СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК СИСТЕМЫ CdS–ZnS, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ТИОМОЧЕВИННО-ГАЛОГЕНИДНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Т. В. Самофалова¹, В. Н. Семенов¹, Е. В. Такмакова¹, Н. М. Овечкина²

¹ Воронежский государственный университет ² Воронежская государственная медицинская академия имени Н.Н. Бурденко Поступила в редакцию 17.12.2014 г.

Аннотация. Представлены результаты исследования пленок системы CdS–ZnS, полученных из тиомочевинных координационных соединений галогенидов кадмия и цинка в диапазоне температур $350-500^{\circ}$ C. Установлен характер твердофазной растворимости в системе CdS–ZnS в зависимости от природы исходных комплексов и температуры осаждения. Выяснено влияние природы прекурсора и температуры синтеза на оптические и электрофизические свойства пленок системы CdS–ZnS.

Ключевые слова: пленки, твердые растворы сульфидов кадмия-цинка, оптическая ширина запрещенной зоны, фотопроводимость, метод пиролиза аэрозоля.

Abstract. Results of investigation of the CdS–ZnS films prepared from thiourea-halides complex compounds at the temperatures 350–500°C are presented. The character of solid solubility in the system CdS–ZnS depending of the chemical nature of precursors and of the synthesis temperature have been determined. The influence of the chemical nature of precursors and the synthesis temperature on the optical and electrical properties of the films of CdS-ZnS have been studied.

Keywords: thin films, solid solutions of CdS–ZnS, optical band gap, photoconductivity, spray pyrolysis method.

Твердые растворы на основе сульфидов кадмия и цинка являются одними из перспективных в практическом отношении полупроводниковых соединений. Синтез пленок системы CdS–ZnS с заданной кристаллической структурой и свойствами позволяет создавать на их основе различные функциональные приборы: фото- и электролюминесцентные устройства, фотопреобразователи, сенсоры, датчики, системы формирования и передачи изображения, усилители и детекторы ультразвука, лазеры и др. [1–3].

Для решения задач получения пленок твердых растворов CdS–ZnS одним из удобных способов является метод пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений (ТКС) [4]. Сущность этого метода заключается в термодеструкции тиомочевинных комплексов, направленное формирование которых позволяет влиять на твердофазную растворимость сульфидов.

Ранее было установлено [5], что из растворов прекурсоров $[M(thio)_2(CH_3COO)_2]$ (M = Cd, Zn;

thio = N_2H_4CS) формируются пленки непрерывных твердых растворов $Cd_xZn_{1,x}S$ кубической структуры при низких температурах осаждения (350–400 °C). Применение растворов ТКС [M(thio)₂Cl₂] при температуре осаждения 350 °C приводит к образованию твердых растворов вюртцитной структуры *w*-Cd_xZn_{1-x}S вблизи сульфида кадмия и сфалеритной *s*-Cd_xZn_{1-x}S – со стороны сульфида цинка [5].

Целью данной работы является установление кристаллической структуры и характера твердофазной растворимости в пленках системы CdS– ZnS, полученных из галогенидных комплексов $[M(thio)_2X_2](X=Cl^-, Br^-, l^-) и [M(thio)_4]F_2$, в зависимости от природы координационного прекурсора и температуры осаждения, а также установление их влияния на оптические и электрофизические свойства полученных слоев.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки синтезировали методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений $[M(thio)_2Cl_2]$, $[M(thio)_2Br_2]$, $[M(thio)_2I_2]$, $[M(thio)_4]F_2$. ТКС получали при комнатной температуре в водных растворах при вза-

 $[\]ensuremath{\mathbb{C}}$ Самофалова Т. В., Семенов В. Н., Такмакова Е. В., Овечкина Н. М., 2015

имодействии соответствующих солей металлов ($C_{\rm M} = 0,05$ моль/л) и тиомочевины ($C_{\rm thio} = 0,2$ моль/л).

Совместные растворы ТКС кадмия и цинка заданного состава $C_{\rm Cd}$: $C_{\rm Zn}$, отвечающего составу формируемого слоя, распыляли при помощи пневматической форсунки на нагретую подложку, на которой после испарения растворителя происходила термическая деструкция ТКС с образованием сульфидов металлов. Температуру подложки (T_n) варьировали от 350 до 500°С с шагом 50°С. В качестве подложек использовали ситалл и кварц.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов, полученных на кварцевых подложках, проводили на рентгеновских дифрактометрах ДРОН–3 (излучение CuK_{α}) и ARL XTRA Thermo Scientific (излучение $CuK_{\alpha l}$). Полученные из дифрактограмм межплоскостные расстояния сравнивали со справочными, взятыми из базы данных [6].

