УДК 546.221:539.232 : 538.9
DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.1.14

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ МЕДИ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА КАДМИЯ, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ТИОКАРБАМИДНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© Т. В. Самофалова*, В. Н. Семенов, Е. В. Проскурина, Д. А. Минаков, Е. В. Попова

Воронежский государственный университет
Россия, Воронеж, 394018 г. Воронеж, Университетская пл., 1.

Тел.: +7 (473) 220 86 10.

*Email: TSamofalova@bk.ru

Представлены результаты исследования пленок сульфида кадмия, осажденных методом пиролиза аэрозоля растворов координационных соединений $[Cd(N_2H_4CS)_2Br_2]$ в диапазоне температур 350–500 °С и легированных примесью меди с концентрацией 10^{-7} – 10^{-3} ат. %. Изучена кристаллическая структура и фазовый состав синтезированных образцов. Исследованы спектры поглощения и фотолюминесценции пленок CdS. Изучено влияние температуры осаждения и активирующей примеси на кристаллическую структуру, оптическую ширину запрещенной зоны и люминесцентные свойства сульфида кадмия. Показано, что наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается при использовании температуры осаждения 450 °С и концентрации активатора 10^{-6} ат. %. Рассмотрена структура центров люминесценции.

Ключевые слова: тиомочевинные координационные соединения, сульфид кадмия, пиролиз аэрозоля, оптическая ширина запрещенной зоны, спектры фотолюминесценции.

Введение

Полупроводниковые пленки соединений $A^{IV}B^VI$ получили широкое распространение в науке и технике благодаря большому разнообразию их оптических, электрофизических и люминесцентных свойств. Пленки сульфида кадмия, легированные ионами меди, являются перспективными материалами для разработки на их основе различных оптоэлектронных, фотолюминесцентных и регистрационных устройств [1–3]. Поэтому актуальным является получение слоев $CdS:Cu$ с заданной кристаллической структурой и варьируемыми оптическими и люминесцентными свойствами.

В проведенных ранее исследованиях [4–5] было установлено, что фотолюминесценция пленок $Cd_xZn_{1-x}S$, полученных из тиомочевинных координационных соединений (ТКС) $[M(N_2H_4CS)_2Br_2]$, где $M = Cd, Zn$, значительно усиливается при легировании ионами меди с концентрацией 10^{-7} – 10^{-5} ат. %. В работе [6] были изучены люминесцентные свойства легированных медью пленок CdS, полученных из растворов комплексов $[Cd(N_2H_4CS)_2Cl_2]$ при температуре 400 °С.

Целью данной работы являлось исследование влияния примеси меди (в концентрациях 10^{-7} – 10^{-3} ат. %) на кристаллическую структуру, оптические и люминесцентные свойства пленок CdS, полученных из растворов бромидных координационных соединений $[Cd(N_2H_4CS)_2Br_2]$ при температурах 350–500 °С.

Методика эксперимента

Пленки сульфида кадмия синтезировали методом пиролиза аэрозоля водных растворов координационных соединений $[Cd(N_2H_4CS)_2Br_2]$ в присутствии ионов меди (10^{-7} – 10^{-3} ат. %). Для получения ТКС использовали бромид кадмия $CdBr_2 \cdot 4H_2O$

марки «х.ч.» (0.05 моль/л) и тиомочевину N_2H_4CS марки «ос.ч.» (0.2 моль/л). В качестве легирующей добавки использовали бромид меди (+2). Проведенные ранее исследования [6–7] показали, что концентрация активирующей добавки в пленке соответствует ее концентрации в растворе.

В качестве подложек использовали кварцевые и ситалловые пластины. Температуру в процессе синтеза (T_c) варьировали от 350 до 500 °С с шагом 50 °С. Время напыления каждого образца составляло 1–2 мин.

Исследование кристаллической структуры и фазового состава пленок проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ARL XTRA Thermo Scientific (излучение $Cu K_{\alpha 1}$). Межплоскостные расстояния d , полученные из дифрактограмм, сравнивали со справочными из базы данных [8]. Толщину пленок определяли методом растровой электронной микроскопии на приборе Jeol JSM-6510LV.

