использоваться в полупроводниковой технике. С учетом оптимальных условий осаждения тонких слоев [13] были получены полупроводниковые пленки сульфидов кадмия и цинка с наиболее ярко выраженными полупроводниковыми свойствами. Экспериментальные данные по измерению оптической ширины запрещенной зоны (E_g), удельной электропроводности (σ), пикнометрической плотности (ρ), положения максимумов фотопроводимости (E_{ps}), фотолюминесценции (E_{pl}) пленок из хлоридных унитиолатных комплексных соединений, представлены в таблице 1.

Полученные экспериментальные значения некоторых свойств, в частности ширина запрещенной зоны удовлетворительно согласуются с литературными данными для массивных образцов. В некоторых случаях природа комплексов существенно влияет на свойство пленок, полученных из них. Избыток атомов серы во внутренней сфере катионного комплекса затрудняет образование вакансий серы, что сказывается на отсутствии люминесцентных свойств и сравнительно небольших значениях электропроводности пленок (таблица 2).

Установлено, что пленки сульфидов кадмия и цинка, полученные из хлоридных комплексов (иногда из бромидных), обладают наибольшей кратностью фототока и максимальной интенсивностью свечения. Формирование тонких слоев сульфидов кадмия и цинка методом пиролиза аэрозоля происходит в неравновесных условиях, что сказывается на образовании менее совершенной структуры по сравнению с мас-

сивными образцами. На это указывает несколько заниженные значения плотности пленок и рассчитанные значения подвижности носителей тока [14].

Таблица 1. Физические свойства тонких слоев сульфидов кадмия и цинка[13-14]

Сульфид металла	E_g , эВ	σ См/м	E_{ps} , эВ	E_{pl} , эВ	P , г/см ³
ZnS	3,6	$8 \cdot 10^{-7}$	3,5	2,65	4,25
CdS	1,4	$1 \cdot 10^{-3}$	1,55	-	7,1

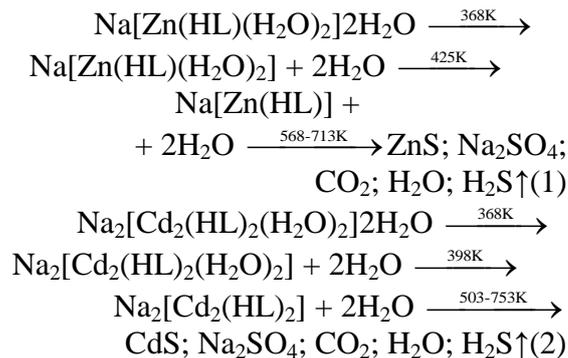
Таблица 2. Природа оптически активных центров и преобладающих дефектов в образцах сульфидов цинка и кадмия, полученных из унитиолатных координационных соединений [2-3]

Люминофор	ZnS		CdS	
	λ , нм E , эВ	Вид дефекта	λ , нм E , эВ	λ , нм E , эВ
Синее	440-470 2,80-2,64	$V_{Zn^{2+}}$ (V_{ZnCl_2})	-	-
Голубое	-	-	-	-
Зеленое	520-530 2,38-2,34	(V_{ZnO_s})	515-540 2,1-2,3	E_g
	545-565 2,28-2,19	(V_{ZnO_i})	-	-
Оранжевое	-	-	-	-
Красное	-	-	-	-
	-	-	730 1,7	-
	-	-	780 1,59	-
Инфракрасное	-	-	810 1,53	-

Подбором концентраций различных активаторов автором были установлены условия синтеза легированных образцов, обладающих с практической точки зрения важными полупроводниковыми свойствами. Введение активных легирующих добавок позволяет значительно увеличить кратность фототока, интенсивность люминесценции и сместить максимум этих параметров в заданную область.

На основании данных рентгенофазового и дериватографического анализов, ИК спектроскопии твердых продуктов можно представить общую схему разложения

термолиза унитиолатных комплексов кадмия и цинка[2-8].



Согласно выше проведенным исследованиям, образование основного твердофазного продукта – сульфида кадмия и цинка – определяется, главным образом, природой комплексообразователя, тогда как характер побочных летучих продуктов термолиза зависит от природы координированных и внешнесферных анионов. Химизм разложения унитиолатных комплексов кадмия и цинка аналогичен, а температура разложения комплексов, для стадии деструкции, колеблется в интервале 523-713 К.

