

СВОЙСТВА ПЛЕНОК СИСТЕМЫ CdS — ZnS, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ СМЕШАННЫХ ТИОМОЧЕВИННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2007 Т. В. Самофалова*, Ю. В. Метелева**, А. В. Наумов*,
В. Н. Семенов*, Г. Ф. Новиков**

* Воронежский государственный университет,

** Институт проблем химической физики РАН (Черноголовка)

Поступила в редакцию 28.05.07

Исследованы СВЧ-фотопроводимость и оптическая ширина запрещенной зоны пленок CdS — ZnS, осажденных из водных растворов смешанных координационных соединений $[\text{Me}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Me}(\text{thio})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ ($\text{Me} = \text{Cd}, \text{Zn}$). Свойства пленок связываются с природой «наследственных» дефектов и кристаллическим строением сульфидов, полученных из различных координационных соединений.

ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы квазибинарной системы CdS — ZnS являются одними из наиболее важных в практическом отношении материалов группы $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{VI}}$. При решении задач получения тонких пленок твердых растворов CdS — ZnS нетривиальные результаты дает метод, основанный на разложении тиомочевинных координационных соединений (ТКС) кадмия и цинка. В частности, с помощью смешанных соединений, содержащих одновременно координированные тиомочевину (thio) и ацидолиганды, можно вводить в пленки сульфидов определенные примеси и направленно создавать дефекты, активные в процессах люминесценции и электрической проводимости. Поэтому представляет интерес исследование полупроводниковых свойств смешанных пленок CdS — ZnS, полученных из различных тиомочевинных координационных соединений.

Целью данной работы являлось получение пленок системы CdS — ZnS и исследование их свойств в зависимости от природы исходного координационного соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки получали методом пиролиза аэрозоля водных растворов тиомочевинных координационных соединений кадмия и цинка. Для синтеза использовали соли $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ марки «ч.д.а.», а также тиомочевину $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ марки «о.с.ч.». В качестве под-

ложек использовали ситалловые и кварцевые пластины, нагретые до 300—400 °С. Термообработка осажденных слоев осуществлялась последовательно при температурах 370 и 420 °С.

Метод СВЧ-фотопроводимости применяли для исследования реакций с участием заряженных частиц. Для регистрации изменений СВЧ-поглощения образцов под действием света использовали резонаторный метод в трехсантиметровом диапазоне [1, 2]. Образцы размещали в ампуле в центре резонатора. СВЧ-сигнал фиксировали по изменению СВЧ-поглощения резонатора с образцом при импульсном освещении азотным лазером ЛГИ-505 ($\lambda = 337 \text{ нм}$) с длительностью импульса $\sim 10 \text{ нс}$ и средней мощностью $\sim 1 \text{ МВт}$. Согласно [1, 2], при слабых возмущениях амплитуда СВЧ-фотоотклика пропорциональна концентрации зарядов, и, изучая кинетику спада фотоотклика, можно получить сведения о реакциях заряженных частиц и дефектов.

Спектры пропускания пленок для определения оптической ширины запрещенной зоны были получены на спектрофотометре VSU-2P. Для этой цели использовали пленки, напыленные на кварцевые подложки. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М с использованием медного излучения $K_{\alpha 1}$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Осаждению сульфидов металлов при использовании тиомочевины в качестве сульфидизирующего агента предшествует образование в растворе

тиомочевинных координационных соединений. Метод пиролиза аэрозоля состоит в том, что при распылении раствора ТКС на нагретую подложку эти соединения подвергаются термической деструкции, причем на подложке осаждается наиболее термически устойчивый продукт. В случае ТКС кадмия и цинка этим продуктом является сульфид соответствующего металла.

Природа исходного координационного соединения оказывает существенное влияние на свойства пиролитических пленок [3, 4]. Так, пленки сульфидов кадмия и цинка легируются хлором при использовании хлоридных ТКС $[\text{Cd}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Zn}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$. При этом одним из основных типов дефектов является атом хлора в анионной подрешетке (Cl_s^-). Напротив, в случае ацетатных ТКС $[\text{Cd}(\text{thio})_2(\text{Ac})_2]$ и $[\text{Zn}(\text{thio})_2(\text{Ac})_2]$, содержащих ацетат-ион CH_3COO^- (Ac^-) во внутренней сфере, наиболее вероятно замещение анионного узла атомом кислорода с образованием нейтральных дефектов $\text{O}_s^\times$. Такие «наследственные» дефекты всегда обуславливают электрические и люминесцентные свойства пленок. Строение ТКС имеет определяющее влияние на кристаллическую структуру осаждающихся сульфидов. Ранее было показано, что в зависимости от ацидолигандов (галогенид-ионы, Ac^- и др.), входящих в состав ТКС, сульфид кадмия может выделяться либо в модификации со структурой вюрцита ($w\text{-CdS}$), либо в модификации со структурой сфалерита ($s\text{-CdS}$) [3].