Спектры поглощения образцов, осажденных на кварце, снимали на спектрофотометре Shimadzu UV-2550 в диапазоне 190–900 нм относительно чистой подложки (стекл.- SiO_2). Оптическую ширину запрещенной зоны E_g определяли по краю собственного поглощения из спектральной зависимости $D = f(h\nu)$ (D – оптическая плотность) в допущении прямых разрешенных переходов [9].

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировали с помощью экспериментальной установки, созданной на базе волоконно-оптического спектрометра USB4000-VIS-NIR фирмы Ocean Optics [10]. В качестве источника возбуждения люминесценции применяли лазерный диод, излучающий на длине волны 405 нм. Спектры ФЛ пленок были зарегистрированы в диапазоне 350–1100 нм при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

Рентгенофазовый анализ пленок сульфида кадмия показал, что синтезированные образцы имеют структуру вюртцита (*w*) и являются поликристаллическими. Для всех исследуемых образцов наиболее интенсивными являются пики, относящиеся к плоскости отражения (002) (табл. 1–2), что позволяет говорить о преимущественной ориентации кристаллитов в этом направлении.

Значения межплоскостных расстояний для легированных пленок CdS близки между собой и к значениям *d* для нелегированных образцов. Это указывает на то, что введение активирующей примеси в используемых концентрациях не приводит к изменению типа кристаллической структуры формирующегося сульфида. Такие особенности наблюдаются для всех образцов CdS, полученных в диапазоне используемых температур осаждения 350–500 °С.

Дифрактограммы пленок сульфида кадмия с концентрацией легирующей примеси 10^{-3} ат. % и

более содержат пики с низкой интенсивностью, которые можно отнести к примесной фазе сульфида меди. Учитывая малую интенсивность наблюдаемых рефлексов, однозначно идентифицировать такие рефлексы не удастся и можно предположить, что они принадлежат низкотемпературной фазе α -халькозина Cu_{2-x}S .

Электронно-микроскопическое исследование морфологии поверхности пленок CdS показало, что они являются однородными и сплошными (рис. 1). Толщина синтезированных слоев составляет 800–1000 нм.

Спектры поглощения исследуемых пленок имеют сходный вид и характеризуются резким краем собственной полосы поглощения в области 2.3–2.8 эВ. В качестве примера на рис. 2 представлены спектры поглощения пленок CdS, полученных при температуре 350 °С. Значения оптической ширины запрещенной зоны осажденных слоев приведены в табл. 3.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния в пленках CdS, полученных при 350 °С

Концентрация ионов меди, ат. %										Отнесение
0		10 ⁻⁶		10 ⁻⁵		10 ⁻⁴		10 ⁻³		
<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	
0.3581	9	0.3579	12	0.3578	10	0.3581	19	0.3578	16	<i>w</i> (100)
0.3349	80	0.3350	83	0.3349	76	0.3350	72	0.3349	61	<i>w</i> (002)
0.1356	14	0.3156	17	0.3152	21	0.3150	32	0.3151	18	<i>w</i> (101)
0.2447	8	0.2452	3	0.2447	4	0.2448	5	0.2450	7	<i>w</i> (102)
0.2067	4	0.2070	5	0.2069	3	0.2071	5	0.2066	8	<i>w</i> (110)
0.1758	3	0.1759	3	0.1753	4	0.1758	6	0.1758	4	<i>w</i> (112)
0.1576	9	0.1575	8	0.1576	11	0.1575	9	0.1573	10	<i>w</i> (202)
—	—	—	—	—	—	—	—	0.1995	4	Cu _{2-x} S

Таблица 2

Межплоскостные расстояния в пленках CdS, полученных при 500 °С

Концентрация ионов меди, ат. %										Отнесение
0		10 ⁻⁶		10 ⁻⁵		10 ⁻⁴		10 ⁻³		
<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	
0.3582	14	0.3580	16	0.3582	13	0.3582	15	0.3580	17	<i>w</i> (100)
0.3348	100	0.3353	100	0.3355	100	0.3355	86	0.3352	75	<i>w</i> (002)
0.3161	6	0.3157	29	0.3162	16	0.3159	25	0.3159	17	<i>w</i> (101)
0.2433	7	0.2451	4	0.2448	4	0.2445	2	0.2454	3	<i>w</i> (102)
0.2071	3	0.2063	6	0.2068	4	0.2065	3	0.2067	4	<i>w</i> (110)
0.1883	5	0.1896	11	0.1897	10	0.1899	5	0.1901	6	<i>w</i> (103)
0.1754	4	0.1758	9	0.1759	5	0.1761	7	0.1760	5	<i>w</i> (112)
0.1665	5	0.1674	8	0.1677	3	0.1677	10	0.1676	6	<i>w</i> (004)
—	—	—	—	—	—	—	—	0.1996	3	Cu _{2-x} S

