

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОСАЖДЕНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПЛЕНОК $Cd_{1-x}Zn_xS$

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

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

Поступила в редакцию: 11.07.2010 г.

**Аннотация.** Исследованы спектры поглощения и фазовый состав пленок  $CdS—ZnS$ , полученных методом пиролиза аэрозоля из растворов смешанных хлоридных, ацетатных и сульфатных тиомочевинных комплексов цинка и кадмия. Определены зависимости оптической ширины запрещенной зоны от состава пленок системы  $CdS—ZnS$  и температуры синтеза. Установлено, что температура осаждения и природа исходных координационных соединений оказывают влияние на оптическую ширину запрещенной зоны и фазовый состав осажденных пленок.

**Ключевые слова:** твердые растворы сульфидов кадмия-цинка, оптические спектры поглощения, тиокарбамидные координационные соединения, метод пиролиза аэрозоля.

### ВВЕДЕНИЕ

Сульфиды кадмия и цинка, а также твердые растворы на их основе  $CdS—ZnS$  являются востребованными материалами для изготовления солнечных батарей и сенсорных устройств, создания преобразователей оптического изображения в электрические сигналы и различных оптоэлектронных устройств [1—4]. Существенное влияние на оптические, электрические, люминесцентные, а также сенсорные свойства сульфидных пленок оказывают их состав и микроструктура, а эти параметры, в свою очередь, зависят от условий синтеза пленок. Одним из удобных способов получения пленок сульфидов металлов с регулируемой структурой и свойствами является метод пиролиза аэрозоля растворов тиокарбамидных координационных соединений (ТКС) [5]. Сущность метода состоит в термической деструкции ТКС, содержащихся в аэрозоле исходного раствора, с образованием сульфида. Приготовление координационных соединений разного состава и строения, а также использование различных условий осаждения, делает возможным варьирование кристаллохимической структуры и свойств сульфидов, синтезируемых методом пиролиза.

Известно, что фазовый состав и твердофазная растворимость в системе  $CdS—ZnS$  определяются природой исходных координационных соединений. Ранее был установлен ограниченный характер растворимости в пленках  $CdS—ZnS$ , осажденных из хлоридных комплексов  $[Cd(thio)_2Cl_2]$  и

$[Zn(thio)_2Cl_2]$  при температуре 350 °С [6]. Это связано с особенностями пространственного и геометрического строения координационных прекурсоров и их влиянием на характер твердофазного взаимодействия и кристаллическую структуру твердой фазы [7]. Поэтому представляет интерес выяснение особенностей влияния температуры осаждения на формирование твердых растворов в системе  $CdS—ZnS$ . Целью данной работы являлось исследование влияния температуры синтеза и природы ТКС на оптическую ширину запрещенной зоны и фазовый состав пиролитических пленок  $CdS—ZnS$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки системы  $CdS—ZnS$  осаждали методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений состава  $[M(thio)_2Cl_2]$ ,  $[M(thio)_2(CH_3COO)_2]$ ,  $[M(thio)_2(bi-SO_4)]$  ( $M=Zn, Cd$ ). Указанные комплексные соединения получали из солей  $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ ,  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$ ,  $ZnCl_2 \cdot 2,5H_2O$  марки «ч.д.а.» и тиомочевины (thio) марки «ос.ч.». ТКС синтезировали в водном растворе с концентрацией соответствующих солей металлов 0,05 моль/л в соотношении с тиомочевинной 1:4. Совместные растворы координационных соединений металлов нужного состава распыляли при помощи пульверизатора на нагретые кварцевые и силиконовые подложки. Температура синтеза варьировалась от 350 до 500 °С с шагом 50 °С.

Для исследования оптических свойств пленок регистрировали спектры поглощения образцов, осажденных на кварцевых подложках, на спектрофотометре СФ-2000-02 в диапазоне 190—1100 нм. Измерения проводились относительно чистой подложки (стекл-SiO<sub>2</sub>). Ширину запрещенной зоны  $E_g$  определяли линеаризацией края поглощения в предположении прямого разрешенного перехода для сульфидов кадмия и цинка [8]. В этом случае край поглощения описывается зависимостью

$$\alpha \cdot hv = \alpha_0 (hv - E_g)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $\alpha$  — показатель поглощения;  $\alpha_0$  — постоянная.

