

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК CdS ИЗ ТИОМОЧЕВИННЫХ КОМПЛЕКСОВ

© 2011 Т. В. Самофалова, В. Н. Семенов, А. В. Наумов, А. М. Ховив,
А. Н. Харин, Т. С. Лебедева

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 04.03.2011 г.

Аннотация. Представлены результаты исследования структуры, оптических и электрофизических свойств пленок CdS, полученных методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений $[\text{Cd}(\text{thio})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$. Установлена температурная граница формирования пленок в двух полиморфных модификациях сфалерита и вюртцита; приведены характеристики рельефа поверхности; определены ширина запрещенной зоны, электропроводность и область максимальной фотопроводимости.

Ключевые слова: метод пиролиза аэрозоля, тиомочевинные координационные соединения, тонкие пленки, сульфид кадмия, оптические спектры поглощения, фотопроводимость.

ВВЕДЕНИЕ

Сульфид кадмия является одним из перспективных материалов для создания тонкопленочных фотопреобразователей, сенсоров, датчиков, лазеров и других устройств [1–3]. Поэтому актуальной задачей является синтез пленок сульфида кадмия с контролируемой структурой и свойствами. Варьирование оптических, электрических и фотоэлектрических свойств, а также кристаллической структуры сульфида кадмия возможно с помощью метода пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений (ТКС). Ранее нами были получены пленки системы CdS — ZnS с заданной структурой, оптическими, электрофизическими и люминесцентными свойствами методом пиролиза аэрозоля растворов ТКС $[\text{M}(\text{thio})_2\text{Br}_2]$, $[\text{M}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{M}(\text{thio})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, $[\text{M}(\text{thio})_2(\text{bi-SO}_4)]$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Zn}$; thio — $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$) [4, 5]. Цель данной работы — исследование структуры и свойств пленок CdS, синтезированных из растворов координационных соединений $[\text{Cd}(\text{thio})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ при различных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез пленок сульфида кадмия толщиной 500–660 нм проводили методом пиролиза аэрозоля водного раствора ТКС $[\text{Cd}(\text{thio})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, образующихся при взаимодействии ацетата кадмия (0,5 моль/л) и тиомочевинны (2 моль/л). Раствор ТКС кадмия распыляли при помощи пневматической

форсунки на нагретую подложку, на которой происходила термическая деструкция ТКС с образованием сульфида металла. Температуру подложки (T_n) в процессе осаждения варьировали от 350 до 500 °С.

В качестве подложек были использованы пластины кварца КУ-1 и ситалла.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ARL XTRA Thermo Scientific (излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$). Полученные значения межплоскостных расстояний сравнивали со справочными из базы данных [6]. Толщину пленок и морфологию поверхности определяли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Jeol JSM-6510LV и атомно-силовой микроскопии (АСМ) — SOLVER P47.

Спектры поглощения пленок снимали с помощью спектрофотометра СФ-2000-02 в диапазоне 190–1000 нм. 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 [7]. Для всех образцов наблюдается край поглощения, который может быть описан зависимостью:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu}, \quad (1)$$

где α — показатель поглощения; α_0 — постоянная.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены дифрактограммы пленок CdS, нанесенных на кварце при температурах подложки 350 и 500 °C. Рентгенофазовый анализ показал, что в интервале T_n от 350 до 420 °C происходит формирование сульфида кадмия сфалеритной структуры (рис. 1а), а при более высоких температурах 420—500 °C — вюртцитной модификации (рис. 1б).

В проведенных ранее исследованиях было установлено, что структура тонких пленок CdS, синтезированных методом пиролиза аэрозоля растворов ТКС, определяется химическим строением координационных прекурсоров [4, 8]. При термическом разложении комплексов с объемными лигандами $[M(\text{thio})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ и $[M(\text{thio})_4]Y_2$ ($Y = F^-, \text{NO}_3^-$) создаются стерические затруднения во внутренней сфере, что способствует формированию термодинамически более устойчивой склоненной модификации сфалерита. При деструкции комплексов $[M(\text{thio})_2Y_2]$ ($Y = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) пространственно выгодной оказывается заслоненная модификация вюртцита.