Таблица 3

Оптическая ширина запрещенной зоны пленок CdS

Температура синтеза, °С	Концентрация ионов меди, ат. %						
	0	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
350	2.50	2.49	2.49	2.48	2.47	2.45	2.36
400	2.52	2.46	2.46	2.47	2.53	2.54	2.37
450	2.48	2.46	2.49	2.48	2.47	2.46	2.35
500	2.45	2.44	2.42	2.43	2.44	2.42	2.34

Рис. 1. Микрофотография поверхности пленки CdS, осажденной при 400 °С и легированной ионами меди с концентрацией 10^{-6} ат. %.

Анализируя результаты оптических исследований, следует отметить, что при введении легирующей примеси (10^{-7} – 10^{-3} ат. %) ширина запрещенной зоны образцов изменяется незначительно. Для пленок CdS, легированных ионами меди с концентрацией 10^{-3} ат. %, в целом наблюдаются меньшие значения E_g (табл. 3). При введении активатора с концентрацией 10^{-2} ат. % оптическая ширина запрещенной зоны пленок CdS снижается до 2.34 эВ. Такие особенности поведения E_g «сильнолегированных» пленок CdS обусловлены изменениями в зонной структуре сульфида, которые связаны с происходящим в результате взаимодействия примесных дефектов расширением примесных энергетических уровней в подзону. Кроме того, уменьшение ширины запрещенной зоны пленок сульфида кадмия при больших концентрациях активатора также может быть связано с присутствием в них примесных фаз сульфида меди, которые являются более узкозонными (E_g составляет 1,7–2 эВ для α -CuS [11]).

Рис. 2. Спектры поглощения пленок CdS, полученных при 350 °С и легированных ионами меди с концентрацией: 1 – 0; 2 – 10^{-7} ; 3 – 10^{-6} ; 4 – 10^{-5} ; 5 – 10^{-4} ; 6 – 10^{-3} ат. %.

Следует отметить, что аналогичные результаты были получены в работах других авторов [12–13]. Так, проведенные в работе [12] исследования показали, что при легировании пленок CdS, синтезированных химическим осаждением из водного раствора хлорида кадмия и тиомочевины, ионами меди с

концентрацией 3 ат. % происходит уменьшение оптической ширины запрещенной зоны до 2.1 эВ.

Пленки сульфида кадмия, полученные при температуре 500 °С, характеризуются меньшими значениями ширины запрещенной зоны по сравнению с образцами, осажденными в диапазоне температур 350–450 °С. Это обусловлено изменением дефектной структуры пленок в процессе их осаждения. Основным видом дефектов в образцах CdS, полученных из растворов координационного прекурсора $[\text{Cd}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Br}_2]$, является атом галогена в анионной подрешетке ($\text{Br}_\text{S}^\cdot$) [14]. Поскольку синтез пленок проводится в окислительной атмосфере (на воздухе), в состав образующегося сульфида может входить кислород ($\text{O}_\text{S}^\times$). Так как с увеличением температуры синтеза происходит более полная термическая деструкция ТКС, это приводит к уменьшению содержания дефектов $\text{Br}_\text{S}^\cdot$ в осаждаемых пленках и образованию большего количества дефектов $\text{O}_\text{S}^\times$, что в свою очередь способствует уменьшению оптической ширины запрещенной зоны формирующегося сульфида.

Спектры фотолюминесценции исследуемых пленок содержат полосу с низкой интенсивностью в диапазоне 500–600 нм (полоса I), широкую интенсивную полосу в области 600–950 нм (полоса II), а также полосу III в интервале длин волн 900–1050 нм (табл. 4). В качестве примера на рис. 3 приведены спектры люминесценции образцов CdS, синтезированных при температуре 450 °С.

Рис. 3. Спектры фотолюминесценции пленок CdS, легированных ионами меди с концентрацией: 1 – 0; 2 – 10^{-7} ; 3 – 10^{-6} ; 4 – 10^{-5} ; 5 – 10^{-4} ; 6 – 10^{-3} ат. %.