Элементный состав образцов определяли методом локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА) с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6380 LV. Масс-спектры исследуемых образцов регистрировали на приборе LKB 9000 с вводом вещества в ионный источник, энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ.

Методом рентгенофазового анализа (РФА) проводилась идентификация фазового состава синтезированных сульфидов. Дифрактограммы пленок, осажденных на кварц, записывали с помощью дифрактометров ДРОН-3М (фильтрованное Ni из-

лучение Cu-K<sub>α</sub>) и ARLX TRA Thermo Scientific (излучение Cu-K<sub>α1</sub>). Набор рефлексов, наблюдаемых на дифрактограмме, сопоставляли со справочными из базы данных [9, 10].

Размеры кристаллитов ( $R$ ) определяли по интегральному уширению дифракционных пиков. Расчет размеров кристаллитов по направлению, перпендикулярному плоскости (110), проводили по формуле Шеррера [11]:

$$R = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

где  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения;  $\beta$  — ширина на половине высоты дифракционного пика;  $\theta$  — угол отражения. Для этой цели был выбран дифракционный пик (110), так как он не перекрывался с другими пиками.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ образцов, полученных из хлоридных комплексов [M(thio)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] при температуре 350 °С, показал, что происходит выделение твердого раствора Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S вюртцитной структуры ( $w$ ) в области от 0 до 30—40 мол. % ZnS и сфалеритной структуры ( $s$ ) в области от 60—70 до 100 мол. % ZnS (табл. 1) [6]. Об этом свидетель-

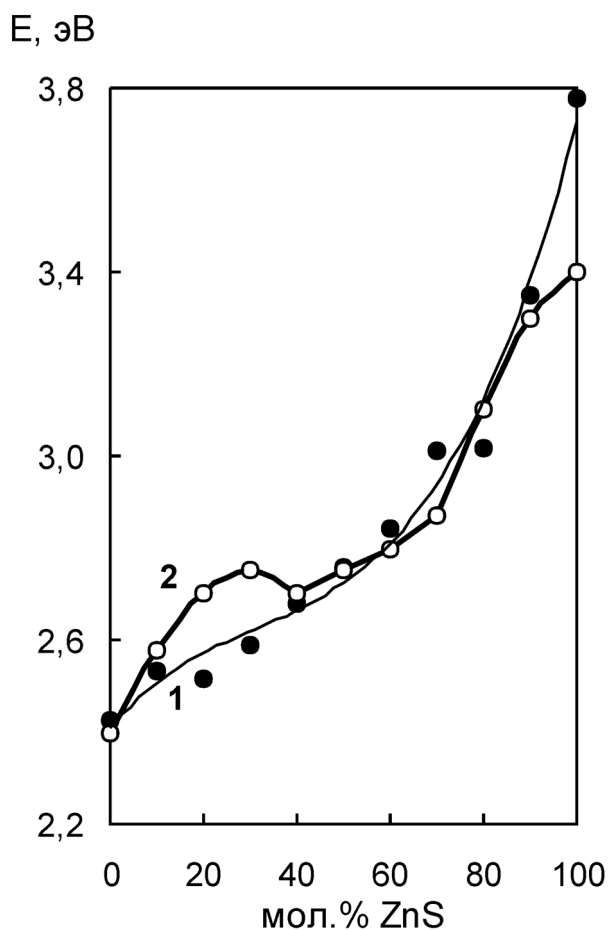
**Таблица 1.** Межплоскостные расстояния пленок Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S, полученных из ТКС [M(thio)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] при различных температурах

$x_{\text{ZnS}}$ , мол. %	350 °С				400 °С		450 °С				500 °С			
	$w$ (100)		$s$ (111)		$w$ (100)		$w$ (100)		$w$ (002)		$w$ (100)		$w$ (002)	
	$d$ , Å	$I$ , %	$d$ , Å	$I$ , %	$d$ , Å	$I$ , %	$d$ , Å	$I$ , %	$d$ , Å	$I$ , %	$d$ , Å	$I$ , %	$d$ , Å	$I$ , %
0	3,53	25,2			3,57	13,6	3,57	58,2			3,58	50,9		
10	3,47	25,7			3,54	26,7	3,53	22,9			3,55	51,7		
20	3,44	25,9			3,50	100	3,51	37,4			3,52	41,2		
30	3,44	25,9			3,46	100	3,48	100			3,47	25,4		
40	3,44	25,9	3,22	27,8	3,46	100	3,45	17,9			3,44	33		
50			3,21	27,7			3,36	25,9			3,35	66		
60			3,19	28	3,31	35,6							3,22	26,3
70			3,14	28,4	3,32	39			3,17	38,9			3,16	100
80			3,13	28,2					3,16	25,2			3,13	25,9
90			3,12	28,5										
100			3,08	28,4									3,11	72,4