Рентгенофазовый анализ, проведенный в настоящей работе, показал, что из растворов $[\text{Cd}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$ осаждаются слои $w\text{-CdS}$, тогда как распыление растворов $[\text{Cd}(\text{thio})_2(\text{Ac})_2]$ приводит к преимущественному выделению $s\text{-CdS}$, что подтверждает результаты [3]. Сульфид цинка независимо от исходного ТКС выделяется в сфалеритной модификации.

Анализ кинетики СВЧ-фотоотклика пленок системы CdS — ZnS, полученных из хлоридных комплексов $[\text{Me}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$ ($\text{Me} = \text{Cd}, \text{Zn}$) при низкой температуре (300—350 °C) и подвергнутых термообработкам, позволил выделить три группы образцов. Первая группа — это образцы с составами, близкими к сульфиду кадмия — от 0 до 30 мол. % ZnS. Для этой группы характерно сходство с кинетикой для чистого сульфида кадмия (рис. 1) [4]. Вторая группа — срединные составы, от 30 до 60 мол. % ZnS, имеющие в большинстве случаев двухэкспоненциальную кинетику:

$$A = A_1^0 e^{-\tau/\tau_1} + A_2^0 e^{-\tau/\tau_2},$$

и существенно большую концентрацию межузельных дефектов. Как показано в [5], такие пленки

склонны к образованию кластеров металла под действием интенсивного ультрафиолетового облучения. К третьей группе относятся составы, близкие к сульфиду цинка: от 70 мол. % ZnS до чистого ZnS. Эти пленки не показывают активности в исследованном волновом диапазоне. Это, возможно, подтверждает высказанное в [6] предположение о том что в структуре сфалерита, в которой кристаллизуются эти пленки, регистрируется чрезвычайно малый СВЧ-сигнал. Такое влияние состава на кинетику фотоотклика свидетельствует о более дефектной структуре пленок с большим содержанием цинка.

Последовательное проведение двух термообработок при 370 и 450 °C показало, что из пленок с сильнодефектной структурой можно получить образцы, по свойствам близкие к осажденным при более высокой температуре (рис. 2). Таким образом, важнейшим фактором при напылении пленок методом пиролиза аэрозоля раствора тиомочевинных координационных соединений является температура осаждения.

Слои CdS, полученные из ацетатного комплекса $[\text{Cd}(\text{thio})_2(\text{Ac})_2]$, показали фотоотклик малой амплитуды, которая увеличивалась с ростом температуры осаждения выше 400 °C. При этом пленки CdS, полученные при тех же условиях из хлоридного комплекса $[\text{Cd}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$, имели на порядок большую амплитуду. Время полуспада СВЧ-фотоотклика в первом случае практически не зависело от температуры получения, а во втором наблюдалось уменьшение этого времени с ростом темпера-

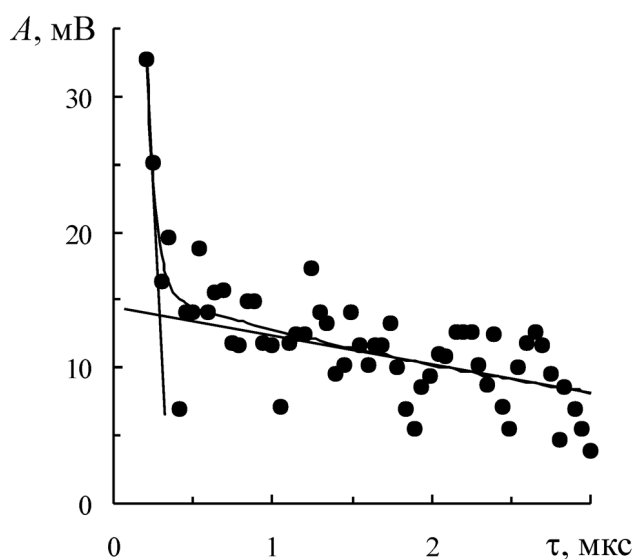


Рис. 1. Спад фотоотклика для образца CdS, полученного при 350 °C после термообработки.