Анализ литературных данных [5–6; 15–24] позволяет предположить, что центрами, ответственными за фотолюминесценцию пленок CdS, являются комплексы дефектов на основе вакансий кадмия, а также брома и кислорода, занимающих места серы. Вхождение кислорода в позиции серы ($\text{O}_\text{S}^\times$) приводит к смещению ближайшего к нему атома кадмия и образованию точечных дефектов – вакансий и междоузельных атомов металла в разном зарядовом состоянии [15], которые при участии активирующей примеси образуют центры люминесценции разного типа (табл. 4).

Таблица 4

Центры люминесценции для пленок CdS, легированных ионами меди

Номер полосы	λ , нм		Центры люминесценции	
I	560–580		$(V_{Cd}Cd_i)^-$	[19]
			$(V_{Cd}Cu_i)$	[20]
			$(O_SCu_iV_{Cd})^-$	[15]
II	№1	730–750	$(V_{Cd}Vs)$	[17]
			$(V_{Cd}Br_S)^-$	[16]
			$(Cu_{Cd}Br_S)$	[18]
			$(Cu_{Cd}Vs)$	[18]
	№2	770–780	$(V_{Cd}Br_S)^-$	[16]
			$(O_SCd_iV_{Cd})^+$	[15]
	№3	820–840	$(O_SCu_iV_{Cd})^+$	[15]
			$(V_{Cd}O_S)^{2-}$	[16, 21]
III	№4	880–910	$(Cu_{Cd}Cu_i)$	[6, 20]
	980–1000		V_{Cd} и комплексы на их основе	[23]

Максимум полосы I в спектрах ФЛ пленок CdS зафиксирован в диапазоне длин волн 560–580 нм. Свечение «чистых» образцов в этой области обусловлено комплексами собственных дефектов $(V_{Cd}Cd_i)^-$ [19]. Люминесценция легированных пленок связывается с присутствием ассоциатов $(V_{Cd}Cu_i)$ [20]. Низкая интенсивность этой полосы указывает на малое количество комплексов дефектов на основе вакансий кадмия и междоузельных атомов меди, что связано с механизмом осаждения пленок CdS путем термодеструкции координационного соединения. Так, при введении примеси меди в малых концентрациях происходит замещение атомов в катионной подрешетке сульфида $(Cu_{Cd})^-$, и только при увеличении концентрации активатора примесные атомы начинают занимать междоузельные положения (Cu_i) . Для пленок CdS, осажденных при температуре 500 °С, положение рассматриваемой полосы свечения смещается до 520–530 нм и ее интенсивность несколько повышается. Это можно связать с влиянием кислорода, который участвует в формировании центров люминесценции $(O_SCu_iV_{Cd})^-$ [15].

Наблюдаемая в спектре фотолюминесценции образцов полоса II является сложной и состоит из нескольких элементарных составляющих с максимумами при 730–750 нм (№1), 770–780 нм (№2), 820–840 нм (№3) и 880–910 нм (№4) (табл. 4). Положение элементарных полос при введении примеси ионов меди практически не изменяется. При этом возможно изменение их интенсивности, что связано с изменением концентрации дефектов – центров свечения.

Для беспримесных монокристаллов CdS полоса №1 наблюдается при $\lambda \approx 720$ нм и связывается с комплексом вакансий $(V_{Cd}Vs)$ [17]. Для исследуемых пиролизических пленок сульфида кадмия красная полоса люминесценции смещается до 730–750 нм и обусловлена существованием в образцах центров свечения на основе вакансий кадмия и примесных

дефектов Br_S^+ и Cu_{Cd}^- (табл. 4). Кроме того, вакансии кадмия совместно с кислородом, составляющим конкуренцию бром, и междоузельными атомами металла участвуют в формировании центров свечения в области 770–780 нм [15].

Ближняя ИК-полоса люминесценции (820–840 нм) является интенсивной, как и полосы №1 и №2. Предполагается, что свечение пиролизических пленок CdS в этой области вызвано комплексами дефектов $(V_{Cd}O_S)^{2-}$ [16; 21]. Меньшей интенсивностью обладает полоса №4, что может быть обусловлено небольшим содержанием в пленках комплексов дефектов на основе легирующей примеси $(Cu_{Cd}Cu_i)$ [6; 20].

