ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИРОЛИТИЧЕСКИХ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ CdS — ZnS

Т. В. Самофалова, А. В. Наумов, В. Н. Семенов, С. Н. Салтыков

Воронежский государственный университет, Воронеж Поступила в редакцию 02.04.10 г.

Аннотация. Исследованы спектры поглощения и отражения в области края фундаментального поглощения поликристаллических пленок CdS — ZnS, осажденных методом пиролиза аэрозоля из водных растворов тиомочевинных координационных соединений. Найдены зависимости $E_g(x)$ оптической ширины запрещенной зоны от состава в системе CdS — ZnS. Особенности на кривых $E_g(x)$ связываются с изменением фазового состава пленок в зависимости от химической природы координационных прекурсоров и температуры синтеза.

Ключевые слова: твердые растворы сульфидов кадмия-цинка, оптические спектры полупроводников, координационные прекурсоры, метод пиролиза аэрозоля.

Abstract. For the polycrystalline ZnS — CdS thin films, which were prepared by the spray pyrolysis of thiourea complexes, the absorption and reflectance spectrum near the absorption fundamental edge have been investigated. The dependencies of the band-gap energy (E_g) as a function of the film composition (x) have been determined. The E_g vs x-curves peculiarities is associated with the changes in the phase composition of the films. In turn, the phase composition of the films depends on the features of complex precursors and on the temperature of the film synthesis.

Keywords: solid solutions of CdS — ZnS, optical spectra of semiconductors, comlex precursors, spray pyrolysis method.

введение

Интерес к твердым растворам Cd₂Zn_{1-x}S связан с возможностью создания на их основе тонкопленочных солнечных элементов, фотоэлектрических и регистрационных устройств [1]. Кроме того, пленки Cd_xZn_{1-x}S активно используются в качестве подложек для создания гетероструктур на основе Cd₂Zn₁ Se при реализации инжекционного лазера [2]. Для усовершенствования характеристик такого лазера необходимы подложки с гексагональной структурой. В связи с этим актуальной задачей является синтез пленок Cd_yZn_{1-y}S с контролируемой кристаллохимической структурой и свойствами. В ряде предыдущих исследований показано [3, 4], что использование тиокарбамидных координационных соединений (ТКС) в качестве прекурсоров полупроводниковых сульфидов предоставляет возможности для управления их свойствами путем конструирования ТКС различного состава и строения. В частности, были изучены оптические свойства пленок системы CdS — ZnS, осажденных методом пиролиза аэрозоля растворов хлоридных (при 350 °С) и ацетатных ТКС (при 400 °С) [5]. Целью данной работы явилось исследование влияния природы ТКС на характер оптических спектров, ширину запрещенной зоны, а также фазовый состав пленок CdS — ZnS, осажденных методом пиролиза аэрозоля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез поликристаллических пленок осуществляли методом пиролиза аэрозоля (ПА) водных растворов тиокарбамидных координационных соединений кадмия и цинка. Для получения ТКС в водном растворе использовали соли $2CdCl_2 \cdot 5H_2O$, $2ZnCl_2 \cdot 5H_2O$, $CdBr_2 \cdot 4H_2O$, $ZnBr_2 \cdot 2H_2O$, $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ и $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ марки «х.ч.», а также тиомочевину $SC(NH_2)_2$ (thio) марки «ос.ч.». Синтез ТКС вели при комнатной температуре в растворе, содержащем 0,05 моль/л соответствующих солей металлов (по катиону $M^{2+}=Cd^{2+}$, Zn^{2+}) и тиомочевину в молярном отношении $C_M \cdot C_{thio} = 1:4$. Известно [3], что в этих условиях в растворе образуются координационные соединения состава:

 $[M(thio)_2Cl_2], [M(thio)_2Br_2], [M(thio)_2(CH_3COO)_2], [M(thio)_2(bi-SO_4)].$

Совместные растворы ТКС кадмия и цинка заданного состава $C_{\rm Cd}$: $C_{\rm Zn}$, отвечающего составу формируемого слоя, распыляли при помощи пнев-

[©] Самофалова Т. В., Наумов А. В., Семенов В. Н., Салтыков С. Н., 2010

матической форсунки на кварцевые и ситалловые подложки, нагретые до температуры 500 ± 1 °C при скорости распыления (плотности потока диспергируемого раствора) $0,2 \times 10^{-8}$ л/(мм²×с). Время напыления слоя составляло 1—2 мин. Толщина осажденных слоев варьировалась в пределах от 2500 до 3000 нм.