Природа комплексов существенно влияет на свойства пленок, полученных из них. Избыток атомов серы во внутренней сфере катионного комплекса затрудняет образование вакансий серы, что сказывается на отсутствии люминесцентных свойств и сравнительно небольших значениях электропроводности пленок.

Продукты разложения унитиолатного комплекса кадмия могут также удаляться от поверхности в конвекционный поток водорода диффузии через тот же приповерхностный слой, через который унитиолатный кадмия диффундировали к поверхности подложки. При более высоких температурах унитиолатные комплексы кадмия могут распадаться, не доходя до поверхности подложки. В этом случае продукты распада, прежде чем достигнуть поверхности подложки, должны преодолеть оставшийся приповерхностный слой путем диффузии. Это замедляет процесс встраивания исходных

лекул в кристаллическую решетку и увеличивает вероятность их ухода в конвекционный поток. В общем случае не все молекулы, достигнувшие поверхности растущей пленки, встраиваются в узлы кристаллической решетки. Часть молекул возвращается в паровую фазу. Транспорт молекул, предположительно в основном ограничивается диффузией через тонкий (порядка 1 мм по толщине) приповерхностный ламинарный слой газа водорода. Выше этого слоя исходные компоненты и продукты реакции достаточно хорошо перемешаны благодаря конвекции.

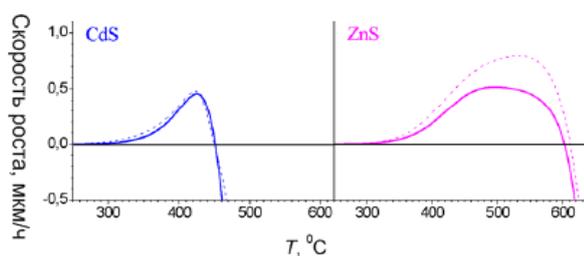


Рисунок 1 – Сравнение расчетных (пунктирные кривые) и экспериментальных (сплошные кривые) температурных зависимостей скорости роста для соединений ZnS и CdS(составлен авторами)

Экспериментально было обнаружено, что на конечной стадии роста пленки скорость уменьшается и, в конечном счете, рост прекращается вообще («эффект насыщения роста»). Это можно связать с реиспарением сульфида и учесть посредством введения новой части отраженного потока.

Синтез полупроводниковых соединений в диэлектрической матрице, кроме принципиально важной возможности получения кристаллов микроскопических размеров, имеет еще одно преимущество. Действительно, поскольку концентрации кристаллической фазы в матрице относительно невелика, оказывается возможной непосредственно записывать спектры поглощения кристаллов на относительно толстых образцах, получаемых механической полировкой. Таким образом, подобные

гетерогенные стекла оказываются новым, чрезвычайно удобным объектом для исследования размерных эффектов в полупроводниках.

В работе также рассматривается выращивание микрокристаллов на многокомпонентном силикатном стекле, в котором полупроводниковая фаза, концентрации приблизительно 1%, была растворена в течение синтеза. При вторичной термической обработке стеклянных образцов зародышеобразование и рост полупроводниковых микрокристаллов происходит в результате диффузионного фазового разложения пересыщенного твердого раствора. Установлена экспериментальная зависимость среднего радиуса микрокристалла CdS как функция времени нагрева для ряда температур. Величина среднего радиуса микрокристалла для образца была определена методом малоуглового рентгеновского рассеяния в аппроксимации сферических частиц.

Стадия роста переконденсации характеризуется стационарным (установившимся) состоянием распределения по размерам, которое не зависит от начальных условий, и для этого распределения было получено аналитическое выражение. Это выражение фактически описывает распределение по размерам полупроводниковых частиц, выращенных по рассматриваемой методике. Этот факт дает возможность принять во внимание дисперсию размеров микрокристаллов при выполнении количественного анализа экспериментальных результатов, рассмотренную в этой работе.

Также наночастицы CdS получали путем быстрого смешивания, при комнатной температуре водных растворов сульфата кадмия (марки «ОЧ») с унитиолом (марки «ОЧ»). Необходимо отметить, что наличие в спектре достаточно хорошо разрешенного экситонного пика при 360 нм может служить указанием на относительно узкое распределение частиц по размерам в растворах, стабилизированных желатином.

При большей концентрации CdS этот пик становится менее выраженным, появляется дополнительное поглощение в области 370-450 нм и край полосы, характеризующийся максимумом при 360 нм, поскольку смещается в длинноволновую сторону. Все это свидетельствует о том, что наряду с частицами, которым принадлежит спектр 3, присутствуют также более крупные образования.