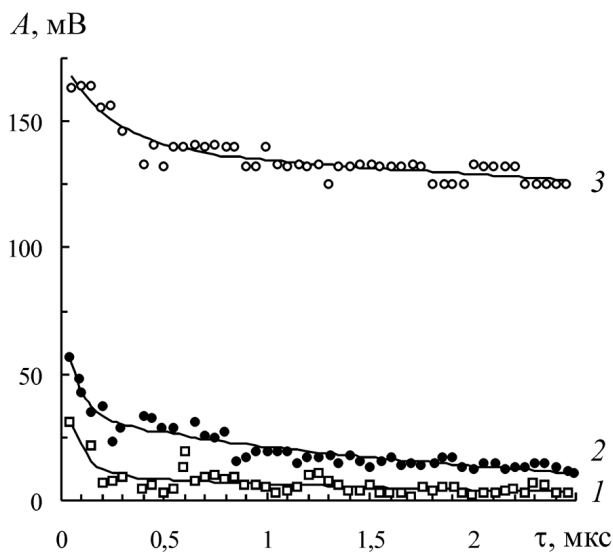


Рис. 2. Спад фотоотклика для образца $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}$: 1 — до термообработки, 2 — после первой термообработки (370°C), 3 — после второй термообработки (420°C).

туры. Такое поведение свидетельствует о том, что природа дефектов «ацетатных» пленок, и, по-видимому, их концентрация, практически не меняются с ростом температуры, в то время как для пленок с примесью хлора наблюдается преобразование дефектов в связи с удалением хлора (например, в виде HCl) в процессе термодеструкции при высокой температуре.

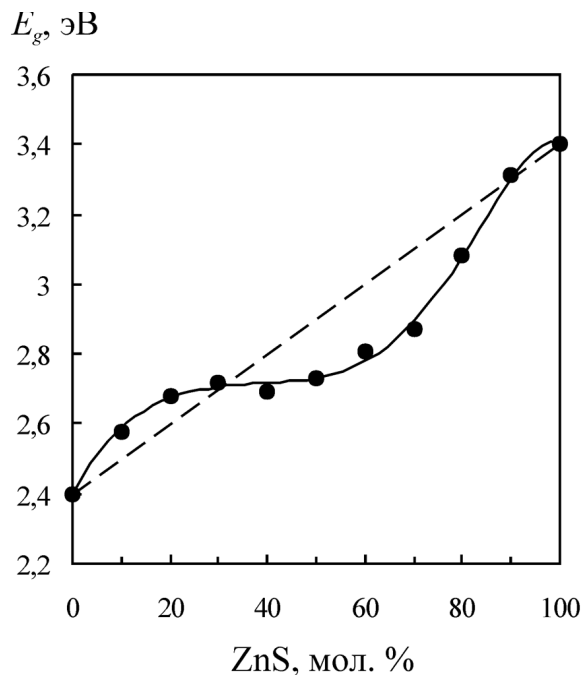


Рис. 3. Зависимость ширины запрещенной зоны от состава для пленок $\text{CdS} - \text{ZnS}$, полученных из координационных соединений $[\text{Me}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$.

Изменение состава слоев $\text{CdS} - \text{ZnS}$ приводит к закономерному изменению оптической ширины запрещенной зоны (E_g). На рис. 3 и 4 приведены зависимости этой величины от состава для пленок, полученных из хлоридных и ацетатных ТКС. Для пленок, осажденных из хлоридных ТКС, наблюдается отклонение зависимости ширины запрещенной зоны от аддитивной прямой (рис. 3), причем эта зависимость дважды меняет характер при 30—40 и 70—80 мол. % ZnS . Эти данные позволяют предположить, что здесь наблюдается ограниченная растворимость сульфидов кадмия и цинка друг в друге, а в области 40—70 мол. % ZnS имеется гетерофазная смесь твердых растворов на основе $w\text{-CdS}$ и $s\text{-ZnS}$. В случае пленок, осажденных из ацетатных ТКС, с повышением содержания сульфида цинка происходит плавное увеличение ширины запрещенной зоны (рис. 4), что косвенно говорит об образовании непрерывного ряда твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$. Последнее должно быть обусловлено подобием кристаллических решеток CdS и ZnS , имеющих структуру сфалерита.