Для изучения оптических свойств пленок снимали спектры поглощения и отражения в области края фундаментального поглощения. Спектры поглощения образцов, осажденных на кварцевых подложках, регистрировали на спектрофотометре СФ-2000-02 в диапазоне 200—1000 нм. Измерения проводились относительно чистой подложки стекл.-SiO2. Спектры отражения пленок, включающие как зеркальную, так и рассеянную компоненты, снимали на спектрофотометре СФ-56 в диапазоне 380—1000 нм при помощи приставки ПДО-6 относительно стандартного эталонного образца, имеющего истинный коэффициент отражения в интервале 0,954-0,971 при длинах волн 380—780 нм. Для этих измерений слои CdS — ZnS были осаждены на ситалловых подложках.

Идентификация фазового состава синтезированных слоев осуществлялась методом рентгенофазового анализа (РФА). Дифрактограммы, полученные от плоского пленочного образца, регистрировались на дифрактометрах ДРОН-3М (фильтрованное Ni излучение Cu- K_a) и ARLX TRA Thermo Scientific (излучение Cu- K_{a1}). Для этой цели использовались пленки, напыленные на кварц. Полученные значения межплоскостных расстояний d_{hkl} сравнивали со справочными из баз данных [6, 7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из литературных данных известно, что оптическое поглощение в сульфидах кадмия и цинка кубической (s) и гексагональной (w) модификаций обусловлено прямыми разрешенными переходами [8, 9]. Для всех исследованных образцов наблюдается край поглощения, который может быть описан зависимостью

$$\alpha(hv) = \alpha_0 \frac{\left(hv - E_g\right)^{1/2}}{hv}, \qquad (1)$$

где α — показатель поглощения; E_g — ширина запрещенной зоны; α_0 — постоянная. Поскольку показатель поглощения пропорционален оптической плотности $D = \alpha d \lg e (d$ — толщина слоя), зависимость величины $(hvD)^2$ от энергии фотона hvв области края поглощения содержит линейный участок. Экстраполируя этот участок до оси абсцисс, по точке пересечения может быть определена ширина запрещенной зоны.

Следует отметить, что более резкий край поглощения характерен для пленок, полученных из бромидных и хлоридных ТКС. Для образцов, осажденных из всех координационных соединений, при увеличении содержания сульфида цинка происходит смещение края поглощения в область коротких длин волн. При этом для пленок, полученных из галогенидных комплексов, наблюдается сдвиг края поглощения в более коротковолновую область (от 498—509 до 341—345 нм) по сравнению с пленками, полученными из ацетатных и сульфатных ТКС (от 523—535 до 353—362 нм).

Зависимости оптической ширины запрещенной зоны $E_{x}(x)$ от состава пленок, осажденных из соединений [Me(thio),Cl,] и [Me(thio),(CH,COO),], при 500 °С имеют сходный вид (рис. 1а и б, кривые 1). В этом случае во всем диапазоне составов наблюдается плавное повышение ширины запрещенной зоны с ростом содержания сульфида цинка в пленках. Такой характер изменения Е косвенно указывает на образование непрерывных твердых растворов Cd, Zn,_,S. Напротив, для пленок, полученных из бромидных соединений [Me(thio), Br,], (рис. 1a, кривая 2), характерно плавное изменение E_a в областях 0—40 мол. % ZnS и 70—100 мол. % ZnS и линейное — в диапазоне концентраций 40— 70 мол. % ZnS. Такие особенности поведения оптической ширины запрещенной зоны при изменении состава наблюдаются в случае образования ограниченных твердых растворов. Следует отметить, что почти такой же изломный характер зависимости Е от состава был выявлен ранее у образцов, осажденных при 350 °C из хлоридных комплексов. Такое поведение ширины запрещенной зоны в зависимости от состава и температуры нужно связать с характером твердофазного равновесия в системе CdS — ZnS, с одной стороны, и влиянием координационных прекурсоров — с другой.

В системе CdS — ZnS наблюдается неограниченная растворимость как на основе низкотемпературной сфалеритной модификации (*s*) обоих сульфидов, так и на основе высокотемпературной вюрцитной модификации (*w*). Разрыв сплошности без экстремумов лежит между температурами полиморфных превращений $s \rightleftharpoons w$, составляющими ок. 20 °C для CdS и 1020 °C для ZnS [10]. Таким образом, с повышением температуры область гомогенности твердого раствора *w*-Cd_xZn_{1-x}S расширяется. Хотя температура синтеза, составляющая