Как видно из рисунка 2 снимок поверхности одного из образцов пленок х, полученный с помощью атомно-силового микроскопа показывает, что шероховатость поверхности колеблется от 2 нм до 8 нм.

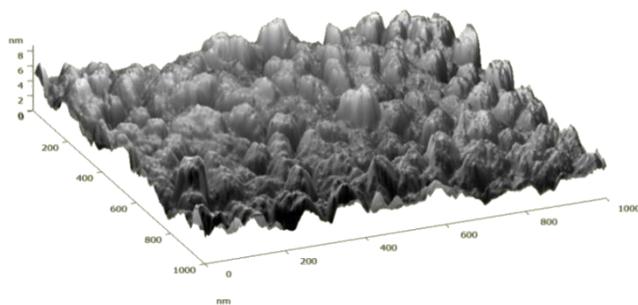


Рисунок 2 – снимок поверхности одного из образцов пленок х, полученный с помощью атомно-силового микроскопа (составлен авторами)

Все образцы имеют одинаковую морфологию в виде равномерно распределенных кристаллитов различного диаметра по поверхности образца.

При исследовании кристаллитов на поверхности пленки было обнаружено, что к максимальной заселенности относятся кластеры с диаметром около 65 нм. Методами статического анализа было подсчитано распределение концентрации кристаллитов от их диаметра (рисунок 3).

Максимальное количество кластеров приходится на размер 65 нм, однако в распределении присутствуют еще 2 максимума на 42 нм и на 87 нм, а хвосты простираются от 8 нм (предел чувствительности зонда) до 212 нм (предел диапазона сканирования и последующей мат. обработки снимка).

Максимальное количество кластеров приходится на размер 65 нм, однако в распределении присутствуют еще 2 максимума на 42 нм и на 87 нм, а хвосты простираются от 8 нм (предел чувствительности зонда) до 212 нм (предел диапазона сканирования и последующей мат. обработки снимка).

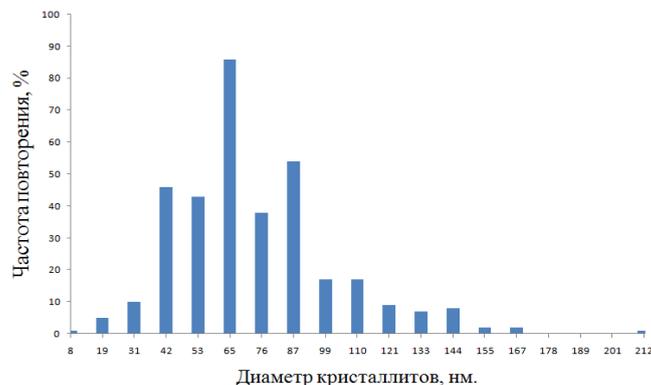


Рисунок 3 – Распределение концентрации кристаллитов от их диаметра

Таблица 3 – Сравнение некоторых полупроводниковых свойств сульфидов цинка и кадмия[27]

Вещество	Тип проводимости	Ширина запрещенной зоны, эВ
ZnS	N	3,6
CdS	N	2,4

Главным фундаментальным параметром полупроводника является ширина запрещенной зоны E_g , а ее знание позволяет прогнозировать основные эксплуатационные параметры создаваемых полупроводниковых приборов[17]. Поэтому определение E_g , если она не известна, есть главная задачи физики и технологии полупроводников [18].

Экспериментально величина E_g определяется из анализа различных физических эффектов, связанных с переходами электронов из зоны проводимости в валентную зону под действием термической активации (E_{gterm}), либо квантов света (E_{gopt}). Обычно E_{gterm} определяют по температурному ходу электросопротивления и/или коэффициента Холла R в обла-

сти собственной проводимости, а E_{gopt} – из края полосы поглощения и длинноволновой границы фотопроводимости (Photo). Величину E_g можно оценить также из измерений магнитной восприимчивости, теплопроводности (биполярная компонента), опытов по туннелированию при низкой температуре и т.п. Существуют также некоторые эмпирические соотношения для качественной оценки ширины запрещенной зоны E_g материалов. Наиболее часто E_g определяют экспериментально по температурному ходу электросопротивления. Величину E_g определяют также путем измерения зависимости коэффициента Холла от температуры в области собственной проводимости. А также на соответствующей оптической аппаратуре можно измерить спектр проводимости и определить E_g по положению ее максимума [19]. Можно так же определить E_g по температурной зависимости проводимости полупроводника [20].