Спектры поглощения образцов, осажденных на кварце, снимали на спектрофотометре Lambda 650 в диапазоне 190–900 нм относительно чистой подложки. Оптическую ширину запрещенной зоны E_g определяли по краю собственного поглощения из спектральной зависимости D = f(hv)(D – оптическая плотность) в допущении прямых разрешенных переходов [7].

Удельную электропроводность определяли из темновых вольтамперных характеристик, снятых на постоянном токе двухзондовым методом. Спектры фототока пленок были зафиксированы при помощи монохроматора однолучевого спектрофотометра VSU2–Р в области от 360 до 1100 нм при комнатной температуре.

Толщину пленок и морфологию их поверхности определяли методом растровой электронной микроскопии на приборе Jeol JSM-6510LV и атомно-силовой микроскопии – SOLVER P47.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования [5, 8] показали, что в процессе превращения ТКС \rightarrow *сульфид* в первой координационной сфере металла возникают стерические затруднения, которые обусловлены химической природой исходных комплексов (пространственным строением, видом лигандов) и способствуют формированию той или иной полиморфной модификации сульфида.

В решетке вюртцита (w) пары тетраэдров S₃Cd–SCd₃, составляющие первые координационные сферы двух соседних атомов, находятся в за-

слоненной конформации, которой может препятствовать объемное лигандное окружение кадмия [5, 9]. Поэтому при термической деструкции комплексов [Cd(thio)₂Cl₂], [Cd(thio)₂Br₂] и [Cd(thio)₂I₂] образуется термодинамически более устойчивая вюртцитная модификация *w*-CdS.

В решетке сфалерита (*s*) пары тетраэдров $S_3Cd-SCd_3$ находятся в склоненной конформации, которая является более стабильной при термической деструкции комплексов с объемными лигандами, такими как CH₃COO⁻, *bi*-SO₄²⁻, N₂H₄CS [5, 9].

Рентгенофазовый анализ пленок системы CdS-ZnS, полученных из растворов комплексов $[M(thio)_2Br_2]$, показал, что при всех исследуемых температурах осаждения формируются сульфиды вюртцитной модификации. При увеличении содержания сульфида цинка в образцах наблюдается уменьшение межплоскостного расстояния d пленок (рис. 1, кривая 1), что говорит о формировании неограниченных твердых растворов $w-Cd_xZn_{1-x}S$. Об этом также свидетельствует плавный характер зависимости оптической ширины запрещенной зоны от состава пленок системы CdS–ZnS, полученных из бромидных прекурсоров (рис. 2, кривая 1).



Рис. 1. Зависимость межплоскостного расстояния для пленок системы CdS–ZnS, осажденных при 400 °C: 1 – рефлекс (100), прекурсор [M(thio)₂Br₂]; 2 – рефлекс (002), прекурсор [M(thio)₂Cl₂].



Рис. 2. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны от состава пленок системы CdS– ZnS, полученных из TKC $[M(thio)_2Br_2]$ при 500 °C (1) и $[M(thio)_4]F_2$ при 400 °C (2).

Аналогичный характер зависимости $E_g(x)$ наблюдается для образцов, синтезированных из комплексов [M(thio)₂Cl₂] в диапазоне температур 400–500°С [10], что отражает неограниченную растворимость компонентов и согласуется с данными РФА. Межплоскостное расстояние данных пленок уменьшается с ростом содержания в них сульфида цинка (рис. 1, кривая 2) аналогично изменению d(x) для образцов, полученных из бромидных ТКС.

Образованию неограниченных твердых растворов w-Cd_xZn_{1-x}S при повышении температуры осаждения (450–500°С) способствует также уменьшение области стабильности сфалеритной фазы согласно фазовой диаграмме системы CdS– ZnS [11].

Электронно-микроскопическое исследование морфологии поверхности синтезированных пленок сульфида кадмия показало, что они являются однородными и сплошными, имеют гладкую поверхность, а их толщина составляет 400 – 1000 нм (рис. 3). При увеличении температуры синтеза происходит формирование более однородных и сплошных пленок CdS.

Пленки CdS, полученные при распылении раствора комплекса [Cd(thio)₂I₂], состоят из частиц сульфида кадмия, образующих отдельно расположенные на поверхности подложки островки разного размера. Кристаллической модификацией пленок CdS, образующихся из прекурсоров [Cd(thio)₂I₂] при 400 °C, является вюртцит (рис. 4).



Рис. 3. Микрофотография поверхности пленки CdS, полученной из ТКС [Cd(thio), Br,] при 500 °C.