Puc. 1. Зависимости оптической ширины запрещенной зоны от состава пленок Cd_xZn_{1-x}S, осажденных из TKC: $a = [M(thio),Cl_2](I), [M(thio),Br_2](2); \delta = [M(thio),(CH_3COO)_2](I), [M(thio),(bi-SO_4)](2) (по спектрам пропускания)$

в данном случае 500 °C, значительно ниже температуры, при которой на равновесной диаграмме состояний наблюдается неограниченная растворимость, она, по-видимому, оказывается достаточной для перестройки всего раствора в гексагональную (w) модификацию. При более низкой температуре напыления 350 °C такая перестройка еще не происходит, и ограниченные твердые растворы кристаллизуются в термодинамически устойчивых модификациях w-Cd_vZn_{1-v}S со стороны сульфида кадмия и s-Cd_xZn_{1-x}S со стороны сульфида цинка. В случае бромидного ТКС больший ковалентный радиус координированного иона Br- создает пространственные препятствия для перехода *s*-ZnS → w-ZnS даже при наиболее высокой температуре осаждения (500 °С).

Зависимость оптической ширины запрещенной зоны E_g от состава пленок CdS — ZnS, полученных из сульфатных ТКС, также состоит из трех участ-ков. В диапазоне концентраций 0—40 мол. % ZnS наблюдается возрастающее изменение оптической ширины запрещенной зоны (рис. 1 δ , кривая 2). Напротив, в области концентраций от 40 до 60 мол. % ZnS ширина запрещенной зоны уменьшается практически линейно, достигая минимума при

60 мол. % ZnS. Дальнейшая резкая смена хода зависимости $E_g(x)$, сопровождающаяся возрастанием вблизи чистого сульфида цинка, позволяет предположить, что области 40—60 мол. % ZnS образуется гетерофазная смесь твердых растворов на основе сульфида кадмия и сульфида цинка.

На рис. 2—5 представлены спектры отражения пленок CdS — ZnS, осажденных из комплексов [M(thio)₂Cl₂], [M(thio)₂Br₂], [M(thio)₂(CH₃COO)₂] и [M(thio)₂SO₄] в диапазоне от 2,0 до 3,3 эВ. Спектры отражения всех исследуемых образцов имеют сходный вид. Диапазон энергий фотона, соответствующий положению края поглощения пленок, осажденных из ацетатных и бромидных ТКС, составляет от 2,0—2,1 до 3,3 эВ, для образцов из хлоридных комплексов — от 2,3 до 3,3 эВ. Граница, связанная с поглощением излучения сульфидной пленкой, как и на спектрах пропускания, смещается в более коротковолновую область при увеличении содержания ZnS в образцах.

Полученные результаты обрабатывали по следующей методике, описанной в [11, 12]. Принимая, что интенсивность отраженного света складывается из интенсивности I'_r , отраженной поверхностью пленки, и интенсивности I''_r , отраженной границей



Рис. 2. Спектры отражения пленок Cd_xZn_{1-x}S, осажденных из ТКС [M(thio)₂Cl₂]: *1* — CdS; *2* — 10; *3* — 20; *4* — 30; *5* — 40; *6* — 50; 7 — 60; *8* — 70; *9* — 80; *10* — 90 мол. % ZnS



Рис. 4. Спектры отражения пленок $Cd_x Zn_{1-x}S$, осажденных из ТКС $[M(thio)_2(CH_3COO)_2]$: 1 - CdS; 2 - 10; 3 - 20; 4 - 30; 5 - 40; 6 - 50; 7 - 60; 8 - 70; 9 - 80; 10 - 90 мол. % ZnS.

пленка/подложка, для коэффициента отражения можно написать:

$$R = \frac{I_r' + I_r''}{I_0},$$

где I_0 — интенсивность падающего света. Если считать, что собственная дисперсия коэффициента отражения в области края мала по сравнению с дисперсией поглощения, то зависимость R(hv) определяется, главным образом, спектральной зависимостью показателя поглощения $\alpha(hv)$. При



Рис. 3. Спектры отражения пленок Cd_xZn_{1-x}S, осажденных из ТКС [M(thio)₂Br₂]: *1* — CdS; *2* — 10; *3* — 20; *4* — 30; *5* — 40; *6* — 50; *7* — 60; *8* — 70; *9* — 80; *10* — 90 мол. % ZnS



Рис. 5. Спектры отражения пленок Cd_xZn_{1-x}S, осажденных из ТКС [M(thio)₂(*bi*-SO₄)]: *1* — CdS; *2* — 10; *3* — 20; *4* — 30; 5 — 40; 6 — 50; 7 — 60; 8 — 70; 9 — 80; *10* — 90 мол. % ZnS