Основные ошибки определения E_g указанными методами связаны:

- 1) не достижением области собственной проводимости, влиянием активации примесных уровней и вкладом примесной проводимости;
- 2) не учетом температурной зависимости подвижности μ ;
- 3) недостаточной протяженностью использованного интервала температур ΔT ;
- 4) изменением химического состава образцов и протяженности области гомогенности соединений при высокой температуре и другими факторами.

Определение E_g из края собственного поглощения света полупроводником и фотопроводимости основано на возбуждении валентного электрона в зону проводимости за счет поглощаемой энергии фотона. Возможны прямые (вертикальные) оптические переходы ($k_2 = k_1 + g$, или $k_2 \sim k_1$, здесь k_1 и k_2 – волновой вектор электрона в конечном и исходном состоянии, g – волновой вектор фонона) и не прямые (невертикальные) оптические переходы с участием фононов ($k_2 \sim k_1 + K_{ph}$, здесь K_{ph} – импульс фонона). Край собственного

поглощения определяется при прямых и не прямых переходах соответственно

В данной работе толщина, получаемых пленок капельным методом с последующим термолизом, не превышала нескольких сотен нанометров. Неоднородность структуры и повышенная пористость делала пленки непригодными для электрических измерений, а выбор подложки в качестве стекла вносил вклад в спектры пропускания и затруднял дальнейшую их обработку. Работа с такими объектами была возможной только методами эллипсометрии. Принцип метода эллипсометрии заключается в измерении изменения состояния поляризации света после его отражения от поверхности образца, которое определяется отношением комплексных френелевских коэффициентов отражения для р- (параллельной) и s- (перпендикулярной к плоскости падения) поляризаций света:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = tg\psi \exp(i\Delta) \quad (3)$$

где $tg\psi = |r_p/r_s|$ – отношение амплитудных коэффициентов Френеля, а $\Delta = \delta_p - \delta_s$ – относительный фазовый сдвиг между р- и s- компонентами света.

Эллипсометрические углы ψ и Δ – результаты измерения на эллипсометре при угле падения v и длине волны света λ . Измеренные эллипсометрические углы ψ и Δ функционально связаны с оптическими параметрами исследуемой поверхностной структуры (показателями преломления и поглощения подложки и пленки, толщины пленки d и т.д.)

$\rho(n_s, k_s, n_{f_1} \dots n_{f_n}, k_{f_1} \dots k_{f_n}, d_1 \dots d_n, \theta, \lambda) = tg\psi \exp(i\Delta)$, которые определяются из этих углов с помощью математических вычислений.

Для количественной характеристики исследуемой системы или для определения ее неизвестных оптических параметров требуется знание модели этой системы. В большинстве случаев задача решается оптимизационными методами, предусматривающими поиск неизвестных параметров по условию наилучшего совпадения экспериментальных и модельных результатов.

Для различных образцов были получены спектральные зависимости показателей преломления n (рис. 4) и коэффициента поглощения k (рис. 5).

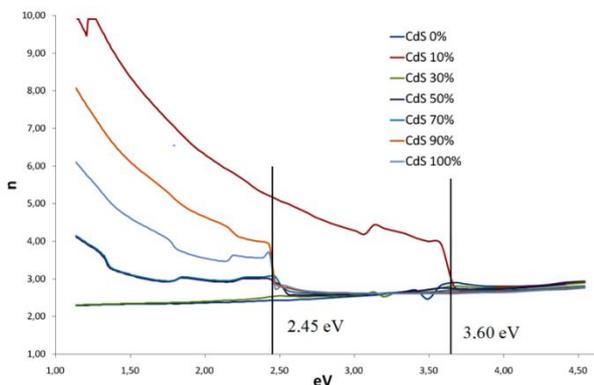


Рисунок 4 – Спектральные зависимости показателя преломления для различных концентраций CdS(составлен авторами)

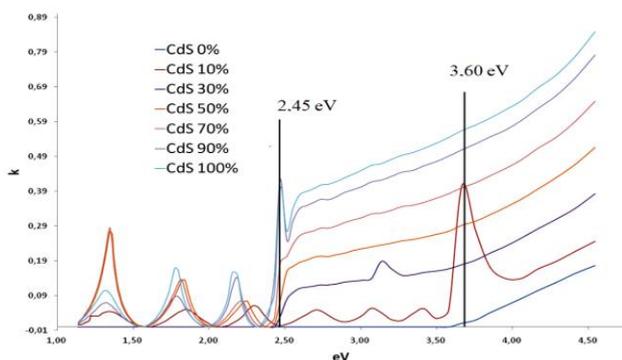


Рисунок 5 – Спектральные зависимости коэффициента поглощения для различных концентраций CdS(составлен авторами)