На рис. 2 представлены электронно-микроскопические изображения, полученные методом РЭМ при исследовании скола пленок суль-

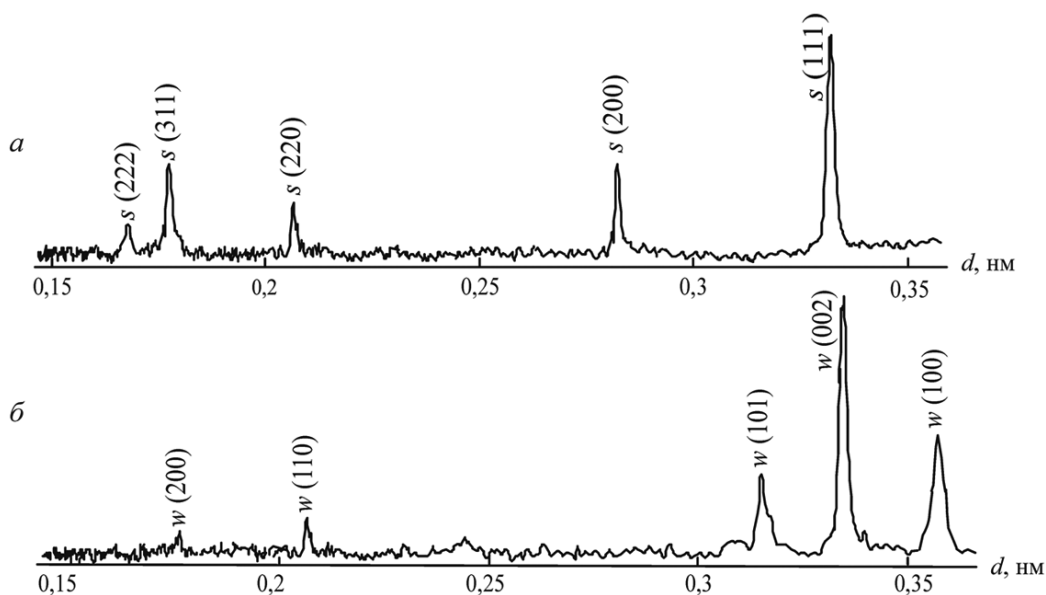


Рис. 1. Дифрактограммы пленок CdS, полученных при 350 (а) и 500°C (б)

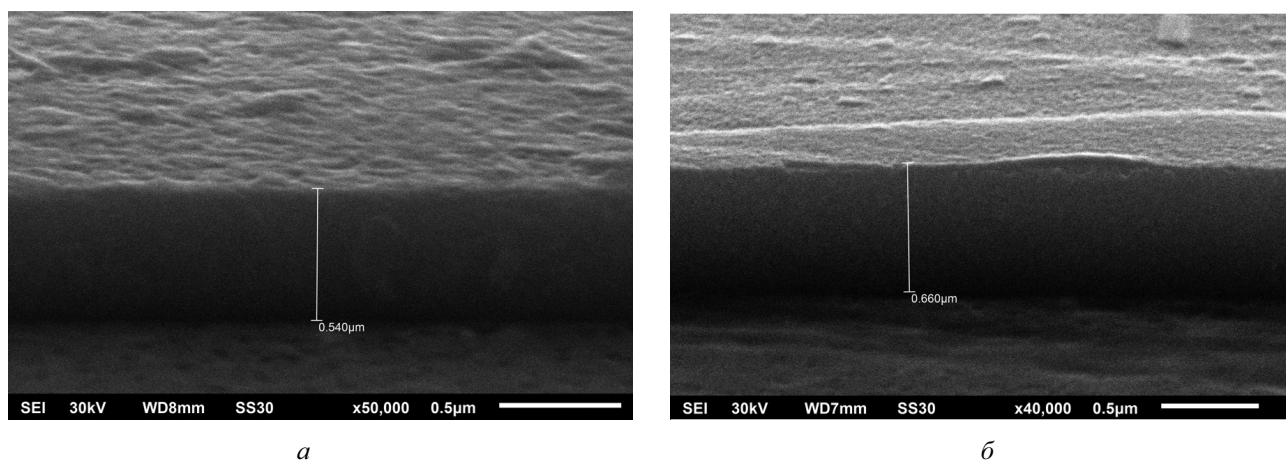


Рис. 2. Микрофотографии поверхности пленок CdS, полученных при 350 (а) и 500 °C (б) на ситалле

фида кадмия, синтезированных при 350 (рис. 2а) и 500 °С (рис. 2б) на поверхности ситалла. Аппаратными средствами прибора произведен замер толщины растущих слоев CdS, составляющей величины в диапазоне от 540 до 660 нм. Данные значения соответствуют заданным параметрам установки в процессе синтеза.