Из литературных данных [20; 22–24] известно, что для монокристаллов сульфида кадмия в ИК области существует полоса свечения при $\lambda = 1030$ нм. Природа этой полосы однозначно не определена и предполагается, что она может быть связана с вакансией кадмия [23], а для легированного хлором сульфида кадмия – с примесными дефектами Cl_S^+ и комплексами на их основе: $(V_{Cd}Cl_S)^-$ и $(Cu_{Cd}Cl_S)^-$ [20; 22; 24]. Для пленок CdS, осажденных из растворов бромидного ТКС, можно предположить аналогичную природу центров свечения. Рассматриваемая полоса в спектрах ФЛ исследуемых слоев расположена в области 980–1000 нм и имеет малую интенсивность независимо от концентрации активатора. Смещение рассматриваемой полосы в более коротковолновую область можно связать с влиянием кислорода, который также участвует в формировании центров излучения (табл. 4).

Анализ результатов люминесцентных исследований показал, что для пленок CdS, полученных при разных температурах, наблюдаются следующие закономерности. При введении легирующей примеси с концентрацией от 10^{-7} до 10^{-4} ат. % происходит увеличение интенсивности свечения по сравнению с таковой для нелегированных образцов (рис. 3–4). Максимальная интенсивность ФЛ наблюдается при концентрации активатора 10^{-6} ат. %,

тогда как самое слабое свечение характерно для пленок CdS, легированных ионами меди с концентрацией 10^{-3} ат. %.

При повышении температуры осаждения интенсивность фотолюминесценции повышается, достигая максимального значения при $T_c = 450$ °С, и затем снижается. Наименьшим свечением обладают пленки, полученные при температуре 500 °С.

Рис. 4. Зависимость интенсивности (I) сложной полосы II люминесценции пленок CdS, полученных при разных температурах, от концентрации активирующей примеси ($C_{акт}$).

Таким образом, использование определенных концентраций легирующей примеси позволяет изменить концентрацию центров свечения и влиять на люминесцентные свойства пленок CdS. Например, для получения слоев сульфида кадмия с наибольшей интенсивностью ФЛ следует проводить их осаждение при температуре 450 °С, используя примесь меди с концентрацией 10^{-6} ат. %.

Выводы

Методом пиролиза аэрозоля растворов координационных соединений $[Cd(N_2H_4CS)_2Br_2]$ в диапазоне температур 350–500 °С синтезированы пленки сульфида кадмия, легированные ионами меди с концентрацией 10^{-7} – 10^{-3} ат. %. Установлено, что при используемых условиях осаждения пленки CdS кристаллизуются в структуре вюрцита.

Выявлено, что введение примеси ионов меди в концентрациях 10^{-7} – 10^{-3} ат. % не оказывает сильного влияния на оптическую ширину запрещенной зоны синтезированных образцов. При повышении температуры осаждения до 500 °С оптическая ширина запрещенной зоны пленок CdS в целом снижается, что связано с изменением их дефектной структуры.