На рисунке 5 явно прослеживается зависимость с шириной запрещенной зоны обоих материалов 3,6 eV для сульфида цинка и 2,2 eV для сульфида кадмия. По спектрам коэффициента поглощения возможно оценить ширину запрещенной зоны исследуемого материала, т.к. скачкообразное увеличение поглощения происходит именно при превышении энергии излучения энергии ширины запрещенной зоны. Из спектральной зависимости коэффициента поглощения для различных концентраций CdS (рис. 6) наблюдаются интерференционные пики в левой низкоэнергетической части спектра и резкие скачкообразные

разные увеличения в областях 2,45 eV и 3,6 eV для различных концентраций CdS.

На рисунке бпоказано, что изменение ширины запрещенной зоны не происходит линейно с ростом концентрации CdS в материале пленки, а происходит скачкообразно в районе концентраций 10%-30%. Данное поведение показывает отсутствие формирования комплексного соединения сульфидов в единой кристаллической решетке, а формирует некоторый захороненный диапазон энергий, связанный с экситонным гетеропереходом ZnS/CdS.

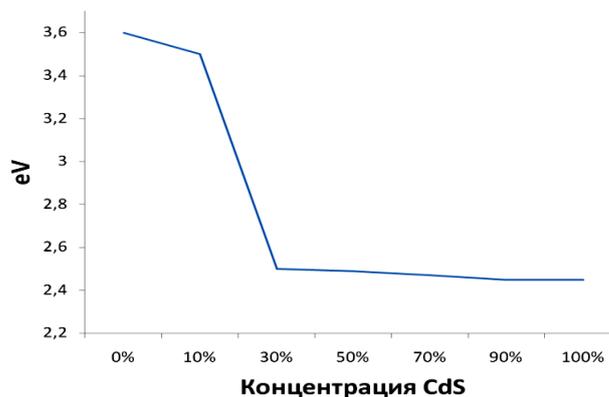


Рисунок 6 – Зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации CdS в материале(составлен авторами)

Схожее поведение материалов наблюдается в системе полупроводников Ge/Si как показано в некоторых работах[11-16], [21-32].

Заключение

Изучены свойства тонких пленок сульфида кадмия и цинка, легированных щелочными металлами и галогенами. Показана возможность получения люминесцентных и фоточувствительных пленок сульфида кадмия, легированных элементами Ia и VIIa групп периодической системы, методом пиролиза аэрозоля, при введении солей щелочных металлов в раствор унитиолатных координационных соединений галогенидов кадмия.

Определены оптимальные условия получения пленок с максимальной фотопроводимостью и фотолюминесценцией.

Установлены общие закономерности получения наноструктурных сульфидов

кадмия и цинка из унитиолатных координационных соединений. Полученный комплекс экспериментальных данных позволяет выделить отдельные стадии процесса осаждения образцов, а также некоторые технологические особенности синтеза полупроводниковых соединений из унитиолатных координационных соединений.

Исследованы нано- и монокристаллические образцы, полученные при различных технологических режимах. С целью проведения сравнительного анализа люминесцентных свойств нанокристаллов и монокристаллов были выбраны монокристаллы CdS, спектр которых содержал в видимой области три полосы свечения $\lambda_1=540$ нм, 590 нм, 740 нм или две полосы ($\lambda=540$ нм, 750 нм). В CdS монокристаллах различные группы полос люминесценции условно обозначают в соответствии с их цветовым восприятием: голубое, зеленое, оранжевое, красное и инфракрасное излучение. За исключением голубого свечения, обусловленного излучательной аннигиляцией свободных и связанных экситонов, остальные виды свечения обусловлены примесными атомами и дефектами кристаллической решетки.

Измерение оптической ширины запрещенной зоны (E_g), удельной электропроводности (σ), пикнометрической плотности (ρ), положения максимумов фотопроводимости (E_{ps}), фотолюминесценции (E_{pl}) пленок из хлоридных унитиолатных комплексных соединений сульфидов кадмия и цинка, показали, что они обладают ярко выраженными полупроводниковыми свойствами.

Список литературы

- 1 Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы: Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – С. 435.
- 2 Отчет о научно-исследовательской работе за 2010-2012 год, МОН РК. «Изучение люминесцентных и электрофизических свойств наноструктурных сульфидов металлов, осажденных методом термической деструкции унитиолатных координационных соединений». Научный руководитель профессор Х.К.Оспанов.– Алматы, 2012. – С. 45.