Из анализа РЭМ-изображений следует, что пленки являются сплошными и однородными по толщине. Средние латеральные размеры микро-неоднородностей рельефа, имеющих произвольную форму, не превышают 100 и 30 нм для пленок при 350 (рис. 2а) и 500 °С (рис. 2б) соответственно. На поверхности скола пленок при $T_n = 350$ °С, сформированного для проведения исследований непосредственно перед помещением в камеру микроскопа, присутствуют зерна, рост которых происходит практически на всю толщину пленки.

На рис. 3 приведены сканы поверхности (рис. 3а, в) и гистограммы плотности распределения высот в пределах сканируемого участка, полученные в режиме регистрации рельефа методом АСМ, иллюстрирующие морфологию поверхности пленок CdS, синтезированных на поверхности ситалла при T_n 350 и 500 °С.

Рост пленок при T_n 350 °С (рис. 3а, б) сопровождается развитием рельефа в виде блоков – латеральных элементов первого уровня, в пределах которых выделяются сонаправленные протяженные неровности — элементы второго уровня.

Форма блоков произвольная, средний размер 100 нм. Размер элементов второго уровня: ширина 30—50 нм, длина около 100 нм.

При повышении T_n до 500 К (рис. 3в, г) развитие рельефа поверхности пленок происходит без образования латеральных элементов первого уровня. Элементы второго уровня приобретают форму вытянутых зерен, расположенных в строгом упорядочении. Размер зерен в ширину составляет 20—30, в длину 100—150 нм.

Подобное развитие рельефа может быть объяснено наследованием растущих слоев CdS структуры зерен TiO₂ в модификации рутила, входящего в состав подложки ситалла.

Перепад высот в пределах сканируемого участка поверхности пленки уменьшается со 150 до 100 нм, что сопровождается формированием более гладких пленок с плотной упаковкой зерен в приповерхностных слоях, что подтверждается результатами исследований методом РЭМ (рис. 2).

Из анализа графиков распределения высот следует, что при повышении T_n с 350 до 500 °С значение шероховатости уменьшается в два раза с 30 до 15 нм (рис. 3б) и (рис. 3г) соответственно. Высота наибольшего количества зерен в пределах сканируемого участка составляет 45—50 и 20 нм для пленок при $T_n = 350$ и 500 °С соответственно.

Сканы поверхности пленок CdS, синтезированных на кварце, проиллюстрированы на рис. 4а и 4в. Анализ АСМ-сканов показал, что рост пленок