Определены оптимальные условия осаждения пленок CdS с максимальной фотолюминесценцией – использование активирующей примеси с концентрацией 10^{-6} ат. % и температуры осаждения 450 °С. Предложена структура центров люминесценции в пиролитических пленках сульфида кадмия.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Гаврилов С. А., Шерченков А. А., Апальков А. Б., Кравченко Д. А. // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. №1–2. С. 228–232.
2. Kashiwaba Y., Sato J., Abe T. // Applied Surface Science. 2003. Vol. 212–213. P. 162–165.
3. Deng Y., Yang J., Yang R., Shen K., Wang D., Wang D. // AIP Advances. 2016. Vol. 6. P. 015203.
4. Самофалова Т. В., Семенов В. Н., Нитута А. Н., Звягина О. В., Проскурина Е. Ю. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2018. Т. 20. №3. С. 440–447.
5. Самофалова Т. В., Семенов В. Н., Клюев В. Г., Такмакова Е. В., Бездетко Ю. С. // Журнал прикладной спектроскопии. 2014. Т. 81. №1. С. 88–92.
6. Семенов В. Н., Сушкова Т. П., Клюев В. Г., Кушнир М. А., Марков А. В. // Неорганические материалы. 1993. Т. 29. №3. С. 323–326.
7. Угай Я. А., Семенов В. Н., Авербах Е. М., Шамшеева И. Л. // Журнал общей химии. 1986. Т. 56. Вып. 9. С. 1945–1950.
8. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1996.
9. Уханов Ю. И. Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1977. 367 с.
10. Сарычева И. Н., Янушевич О. О., Шульгин В. А., Минаков Д. А., Кашкаров В. М. // Патент России №RU 2464549 C1, 2012. Бюл. №29 от 12.05.2011.
11. Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Порецкая Л. В., Скуднова Е. В., Чижевская С. Н. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе М.: Наука, 1975. 218 с.
12. Abbas N. K., Farhan A. M., Ahmed N. Y. // International Journal of Scientific & Engineering Research. 2016. Vol. 7, №1. P. 977.
13. Shaban M., Mustafa M., El Sayed A. M. // Materials Science in Semiconductor Processing. 2016. Vol. 56. P. 329–343.
14. Наумов А. В., Семенов В. Н., Гончаров Е. Г. // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. №6. С. 647–652.
15. Морозова Н. К., Каретников И. А., Блинов В. В., Гавришук Е. М. // Физика и техника полупроводников. 2001. Т. 35. №1. С. 25–33.
16. Метелева Ю. В., Семенов В. Н., Клюев В. Г., Смерек С. А. // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. №12. С. 1435–1438.
17. Ермолович И. Б., Матвиевская Г. И., Пекарь Г. С., Шейнкман М. К. // Украинский физический журнал. 1973. Т. 18. №5. С. 732–741.
18. Богданюк Н. С., Давидюк Г. Е., Шаварова А. П. // Физика и техника полупроводников. 1995. Т. 29. Вып. 2. С. 357–361.
19. Горбунов В. В., Остапенко С. С., Танатар М. А., Шейнкман М. К. // Физика твердого тела. 1981. Т. 23. №11. С. 3320–3324.
20. Коганович Э. Б., Сукач Г. А., Свечников С. В. // Украинский физический журнал. 1984. Т. 31. №12. С. 1974–1800.
21. Наумов А. В., Болгова Т. Г., Семенов В. Н., Майорова Т. Л., Клюев В. Г. // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. №5. С. 523–529.
22. Шейнкман М. К., Корсунская Н. Е., Маркевич И. В., Торчинская Т. В. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1976. Т. 40. №11. С. 2290–2297.
23. Давидюк Г. Е., Кевшин А. Г., Божко В. В., Галян В. В. // ФТП. 2009. Т. 43. Вып. 11. С. 1441–1446.
24. Эрм А. Я., Алтосаар М. Э., Кукк П. Л., Моин М. Д. // Журнал неорганической химии. 1981. Т. 26. №4. С. 889–891.

Поступила в редакцию 25.02.2020 г.

**STRUCTURE AND PROPERTIES OF CADMIUM SULFIDE FILMS
DEPOSITED FROM THIOUREA COORDINATION COMPOUNDS
AND ACTIVATED BY COPPER IONS**

© T. V. Samofalova*, V. N. Semenov, E. V. Proskurina, D. A. Minakov, E. V. Popova

*Voronezh State University
1 Universitetskaya Square, 394006 Voronezh, Russia.*

Phone: +7 (473) 220 86 10.

**Email: tsamofalova@bk.ru*

In this work the results of the study of cadmium sulfide films deposited by aerosol pyrolysis of solutions of coordination compounds $[\text{Cd}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Br}_2]$ in the temperature range of 350–500 °C and doped by copper impurity with a concentration of 10^{-7} – 10^{-3} at. % are presented. The crystal structure and phase composition of synthesized samples were studied. Absorption spectra and photoluminescence spectra of CdS films were studied. The effect of the deposition temperature and the activating impurity on the crystal structure, the optical band gap, and the luminescent properties of cadmium sulfide was studied. It is shown that the highest luminescence intensity is observed in course of using a deposition temperature of 450 °C and an activator concentration of 10^{-6} at. %. The structure of luminescence centers is considered.