- 3 Мажибаев А.К. Закономерности процессов термического разложения координационных соединений некоторых металлов групп IB, IIB, IVA, VIIB с 2,3 димеркаптопропансульфонатом натрия // кандидатская диссертация. Алматы, 2012.
- 4 Оспанов Х.К., Мажибаев А.К. Дифференциально-термический анализ комплекса Cu^{2+} с 2,3-димеркаптопропансульфонатом натрия // Материалы международной конференции «Перспективные научные исследования». – София, 2011. – Т. 13. – С.14-17.
- 5 Мажибаев А.К., Оспанов Х.К., Сугурбекова Г.К. Термический анализ комплексов Zn^{2+} и Cd^{2+} с 2,3-димеркаптопропансульфонатом натрия // Химический журнал Казахстан. – 2010. № 1. – С. 252-255.
- 6 Мажибаев А.К. Исследование продуктов термического разложения унитиолатных комплексов железа (II) и никеля (II) // Материалы III международной научной конференции «Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане». – Алматы, 2009. – Часть 3. – С. 163-167.
- 7 Мажибаев А.К. Исследование промежуточных и конечных продуктов термического разложения унитиолатного комплекса железа (III) // Промышленность Казахстана. – 2010. – № 1 (58). – С. 88-89.
- 8 Кудайбергенова Р., Сугурбекова Г.К., Мажибаев А.К. Особенности термодинамики и кинетики процессов термического разложения комплексов некоторых металлов с унитиолом // Промышленность Казахстана. – 2011. – № 3 (58). – С. 88-89.
- 9 Мажибаев А.К., Оспанов Х.К., Надиров Р.К. О полупроводниковых свойствах некоторых сульфидов металлов, полученных термическим разложением унитиолатных комплексов // Вестник КазНУ. Сер. Хим. – 2011, №3(63). – С. 333-336.
- 10 Мажибаев А.К., Надиров Р.К. Некоторые аспекты термолиза унитиолатных комплексов металлов // Материалы респ. конференции «20 лет – период становления страны». – Балхаш, 2011. – С.73-75.
- 11 Семенов В.Н. Процессы формирования тонких слоев полупроводниковых сульфидов из тиомочевинных координа-

ционных соединений: автореф. дис. д-ра хим. наук: 02.00.01-Воронеж, 2002. – 46 с.

12 Семенов В.Н., Наумов А.В. Термическое разложение тиомочевинных координационных соединений кадмия // Журнал общей химии, 2001. – Т. 71, №4. – С.533-537.

13 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 // Журнал прикл. спектроскопии. – 2002. – Т. 69, №1. – С. 104-108.

14 Семенов В.Н., Остапенко О.В., Лукин А.Н., Авербах Е.М. Физические свойства тонких пленок системы $CdS-In_2S_3$ // Неорг. Материалы, 2000. – Т.36, №2. – С.160-163.

15 Болгова Т.Г. Получение и свойства тонких пленок сульфида кадмия, легированных щелочными металлами и галогенами (Cl, Br): автореферат дисс. канд. хим. наук: 02.00.21 – Воронеж, 2009. – 23с.

16 Болгова Т.Г. Особенности фотолюминесценции пленок $CdS(Li, Cl)$ // Конденс. среды и межфаз. границы. – 2008. – Т.10, №1. – С.13-17.

17 В.И. Фистуль. Введение физику полупроводников (М., Высш. Шк., 1975).

18 И.М. Викулин, Б.В. Коробицин, С.К. Криськив. Методы определения ширины запрещенной зоны полупроводниковых структур с р-п переходами (Одесса, Физика и техника полупроводников, 2016, том 50, вып. 9,) – С.1238-1241.

19 А.И. Лебедев. Физика полупроводниковых приборов (М., Физматлит, 2008).

20 К.В. Шалимова. Физика полупроводниковых приборов (М., Энергоатомиздат, 1985). В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, И.В. Карпенко, А.П. Миронов. Сборник задач по физике полупроводников (М., Мир, 1987).

21 Морозова Н.Б. Химия летучих координационных и металлоорганических соединений, используемых в процессах химического осаждения металлических и оксидных слоев из паровой фазы: автореф. дис. д-ра хим. наук: 02.00.01 – Новосибирск, 2009. – 40с.