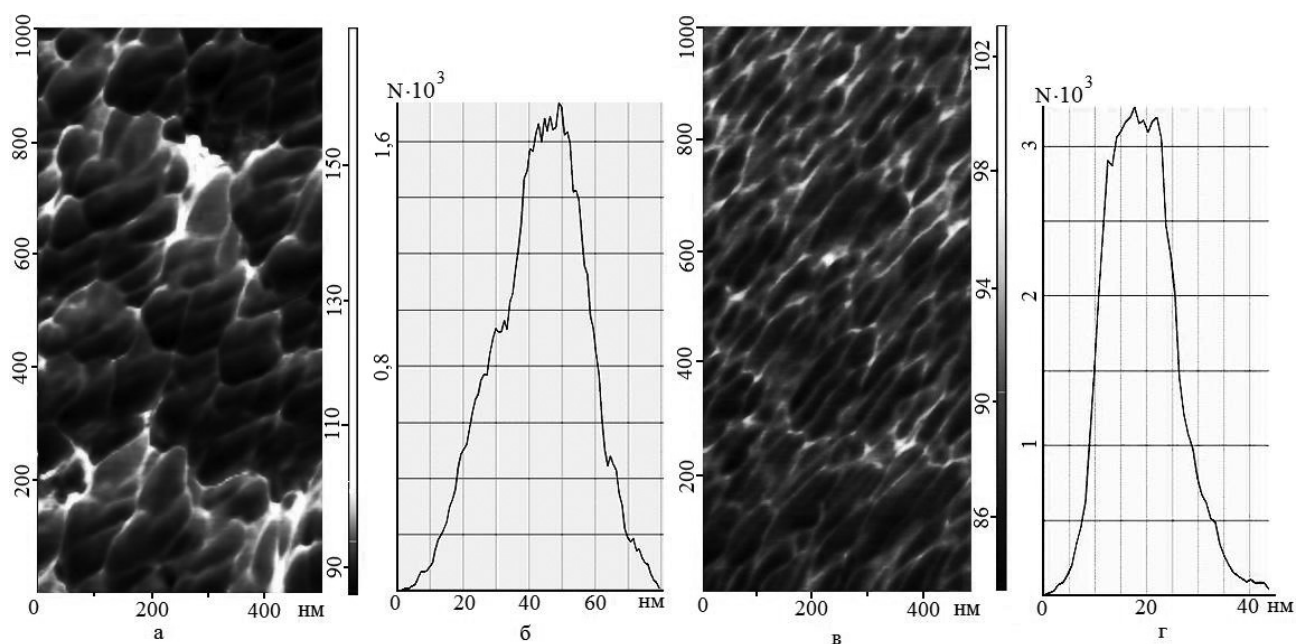


Рис. 3. АСМ-сканы поверхности (а, в) и гистограммы плотности распределения значений высоты (б, г) пленок CdS, синтезированных на поверхности ситалла при 350 (а, б) и 500 °С (в, г)

сопровождается формированием совершенно иной структуры поверхности. Рельеф поверхности сформирован зернами со средними размерами 30—50 и 70—100 нм при $T_n = 350$ и 500 °С соответственно.

Изменение характеристик рельефа поверхности пленок на кварце при увеличении T_n в интервале 350—500 °С характеризуют графики распределения высот (рис. 4б, г). Значения шероховатости поверхности изменяется с 22 до 15 нм, высота наибольшего количества зерен в пределах сканируемого участка уменьшается от 60 до 30 нм для пленок при $T_n = 350$ и 500 °С соответственно.

На рис. 5 представлены спектры поглощения, отражающие оптические свойства пленок CdS, осажденных на пластины кварца. Из анализа спектров следует, что формируется резкий край собственной полосы поглощения в области 2,3—2,45 эВ, линейаризующийся в координатах $(hvD)^2 = f(hv)$. Увеличение температуры осаждения от 350 до 500 °С сопровождается изменением оптической ширины запрещенной зоны E_g от 2,42 до 2,37 эВ, соответственно (табл. 1). Такое поведение E_g может быть связано с изменением дефектной структуры пленок. Полученные значения ширины запрещенной зоны хорошо согласуются с данными для пленок CdS, синтезированных химическим осаждением из водного раствора [9].

Следует отметить, что ширина запрещенной зоны пленок CdS, полученных из растворов ацетатных ТКС, ниже таковой для образцов, осажденных при участии галогенидных ТКС. Например,

Таблица 1. Оптическая ширина запрещенной зоны пленок CdS

$T_n, ^\circ\text{C}$	$E_g, \text{эВ}$
350	2,42
400	2,38
450	2,34
500	2,37

для пленок сульфида кадмия, полученного из растворов комплексов $[\text{Cd}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Cd}(\text{thio})_2\text{Br}_2]$ при температуре 400 °С, значения E_g составляют 2,42 и 2,40 эВ соответственно [10].

Для сульфида кадмия, образующегося при использовании ацетатного прекурсора при той же температуре осаждения, характерна оптическая ширина запрещенной зоны 2,38 эВ, что связано с большей склонностью таких пленок к образованию твердых растворов замещения с кислородом (O_S^\times) вследствие термической деструкции ацетат-ионов в процессе синтеза. По этой же причине для исследуемых образцов характерна небольшая электропроводность порядка $10^{-10} \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$, которая практически не изменяется с ростом температуры осаждения. Напротив, пленки сульфида кадмия, образующиеся при термической деструкции хлоридного комплекса, обладают большей электропроводностью (порядка $10^{-4} \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$), что связано