Из растворов комплекса $[Cd(thio)_4]F_2$ осаждаются неоднородные образцы, содержащие незаполненные поры и каналы. Такие пленки могут быть загрязнены фторсодержащими органическими веществами, препятствующими заполнению пор и каналов частицами сульфида, что негативно сказывается на их структуре и свойствах. Результаты рентгенофазового анализа пленок системы CdS–ZnS, полученных из растворов ТКС [M(thio)₄]F₂ при 400С, показали наличие в образцах как вюртцитной, так и сфалеритной фаз, однако преобладающей является вюртцитная модификация (табл. 1). Такими особенностями структуры пленок системы CdS-ZnS, полученных из соединений $[M(thio)_4]F_2$ может быть обусловлена немонотонная зависимость оптической ширины запрещенной зоны от их состава (рис. 2, кривая 2).

Обращает на себя внимание высокое значение ширины запрещенной зоны CdS, полученного при участии фторидных и иодидных TKC (табл. 2). E_g этих образцов близка к значению 2,52 эВ, характерному для сфалеритной модификации CdS [12]. Это может быть обусловлено кристаллической структурой образцов, так как в указанных условиях выделяются кристаллы CdS сфалеритной модификации помимо основной вюртцитной.

Зависимости электропроводности от состава $\sigma(x)$ пленок системы CdS–ZnS, полученных при участии ТКС [M(thio)₂Br₂] и [M(thio)₂Cl₂], имеют аналогичный вид (рис. 5). Минимум на зависимости $\sigma(x)$ может быть связан с резким понижением подвижности за счет рассеяния носителей заряда на атомных дефектах или макроскопических неоднородностях, связанных с поликристаллическим строением слоя.

При использовании тиомочевинных комплексов с лигандами бо́льшего радиуса, электропроводность сульфида кадмия повышается на 2 порядка в случае Вг и на 1 порядок в случае Г (табл. 2). Поэтому можно сказать, что в целом влияние природы координационного прекурсора проявляется в увеличении электропроводности сульфида при повышении атомного радиуса галогена.

Изучение фотоэлектрических свойств пленок системы CdS–ZnS показало, что при увеличении содержания сульфида цинка в осаждаемых образцах происходит смещение положения максимума фототока в область более коротких длин волн. При этом фоточувствительность имеет наибольшее значение для чистого сульфида кадмия, а затем резко падает при увеличении доли сульфида цинка, что может быть связано с изменением дефектной структуры пленок (табл. 3).

Следует отметить, что изо всех образцов, полученных из ТКС $[M(thio)_4]F_2$ при температуре 400 °C, фоточувствительными оказались только пленки CdS. Отличительной чертой этих образцов является положение максимума фототока в необычном для "галогенидных" пленок диапазоне длин волн – 550–570 нм (табл. 2).

Таблица 1. Межплоскостные расстояния в пленках системы CdS–ZnS, осажденных из ТКС [M(thio)₄]F₂ при температуре 400 °C

	1 71				
$x_{\rm ZnS}$,	nS'		От	Отнесение	
мол. %	d, нм	I, %	фаза	hkl	
0	0,3369 0,3340 0,3171 0,2062 0,1784 0,1393	14,1 43,6 60,2 50,6 40,2 40,2	S W W S, W W W	111 002 101 220, 110 200 203	
20	0,3316 0,2896 0,2060	11,2 18,9 43,0	W S S	002 200 220	
30	0,3576 0,3351 0,2059 0,1737 0,1501	19,5 16,9 10,4 7,8 7,8	W S S W W	100 111 220 200 202	
40	0,3283 0,1735	33 38,6	w w	002 200	
50	0,3472 0,3286 0,2964	35,4 43,3 58,4	W W W	100 002 101	
60	0,1812 0,2059	6,9 10,4	w s	103 220	
80	0,3222 0,2928 0,2285 0,1727 0,1684	9,7 16,3 10,9 4,0 11,3	S W W W W	111 101 102 200 112	
90	0,3367 0,3209 0,2863 0,2282	16,5 10,1 21,1 20,7	W W W W	100 002 101 102	
100	0,3153 0,1623	12,8 10,6	s, w w	111, 002 112	



Рис. 4. Штрихдиаграмма пленок CdS, полученных из ТКС [Cd(thio)₂I₂] при 400 °C ВЕСТНИК ВГУ, СЕРИЯ: ХИМИЯ. БИОЛОГИЯ. ФАРМАЦИЯ, 2015, № 1

Кроме того, сульфид кадмия CdS, полученный из фторидного ТКС, обладает наименьшей фоточувствительностью по сравнению с таковой для образцов, осажденных из комплексов [M(thio)₂ X_2]. Видимо, сказывается влияние имеющихся в пленке посторонних фторсодержащих соединений, остающихся после процесса термодеструкции комплекса [Cd(thio)₄]F₂.