22 Бессенов А.А., Байдина И.А., Морозова Н.Б., Семянников П.П., Трубин С.В., Гельфонд Н.В., Игуменов И.К. Синтез, кристаллическая структура и термические свойства ацетата диметилзолота (III) // Журнал структ. химии, 2007. – Т.48 №2. – С.289-295.

23 Лукашин А.В. Создание функциональных нанокомпозитов на основе оксидных матриц с упорядоченной пористой структурой: автореф. дис. д-ра хим. наук: 02.00.01-М., 2009. – 47с.

24 Лакушина А.В., Елисеева А.А., Журавлева Н.Г., Калинин С.В., Вертегел А.А., Третьяков Ю.Д. Синтез наноструктур PbS/S с использованием химической модификации слоистых двойных гидроксидов // ДАН, 2002. – Т.383, №4. – С. 504-508.

25 Харламова М.В., Саполетова Н.А., Елисеев А.А., Суздалиев И.П., Максимов Ю.В., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. Оптические свойства наноструктурированного γ -оксида железа // ДАН, 2007. – Т. 415, №2. – С.1-4.

26 Епанешников Д.С., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. Гидрохимическое осаждение пленок $SnSbSn_xPb_{1-x}S$ // Технология неорг. веществ и материалов, 2008. – Т. 9, № 9. – С. 417-421.

27 Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Расчет условий образования твердой фазы халькогенидов металлов при гидрохимическом осаждении // Конденс. среды и межфаз. границы, 2004. – Т. 6, – №4. – С.374-380.

28 Фетисова Т.Н. Физико-химические закономерности химического осаждения гидратированных оксидов металлов с использованием органических соединений: автореферат дисс. канд. хим. наук: 02.00.04. – Самара, 2008. – 26с.

29 Ардашников Е.И. Физико-химический анализ – основа направленного неорганического синтеза // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т.8, №2. – С. 30-36.

30 Ковба Л.М. Стехиометрия, дефекты в кристаллах и структурная гомология // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – Т.1, №6. – С. 414.

31 Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. – М., 1982. – 528 с.

32 Исова А.Т., Клименов В.В., Никифоров А.И., Паханов Н.А., Пчеляков О.П., Талочкин А.Б., Якимов А.И., Токмолдин С.Ж. «Длинноволновая фоточувствитель-

ность квантовых точек германия в кремнии»// «Вестник НЯЦ РК». – Вып. 4(44), – С. 156-161

Принято в печать 16.11.2018

М.Т Габдуллин, К.М Смаилов, Х.К.Оспанов

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, ТОО «Физико-технический институт», Алматы, Казахстан

E-mail: kenzhegalismailov@gmail.com

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНЫХ СИНТЕЗИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАДМИЯ И ЦИНКА ИЗ УНИТИОЛАТНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Аннотация. В этой работе представлены результаты исследования по теме «Разработка и реализация технологий получения полупроводниковых, фоточувствительных и люминесцентных наноматериалов на основе процессов направленного синтеза сульфидов металлов из унитиолатных координационных соединений» под руководством профессора Х.К. Оспанова (КазНУ им. аль-Фараби) и активным заведующего лабораторией Клименова В.В. (ТОО «Физико-технический институт»).

Данная работа финансировалась МОН РК по бюджетной программе 055 «Фундаментальные и прикладные научные исследования», специфика 149 «Прочие услуги и работы» по программе: «Развитие нанонауки и нанотехнологий в Республике Казахстан на 2010-2012 годы». Представлены годовые отчеты «Изучение люминесцентные и электрофизических свойств наноструктурных сульфидов металлов, осажденных методом термической деструкции унитиолатных координационных соединений». В работе рассматривается выращивание микрокристаллов на многокомпонентном силикатном стекле, в котором полупроводниковая фаза, концентрации приблизительно 1%, была растворена в течение синтеза. При вторичной термической обработке стеклянных образцов, зародышеобразование и рост полупроводниковых микрокристаллов происходит в результате диффузионного фазового разложения пересыщенного твердого раствора. Последующие годы материалы проверялись неоднократно сотрудниками национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа при КазНУ им. аль-Фараби под руководством PhD Габдуллина М.Т.

Ключевые слова: унитиолатный комплекс, сульфиды, полупроводники, дефекты кристаллической решетки, ширина запрещенной зоны, 2,3 димеркаптопропансульфанат натрия, термолиз.