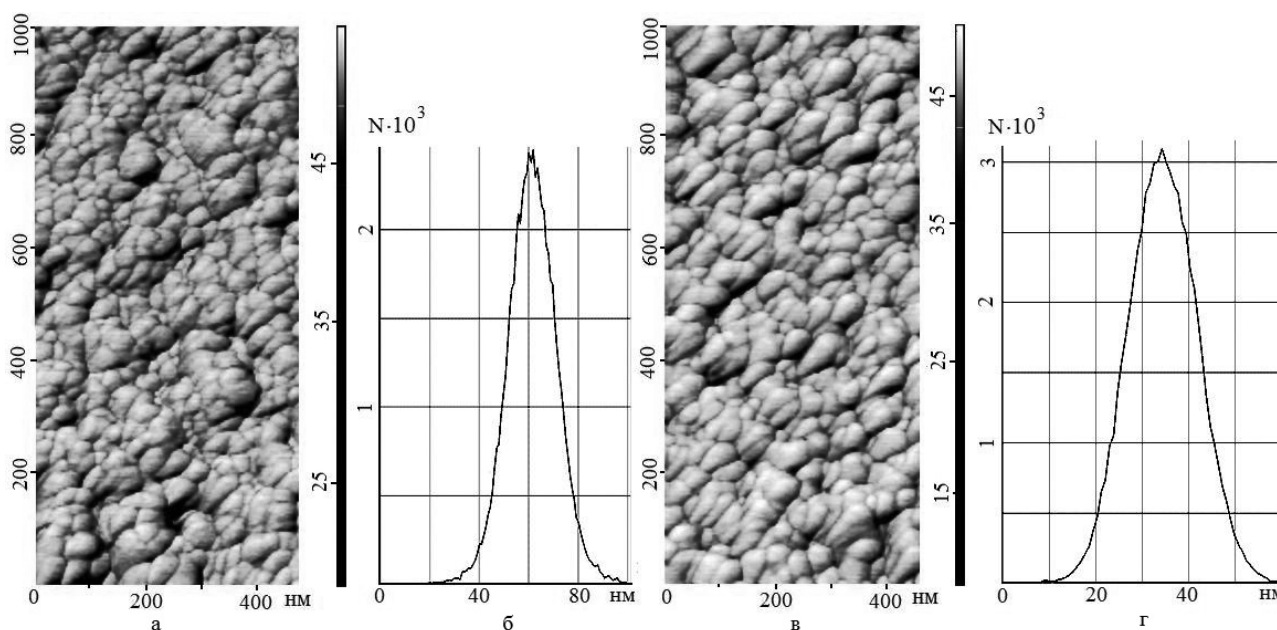


Рис. 4. АСМ-сканы поверхности (а, в) и гистограммы плотности распределения значений высоты (б, г) пленок CdS, синтезированных на поверхности кварца при 350 (а, б) и 500 °С (в, г)

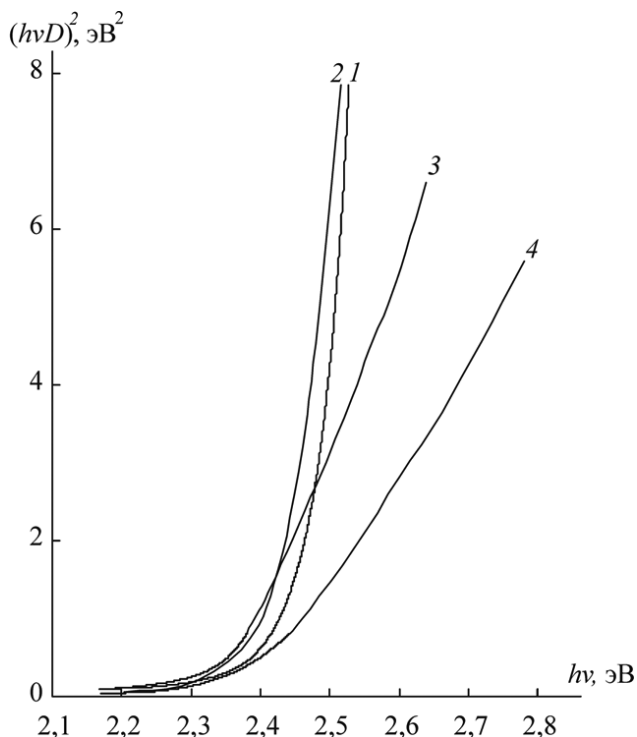


Рис. 5. Спектры поглощения пленок CdS, полученных при 350 (1), 400 (2), 450 (3) и 500 °C (4)

с присутствием врожденных электрически активных дефектов Cl_1^+ [8, 10].

Исследование фотоэлектрических свойств показало, что наибольшей фоточувствительностью обладают пленки CdS, осажденные при температуре 500 °C. Максимумы фотопроводимости зарегистрированы в области длин волн 540—580 нм (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений в диапазоне температур 350—500 °C получены пленки сульфида кадмия толщиной 500—660 нм. Установлено, что использование низких температур подложки в процессе осаждения (350—420 °C) способствует формированию CdS в структуре сфалерита, а при более высоких температурах (420—500 °C) – в структуре вюртцита. Тип структуры пленок, синтезированных методом пиролиза аэрозоля растворов ТКС, определяется химическим строением координационных прекурсоров.