Максимум фотопроводимости образцов CdS, осажденных из иодидного комплекса [Cd(thio)₂I₂], зарегистрирован при длине волны 490 нм (табл. 2), что хорошо согласуется с положением края поглощения пленок ($E_g = 2,55$ эВ). Интересным является тот факт, что положение максимумов фототока λ_{ϕ} пленок сульфида кадмия, синтезированного из растворов ТКС [M(thio)₂X₂] практически не изменяется в зависимости от радиуса атома галогена (табл. 2). По-видимому, это обусловлено близостью природы собственных и примесных дефектов в пленках, осажденных при данных условиях. С другой стороны, разная фоточувствительность образцов указывает на различную концентрацию содержащихся в них дефектов.

Из приведенных экспериментальных данных следует, что применение галогенидных координационных соединений, за исключением фторидного ТКС, приводит к выделению сульфида кадмия вюртцитной структуры. При этом влияние природы координационного прекурсора проявляется также и в зависимости межплоскостных расстояний кристаллической решетки сульфида от типа лиганда. Так, с увеличением атомного радиуса галогена происходит увеличение межплоскостных расстояний, например (100), в пленках CdS, осажденных при 400° С (табл. 4). Интенсивность этого пика также возрастает. Это говорит о том, что наибольшие искажения в кристаллическую структуру сульфида вносят атомы йода, обладающие большим радиусом, а наименьшей деформации подвержен CdS, полученный при участии хлоридных ТКС.

В случае исходного фторидного комплекса $[Cd(thio)_4]F_2$ наблюдается иной механизм влияния внешнесферного фтора на кристаллическую решетку сульфида кадмия. Существование прочных водородных связей $F^{...}H-NH$ с аминогруппами молекул тиомочевины в комплексе $[Cd(thio)_4]F_2$, а также малое координационное сродство ионов F^- к иону кадмия не способствует замещению серы фтором [9].

Таким образом, химическая природа координационных прекурсоров и температура осаждения оказывают совместное влияние на твердофазную растворимость в пленках системы CdS–ZnS и их полупроводниковые свойства.

Таблица 2. Оптическая ширина запрещенной зоны (Eg), удельная электропроводность (σ), максимумы фототока (λф) и их интенсивность (Iф) для образцов CdS, полученных из галогенидных TKC при 400°C

	1			
Исходное ТКС	Е _g , эВ	σ, См · м ⁻¹	$\lambda_{\!$	<i>I</i> _ф , нА
[Cd(thio) ₄]F ₂	2,52	1,11.10-6	550-570	0,04
[Cd(thio) ₂ Cl ₂]	2,42	3,46.10-6	490	285
[Cd(thio) ₂ Br ₂]	2,40	5,45.10-4	480–490	3,88
[Cd(thio),I,]	2,56	1,72.10-5	490	42,5

Таблица 3.

Положение максимума фоточувствительности и его интенсивность для пленок системы CdS–ZnS, полученных из ТКС [M(thio)2Br2] при 400 °C

X	[M(thio) ₂ Br ₂]		[M(thio) ₂ Cl ₂]	
мол. %	$\lambda_{\phi}^{},$ нм	I_{ϕ} , нА	$\lambda_{\!_{\varphi}}$, нм	I_{ϕ} , нА
0	480-490	3,88	510	65
10	470	0,55	490	60,3
20	460	0,43	470	0,133
30	440	0,0183	460	0,013
40	430	0,0099	_	_
50	400	0,036	450	0,39



Рис. 5. Зависимость удельной электропроводности от состава пленок системы CdS–ZnS, осажденных из TKC [M(thio),Cl,] при 450° C.

Таблица 4.

Межплоскостные расстояния (100) в пленках С	'dS
осажденных из галогенидных ТКС при 400 °С	7

	1			
Исходное ТКС	<i>d</i> ₁₀₀ , нм	I, %	<i>г</i> , нм [13]	
[Cd(thio),Cl,]	0,3576	13,6	0,099	
[Cd(thio), Br,]	0,3578	24,5	0,111	
[Cd(thio) ₂ I ₂]	0,3590	75	0,128	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования пленок системы CdS– ZnS, полученных из галогенидных комплексов состава [M(thio)₂ X_2] ($X = Cl^-$, Br⁻, Г⁻) и [M(thio)₄]F₂ при температурах осаждения 350–500 °C.