М.Т Габдуллин, К.М Смаилов, Х.К.Оспанов

*Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, «Физика-техникалық институт»
ЖШС, Алматы, Қазақстан*

УНИТИОЛАТТЫ КООРДИНАЦИЯЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАРДАН СИНТЕЗДЕЛГЕН НАНОҚҰРЫЛЫМДЫ КАДМИЙДІҢ ЖӘНЕ МЫРЫШТЫҢ ЛЮМИНЕСЦЕНТТІК ЖӘНЕ ЭЛЕКТРОФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Аннотация. Бұл мақалада «Металл сульфидтерін бағытталған синтез арқылы унитиолатты координациялық қосылыстар негізінде жартылай өткізгіш, фотосезгіш және люминесцентті наноматериалдарды алу технологиясын жасап шығару және өндіру» тақырыбы бойынша профессор Х.Қ. Оспановтың басшылығымен (әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті) және зертхана меңгерушісі Клименов В.В. («Физика-техникалық институт» ЖШС) белсенді қатысуымен алынған зерттеу нәтижелері көрсетілген.

Аталған жұмыс Қазақстан Республикасы Білім және Ғылым министрлігінің «Іргелі және қолданбалы ғылыми зерттеулер» бюджеттік бағдарламасы бойынша, 149 «Өзге қызметтер мен жұмыстар» бөлімінде «2010- 2012 жж. Қазақстан Республикасында наноғылым мен нанотехнологияны дамыту» бағдарламасы бойынша қаржыландырылған. «Біртекті координациялық қосылыстардың термиялық ыдырауы арқылы алынған нанокұрылымды металдардың сульфидтерінің люминесценттік және электрофизикалық қасиеттерін зерттеу» тақырыбы бойынша жылдық қорытынды есептер келтірілген. Жұмысы көпкомпонентті силикат шыныда микрокристалдың өсуімен байланысты, онда синтез барысында жартылай өткізгіш фаза, шамамен 1% концентрациясы еріген. Шыны үлгілерін қайталама термиялық өңдеу кезінде жартылай өткізгіш микрокристалдардың нуклеациясы және өсуі қатты дисперстік ерітіндінің диффузиялық фаза ыдырауы нәтижесінде пайда болады. Келесі жылдары материалдар әл- Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті қабырғасындағы «Ашық Түрдегі Ұлттық Нанотехнология Зертханасында» (АТҰНЗ) профессор

Г.М. Төлепбергенұлының басшылығымен көп мәрте тексерістен өткізілген.

Түйін сөздер: унитиолатты комплекс, сульфидтер, жартылай өткізгіштер, кристаллдық тордың ақаулары, тыйым салынған аймақтың ені, 2,3 димеркаптопропансульфанат натрий, термолиз.

M.T. Gabdullin, K.M. Smailov, Kh.K. Ospanov

Al-Farabi Kazakh national university, LLP "Physical Technical Institute", Almaty, Kazakhstan

LUMINESCENT AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED SYNTHESIZED COMPOUNDS OF CADMIUM AND ZINC BY THE UNITHIOLATE COORDINATION COMPOUNDS

Abstract. This article presents the results of the “Development and Implementation of Technologies for Production of Semiconductor, Photosensitive and Luminescent Nanomaterials based on Directional Synthesis of Metal Sulfides from Unithiolate Coordination Compounds” research under the guidance of Professor Kh.K. Ospanov (Al-Farabi Kazakh National University) and active participation of head of Laboratory Klimenov V.V.(Institute of Physics and Technology LLP).

This work was financed by the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan under the budget program 055 “Fundamental and Applied Scientific Research”, specific 149 “Other Services and Works”. Under the program: “Nanoscience and Nanotechnology Development in the Republic of Kazakhstan for 2010-2012”. Annual reports “Study of the luminescent and electrophysical properties of nanostructured metal sulphides deposited by thermal decomposition of unithiolate coordination compounds” are presented. The work deals with the growth of microcrystals on a multicomponent silicate glass, in which the semiconductor phase, a concentration of approximately 1%, was dissolved during the synthesis. During the secondary heat treatment of glass samples, the nucleation and growth of semiconductor microcrystals occurs as a result of diffusion phase decomposition of the supersaturated solid solution. Employees of the opened-type national nanotechnology laboratory of the Al-Farabi Kazakh National University under the guidance of Professor M.T. Gabdullin repeatedly checked the materials during subsequent years.

Keywords: Unithiolate complex, sulfides, semiconductors, crystal lattice defects, bandgap, sodium 2,3-dimercaptopropanesulfonate, crystal lattice energy, thermolysis.