Пленки, синтезированные при $T_n = 350$ °C, характеризуются более развитым рельефом поверхности по сравнению с пленками при $T_n = 500$ °C. Значение шероховатости поверхности уменьшается в 2 раза для образцов на ситалле и в 1,5 раза — на кварце, при этом высота наибольшего количества

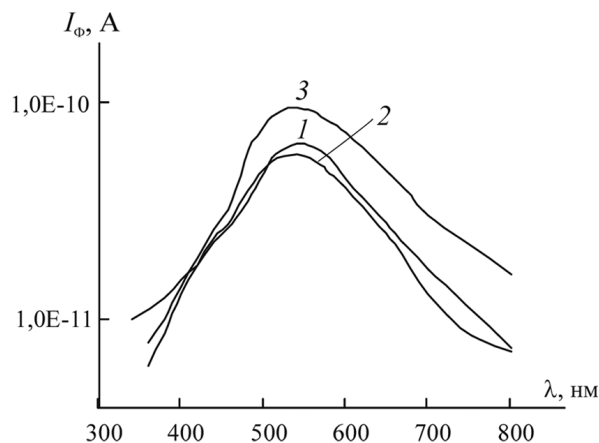


Рис. 6. Спектры фототока пленок CdS, полученных при 350 (1), 450 (2) и 500 °C (3)

зерен в пределах сканируемого участка уменьшается в два раза вне зависимости от типа подложки.

Применение методики, предусматривающей прямые разрешенные переходы в полупроводниковых соединениях, позволило определить величину оптической ширины запрещенной зоны синтезированных пленок. При увеличении температуры осаждения от 350 до 500 °C происходит изменение величины E_g от 2,42 до 2,37 эВ, соответственно. Полученные значения E_g хорошо согласуются с литературными данными для пленок CdS, синтезированных химическим осаждением из водного раствора.

Установлено, что максимальная фотопроводимость пленок CdS наблюдается в зелено-желтой области видимого диапазона.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2012 годы» (ГК № 16.513.11.3008) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы Федерального агентства по образованию (ГК № П1159).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаврилов С. А., Шерченков А. А., Апальков А. Б. и др. // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1—2. С. 228—232.
2. Павелец С. Ю., Бобренко Ю. Н., Комащенко А. В. и др. // ФТП. 2001. Т. 35. Вып. 5. С. 626—628.
3. Бланк Т. В., Гольдберг Ю. А. // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 9. С. 1025—1055.
4. Наумов А. В., Семенов В. Н., Гончаров Е. Г. // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 6. С. 647—652.
5. Самофалова Т. В., Наумов А. В., Семенов В. Н. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 3. С. 247—257.

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

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

8. Наумов А. В., Самофалова Т. В., Семенов В. Н. и др. // Журнал неорганической химии. 2011. Т. 46. № 4. С. 666—672.

9. Гаврилов С. А., Шерченков А. А., Апальков А. Б. и др. // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1—2. С. 228—232.

10. Самофалова Т. В., Семенов В. Н., Наумов А. В. // XLVI Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии : тез докл. Секция химии. М., 2010. С. 71—72.

Самофалова Татьяна Владимировна — инженер кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8610, e-mail: statvlad@list.ru

Семенов Виктор Николаевич — д.х.н., профессор, декан химического факультета; Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8610

Наумов Александр Владимирович — к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; (473) 220-8610, e-mail: aither@bk.ru

Ховив Александр Михайлович — д. ф.-мат. н., д.х.н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8445, e-mail: khoviv@vsu.ru

Харин Алексей Николаевич — к.ф.-м.н., директор Центра Коллективного пользования научным оборудованием, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-7548, e-mail: a_kharin@mail.ru

Лебедева Татьяна Сергеевна — аспирант кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 235-8053, e-mail: tatianalebedeva@list.ru

Samofalova Tatyana V. — engineer of general and inorganic chemistry department, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8610, e-mail: statvlad@list.ru

Semenov Victor N. — grand PhD (chemistry), professor, dean of Chemical department Voronezh State University; tel.: (473) 220-8610

Naumov Aleksandr V. — PhD (chemistry), the senior lecturer of general and inorganic chemistry department, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8610, e-mail: aither@bk.ru.

Khoviv Alexandr M. — grand PhD, professor of general and inorganic chemistry department, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8445, e-mail: khoviv@vsu.ru

Kharin Alexey N. — PhD (physical and mathematical sciences), director of the Center of Collective using the scientific equipment, Voronezh State University; tel.: (473) 220-7548; email: a_kharin@mail.ru

Lebedeva Tatiana S. — the postgraduate student of the general and inorganic chemistry department, Voronezh State University; tel.: (473) 235-8053, e-mail: tatianalebedeva@list.ru