Отклонение значений E_g пленок чистых сульфидов в меньшую сторону по сравнению со значениями, известными в литературе (2,4 эВ для CdS и 3,5—3,6 эВ для $s\text{-ZnS}$), можно объяснить образованием твердых растворов замещения с кислородом ($\text{O}_s^\times$), что особенно характерно для сульфида цинка

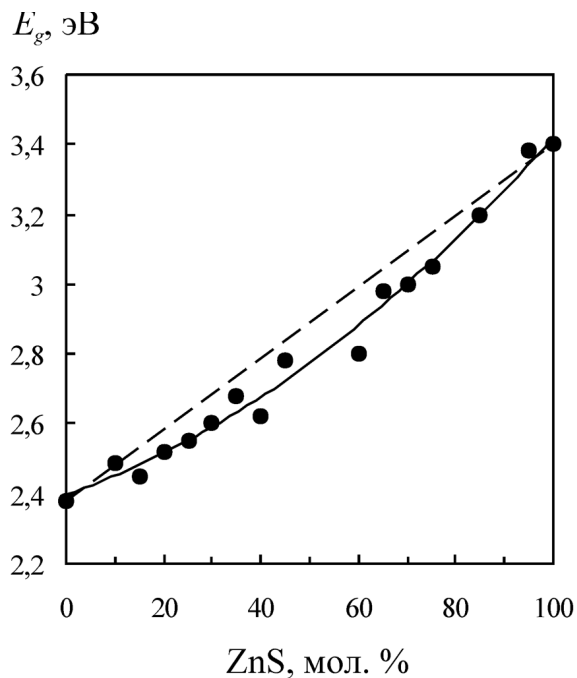


Рис. 4. Зависимость ширины запрещенной зоны от состава для пленок $\text{CdS} - \text{ZnS}$, полученных из координационных соединений $[\text{Me}(\text{thio})_2(\text{Ac})_2]$.

[7]. Пленки, осаждаемые из водных растворов на воздухе, всегда содержат кислород как, вероятно, вследствие окисления, так и вследствие частичного гидролиза исходных солей. Кроме того, в случае ацетатных КС кислородные центры образуются при термической деструкции координированных ацетат-ионов. Этим объясняется, что ширина запрещенной зоны «ацетатных» пленок (2,30—2,38 эВ для CdS, 3,4 эВ для ZnS) всегда несколько меньше, чем для пленок, полученных их галогенидных КС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новиков Г.Ф., Голованов Б.И., Чукалин А.В. и др. Изучение вторичных электрон-ионных процессов в напыленных слоях и порошках бромида серебра методом двухимпульсной микроволновой фотопроводимости // Журн. научной и прикладной фотографии. 1997. Т. 42. № 4. С. 1—7.
2. Грабчак С.Ю., Новиков Г.Ф., Моисеева Л.С. и др. Фотодиэлектрический эффект и фотопроводимость в порошкообразном бромиде серебра (300 К) // Журн. научной и прикладной фотографии. 1990. Т. 35. № 2. С. 134—140.
3. Наумов А.В., Семенов В.Н., Гончаров Е.Г. Свойства пленок CdS, полученных из координационных соединений кадмия с тиомочевинной // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 6. С. 647—652.
4. Метелева Ю.В., Наумов А.В., Сермакашева Н.Л. и др. СВЧ-фотопроводимость и люминесценция сульфидов кадмия и цинка, полученных из тиомочевинных координационных соединений // Химическая физика. 2001. Т. 20. № 9. С. 39—45.
5. Метелева Ю.В., Семенов В.Н., Ключев В.Г. и др. Люминесцентные свойства дефектов в поликристаллических пленках $Cd_xZn_{1-x}S$, полученных из тиомочевинных координационных соединений // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 12. С. 1435—1438.
6. Новиков Г.Ф., Метелева Ю.В., Сермакашева Н.Л. и др. Инициированные светом реакции заряженных частиц и дефектная структура кадмий-цинк сульфидных пленок, полученных из тиомочевинных координационных соединений // Журн. научной и прикладной фотографии. 2003. Т. 48. № 5. С. 23—28.
7. Морозова Н.К., Кузнецов В.А. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства. М.: Наука, 1987. 200 с.