Установлено, что из растворов комплексов $[M(thio)_2Br_2]$ при всех исследуемых температурах осаждения (350–500 °C) и из ТКС $[M(thio)_2Cl_2]$ в диапазоне температур 400–500 °C формируются неограниченные твердые растворы вюртцитной структуры *w*-Cd_xZn_{1-x}S. Применение прекурсоров $[Cd(thio)_2I_2]$ при 400 °C приводит к формированию неоднородных пленок CdS гексагональной модификации. Выявлено наличие вюртцитной и сфалеритной фаз в образцах CdS–ZnS, полученных при использовании ТКС $[M(thio)_4]F_2$ при температуре 400 °C, с преобладанием вюртцитной модификации.

Зависимости оптической ширины запрещенной зоны, электропроводности и положения максимумов фотопроводимости от состава пленок системы CdS–ZnS отражают особенности твердофазного взаимодействия компонентов в зависимости от природы тиомочевинных координационных соединений и температуры осаждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

2. Павелец С.Ю. Новая структура поверхностно-барьерного сенсора ультрафиолетового излучения на основе CdS / С.Ю. Павелец [и др.] // ФТП. 2001. — Т. 35. — Вып. 5. — С. 626 – 628. Бланк Т.В. Полупроводниковые фотоэлектропреобразователи для ультрафиолетовой области спектра / Т.В. Бланк, Ю.А. Гольдберг // ФТП. — 2003. — Т. 37, вып. 9. — С. 1025–1055.

4. Семенов В. Н. Процессы направленного синтеза пленок сульфидов металлов из тиокарбамидных координационных соединений / В. Н. Семенов, А.В. Наумов // Вестн. ВГУ. Серия химия, биология. — 2000. — № 2. — С. 50-55.

5. Наумов А.В. Тиокарбамидные координационные соединения в процессах синтеза твердых растворов Cd_xZn_{1-x}S / А.В. Наумов [и др.] // Журнал неорг. химии. — 2011. — Т. 56, № 4. — С. 666-672.

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

7. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников / Ю.И. Уханов. — М.: Наука. — 1977. — 367 с.

8. Наумов А.В. Строение и свойства тиокарбамидных комплексов кадмия и цинка по данным квантовохимического расчета / А.В. Наумов, И.В. Нечаев, Т.В. Самофалова, В.Н. Семенов // Журнал прикладной химии. — 2010. — Т. 6. — С. 922-925.

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

10. Самофалова Т.В. Влияние температуры осаждения на оптические свойства и фазовый состав пленок CdxZn1–xS / Т.В. Самофалова, А.В. Наумов, В.Н. Семенов, С.Н. Салтыков // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2010. — Т. 12, № 3. — С. 247-257,

11. Ганьшин В.А. Структурно-фазовая диаграмма системы ZnS-CdS в субсолидусной области / В.А. Ганьшин, Ю.Н. Коркишко, В.А. Федоров // Журн. неорг. химии. — 1993. — Т. 38, № 12. — С. 2026-2031.

12. Физические величины: Справочник/А.П.Бабичев[идр.].—М.:Энергоатомиздат.—1991.—1231с.

13. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Б.Ф. Ормонт. — М. : Высшая школа. — 1982. — 528 с.

Самофалова Татьяна Владимировна — к.х.н., ассистент кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета; тел. 8(473) 2208610; e-mail: tsamofalova@bk.ru. Samofalova TatyanaV. — Ph.D in Chemistry, assistant professor of general and inorganic chemistry department of Voronezh State University; Phone: 8(473)2208610; e-mail: tsamofalova@bk.ru.

Семенов Виктор Николаевич — д.х.н., заведующий кафедрой общей и неорганической химии Воронежского государственного университета; тел. 8(473)2208610; e-mail: office@chem.vsu.ru

Такмакова Елена Валентиновна — ассистент кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета; тел. 8(473) 2208610; e-mail: e.takmakova@bk.ru.

Овечкина Надежда Митрофановна — ассистент кафедры химии, фармацевтический факультет, Воронежская государственная медицинская академия имени Н.Н. Бурденко; e-mail: nadezhda. ovechkina@rambler.ru Semenov Viktor N. — doctor of chemical sciences, Head of general and inorganic chemistry department of Voronezh State University; tel. 8(473)2208610; e-mail: office@chem.vsu.ru

Takmakova Elena V. — assistant professor of general and inorganic chemistry department of Voronezh State University; tel.: 8(473)2208610; e-mail: e.takmakova@bk.ru.

Ovechkina Nadezhda M. — assistant professor of the chair of chemistry, Pharmaceutical Faculty, Voronezh N.N. Burdenko State Medical Academy; e-mail: nadezhda.ovechkina@rambler.ru