Keywords: thiourea coordination compounds, cadmium sulfide, aerosol pyrolysis, optical band gap, photoluminescence spectra.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Gavrilov S. A., Sherchenkov A. A., Apal'kov A. B., Kravchenko D. A. Rossiiskie nanotekhnologii. 2006. Vol. 1. No. 1–2. Pp. 228–232.
2. Kashiwaba Y., Sato J., Abe T. Applied Surface Science. 2003. Vol. 212–213. Pp. 162–165.
3. Deng Y., Yang J., Yang R., Shen K., Wang D., Wang D. AIP Advances. 2016. Vol. 6. Pp. 015203.
4. Samofalova T. V., Semenov V. N., Nituta A. N., Zvyagina O. V., Proskurina E. Yu. Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy. 2018. Vol. 20. No. 3. Pp. 440–447.
5. Samofalova T. V., Semenov V. N., Klyuev V. G., Takmako-va E. V., Bezdetko Yu. S. Zhurnal prikladnoi spektroskopii. 2014. Vol. 81. No. 1. Pp. 88–92.
6. Semenov V. N., Sushkova T. P., Klyuev V. G., Kushnir M. A., Markov A. V. Neorganicheskie materialy. 1993. Vol. 29. No. 3. Pp. 323–326.
7. Ugai Ya. A., Semenov V. N., Averbakh E. M., Shamsheeva I. L. Zhurnal obshchei khimii. 1986. Vol. 56. No. 9. Pp. 1945–1950.
8. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1996.
9. Ukhanov Yu. I. Opticheskie svoistva poluprovodnikov [Optical properties of semiconductors]. Moscow: Nauka, 1977.
10. Sarycheva I. N., Yanushevich O. O., Shul'gin V. A., Minakov D. A., Kashkarov V. M. Patent Rossii No. Pp. 2464549 C1, 2012. Byul. No. 29 ot 12.05.2011.
11. Abrikosov N. Kh., Bankina V. F., Poretskaya L. V., Skudnova E. V., Chizhevskaya S. N. Poluprovodnikovye khal'kogenidy i splavy na ikh osnove [Semiconductor chalcogenides and alloys based on them]. Moscow: Nauka, 1975.
12. Abbas N. K., Farhan A. M., Ahmed N. Y. International Journal of Scientific & Engineering Research. 2016. Vol. 7, No. 1. Pp. 977.
13. Shaban M., Mustafa M., El Sayed A. M. Materials Science in Semiconductor Processing. 2016. Vol. 56. Pp. 329–343.
14. Naumov A. V., Semenov V. N., Goncharov E. G. Neorganicheskie materialy. 2001. Vol. 37. No. 6. Pp. 647–652.
15. Morozova N. K., Karetnikov I. A., Blinov V. V., Gavrishchuk E. M. Fizika i tekhnika poluprovodnikov. 2001. Vol. 35. No. 1. Pp. 25–33.
16. Meteleva Yu. V., Semenov V. N., Klyuev V. G., Smerek S. A. Neorganicheskie materialy. 2001. Vol. 37. No. 12. Pp. 1435–1438.
17. Ermolovich I. B., Matvievskaia G. I., Pekar' G. S., Sheinkman M. K. Ukrainskii fizicheskii zhurnal. 1973. Vol. 18. No. 5. Pp. 732–741.
18. Bogdanyuk N. S., Davidyuk G. E., Shavarova A. P. Fizika i tekhnika poluprovodnikov. 1995. Vol. 29. No. 2. Pp. 357–361.
19. Gorbunov V. V., Ostapenko S. S., Tanatar M. A., Sheinkman M. K. Fizika tverdogo tela. 1981. Vol. 23. No. 11. Pp. 3320–3324.
20. Koganovich E. B., Sukach G. A., Svechnikov S. V. Ukrainskii fizicheskii zhurnal. 1984. Vol. 31. No. 12. Pp. 1974–1800.
21. Naumov A. V., Bolgova T. G., Semenov V. N., Maiorova T. L., Klyuev V. G. Neorganicheskie materialy. 2006. Vol. 42. No. 5. Pp. 523–529.
22. Sheinkman M. K., Korsunskaya N. E., Markevich I. V., Torchinskaya T. V. Izv. AN SSSR. Ser. fiz. 1976. Vol. 40. No. 11. Pp. 2290–2297.
23. Davidyuk G. E., Kevshin A. G., Bozhko V. V., Galyan V. V. FTP. 2009. Vol. 43. No. 11. Pp. 1441–1446.
24. Erm A. Ya., Altosaar M. E., Kuk P. L., Moin M. D. Zhurnal neorganicheskoi khimii. 1981. Vol. 26. No. 4. Pp. 889–891.

Received 25.02.2020.