этом отношение $I''_{r''}I_0$ пропорционально коэффициенту поглощения, полученному от удвоенного оптического пути 2*d* (при малых углах падения для зеркального отражения):

$$R = \frac{I_r'}{I_0} + R'' e^{-2\alpha d}$$

где R'' — коэффициент отражения подложки. Величины I'_r и R'' можно исключить, относя спектр к минимальному ($\alpha \to \infty$) и максимальному ($\alpha=0$) отражению. Отсюда:

$$\frac{R_{\max} - R_{\min}}{R - R_{\min}} = e^{-2\alpha d}$$

или

$$Y(hv) \equiv \ln \frac{R_{\max} - R_{\min}}{R(hv) - R_{\min}} = 2\alpha_0 d \frac{(hv - E_g)^{1/2}}{hv}$$
(2)

с учетом степенно́го закона (1) для собственного поглощения. Согласно уравнению (2), зависимость $[hvY(hv)]^2$ линейна в области края поглощения, что позволяет определить оптическую ширину запрещенной зоны.

Для большинства составов системы CdS — ZnS значения оптической ширины запрещенной зоны, определенные из спектров отражения и спектров поглощения, оказались близкими. Так, для чистого сульфида кадмия, осажденного из хлоридных комплексов, значения ширины запрещенной зоны составили 2,45 и 2,44 эВ соответсвенно.

Зависимости оптической ширины запрещенной зоны пленок CdS — ZnS, осажденных из различных координационных соединений, имеют сходный характер (рис. 6). С увеличением содержания ZnS в образцах E_g постепенно повышается. Сравнение данных рис. 1 и 6 показывает, что для пленок, полученных пиролизом хлоридных, ацетатных и сульфатных ТКС, характер изменения E_g в зависи-

мости от состава практически одинаковый. Однако для образцов, осажденных из бромидных комплексов [M(thio)₂Br₂] заметны отличия: согласно зависимости $E_g(x)$, определенной по спектрам отражения, можно предполагать формирование непрерывного ряда твердых растворов (рис. 6*a*, кривая 2), тогда как данные, полученные из спектров поглощения, в большей степени соответствуют ограниченной растворимости (рис. 1*a*, кривая 2).

Анализируя результаты исследований оптических свойств пленок, следует отметить, что наименьшей шириной запрещенной зоны обладают пленки, осажденные из сульфатных и ацетатных комплексов. Это может быть связано с растворением в пленках кислорода (O_s[×]) вследствие частичного окисления сульфидов при синтезе на воздухе, а также в результате термической деструкции координированных ионов SO₄²⁻ и CH₃COO⁻ [3]. Примесью кислорода вызвано также заниженное значение E_{ρ} для ZnS, полученного из ацетатных ТКС, по сравнению со справочными значениями (3,5-3,7 эВ для ZnS в модификации сфалерита и 3,7—3,9 эВ для ZnS в модификации вюрцита [13]), поскольку у оксидов цинка и кадмия ширина запрещенной зоны меньше, чем у сульфидов.

Анализ дифрактограмм исследованных образцов показал, что из хлоридных комплексов



Puc. 6. Зависимости оптической ширины запрещенной зоны от состава пленок Cd_xZn_{1-x}S, осажденных из TKC: $a - [M(thio)_2Cl_2](1), [M(thio)_2Br_2](2); \delta - [M(thio)_2(CH_3COO)_2](1), [M(thio)_2(bi-SO_4)](2)$ (по спектрам отражения)

[M(thio),Cl₂] осаждаются пленки вюртцитной структуры. Таким образом, формируется непрерывный ряд твердых растворов Cd₂Zn₁S, о чем свидетельствует непрерывность зависимости межплоскостного расстояния $d_{100}(x)$ при всех концентрациях сульфида цинка. Зависимость межплоскостного расстояния от состава пленок Cd₂Zn₁S, полученных из ацетатных ТКС, имеет сходный вид. На дифрактограммах таких пленок зафиксированы дифракционные максимумы, соответствующие смеси кубической и гексагональной фаз. В этом случае наблюдается постепенное уменьшение межплоскостного расстояния $d_{100}(x)$ для вюрцитной фазы при изменении состава, что указывает на образование непрерывного ряда твердых растворов на основе w-Cd_xZn_{1-x}S. По всей видимости, увеличение температуры осаждения приводит к стабилизации вюрцитной модификации сульфидов как в случае галогенидных, так и в случае ацетатных ТКС, имеющих состав нейтральной координационной сферы [M(thio), X_2]. Следует также отметить, что при использовании хлоридных прекурсоров кристаллическая решетка сульфидов должна подвергаться большему искажению за счет совместного внедрения атомов кислорода и хлора с образованием дефектов Cl_s^{\cdot} и O_s^{\times} .

Отдельного внимания заслуживают пленки Cd₂Zn_{1,2}S, осажденные из сульфатных комплексов $[M(thio)_{2}(bi-SO_{4})]$. На дифрактограммах образцов, полученных при 500 °С и содержащих от 0 до 40 мол. % ZnS, зарегистрированы дифракционные пики, соответствующие гексагональной и кубической фазам. На дифрактограммах присутствуют также максимумы, которые можно отнести к сульфатной фазе. Наличие сульфатной фазы должно быть связано не только с тем, что при разложении комплексов при высоких температурах происходит окисление образующегося сульфида до сульфата [14], но также с термической устойчивостью бидентатно координированного лиганда SO₄²⁻. В связи с этим можно предположить, что пленки Cd₂Zn₁S представляют собой отдельно расположенные кристаллиты со средним размером 20-30 нм, окруженные фазами оксидов и сульфатов металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов: РФФИ № 08-03-00913-а, 08-08-99071р офи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаврилов С. А., Шерченков А. А., Апальков А. Б. и др. Оптоэлектронные свойства пленок CdS для солнечных элементов с тонким абсорбирующим слоем // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1—2. С. 228—232.

2. Мартовицкий В. П., Козловский В. И., Кузнецов П. И. и др. Слоистое строение пленок Zn_{1-x}Cd_xSe, выращенных газофазной эпитаксией из металлорганических соединений на подложках Cd_{0,92}Zn_{0,08}S (0001) // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. Вып. 3. С. 310—317.

3. Наумов А. В., Семенов В. Н., Гончаров Е. Г. Свойства пленок CdS, полученных из координационных соединений кадмия с тиомочевиной // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 6. С. 647—652.

4. Наумов А. В., Семенов В. Н., Лукин А. Н., Гончаров Е. Г. Фазовый состав пленок сульфидов меди, полученных из координационных соединений меди с тиомочевиной // Неорганические материалы. 2002. Т. 38. № 3. С. 343—346.

5. Самофалова Т. В., Метелева Ю. В., Наумов А. В., Семенов В. Н., Новиков Г. Ф. Свойства пленок CdS — ZnS, осажденных из смешенных тиомочевинных координационных соединений // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9. № 2. С. 152—155.

6. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1996.

7. *Миркин Л. И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 863 с.

8. Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$ / пер. с англ. под ред. С. А. Медведева. М.: Мир, 1970. 624 с.

9. Кирьяшкина З. И., Роках А. Г., Кац Н. Б. и др. Фотопроводящие пленки (типа CdS). Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1979. 192 с.

10. Ганьшин В. А., Коркишко Ю. Н., Федоров В. А. Структурно-фазовая диаграмма состояния системы ZnS — CdS в субсолидусной области // Журн. Неорг. химии. 1993. Т. 38, № 3. С. 2026—2031.

11. *Kumar V., Sharma T. P. //* J. Phys. Chem. Sol. 1998. V. 59. No 8. S. 1321.

12. Метелева Ю. В., Новиков Г. Ф. Получение и СВЧ фотопроводимость полупроводниковых пленок CdSe // Физика и техника полупроводников. 2006. Т. 40. Вып. 10. С. 1167—1174.

13. Физические величины: Справочник / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др. Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

14. Семенов В.Н., Наумов А.В. Термическое разложение тиомочевинных координационных соединений кадмия // Журн. общей химии. 2001. Т. 71. Вып. 4. С. 533—537.

Самофалова Татьяна Владимировна — аспирант кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета; (4732) 208610, e-mail: statvlad@list.ru

Samofalova Tatyana V. — post-graduated student of general and neorganic chemistry department, Voronezh State University; tel.: (4732)208610, e-mail: statvlad@list.ru

Наумов Александр Владимирович — доцент кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета; (4732) 208610, e-mail: aither@bk.ru

Семенов Виктор Николаевич — профессор кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208610

Салтыков Сергей Николаевич — докторант Воронежского государственного университета, доцент Липецкого государственного технического университета; тел.: (4732) 276303, e-mail: saltsn@lipetsk.ru *Naumov Aleksandr V.* — the senior lecturer of general and neorganic chemistry department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208610, e-mail: aither@bk.ru

Semenov Victor N. — professor of general and neorganic chemistry department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208610

Saltykov Sergey N. — person working for doctor's degree of Voronezh State University, the senior lecturer of Lipetsk State Technical University; tel.: (4732) 276303, e-mail: saltsn@lipetsk.ru