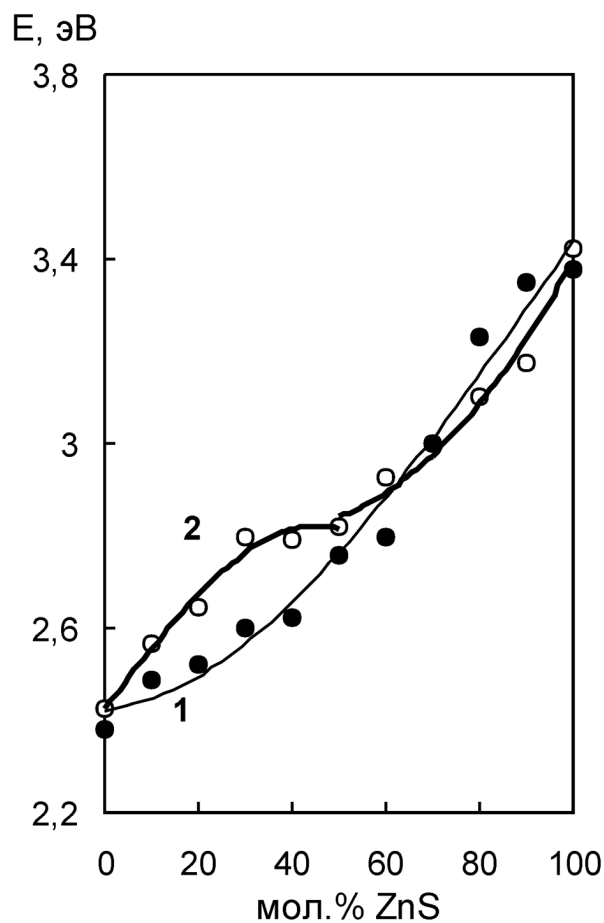
ствует плавное изменение оптической ширины запрещенной зоны  $E_g$  в указанных областях концентраций ZnS (рис. 1, кривая 2) [12]. Линейное изменение  $E_g$  в диапазоне концентраций от 30—40 до 60—70 мол. % ZnS указывает на осаждение гетерофазной смеси твердых растворов на основе сульфидов кадмия и цинка, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. При той же температуре синтеза из ацетатных комплексов  $[M(\text{thio})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ , выделяются сульфиды CdS и ZnS кубической модификации (табл. 2). В данном случае происходит формирование неограниченных твердых растворов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  на основе сфалерита, что отражается плавным увеличением ширины запрещенной зоны с повышением содержания сульфида цинка (рис. 1, кривая 1), а также постепенным уменьшением межплоскостного расстояния (111).

При температуре синтеза 400 °С из растворов ацетатных прекурсоров выделяются сульфиды

преимущественно сфалеритной модификации, которые образуют неограниченный твердый раствор  $s\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  [6]. Об этом свидетельствует постепенное уменьшение межплоскостного расстояния (111) с увеличением содержания сульфида цинка в образцах (табл. 2), а также плавное повышение оптической ширины запрещенной зоны (рис. 2, кривая 1). Межплоскостное расстояние пленок, синтезированных из хлоридных ТКС в тех же условиях, изменяется подобным образом (табл. 1). На дифрактограммах таких образцов зафиксированы максимумы, соответствующие гексагональной фазе, а также малоинтенсивные пики, относящиеся к кубической модификации. При этом сфалеритная фаза в большей степени проявляется в интервале концентраций 0—20 мол. % ZnS, что отражается экстремумом зависимости оптической ширины запрещенной зоны пленок  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  от состава (кривая 2 на рис. 2). В данном случае гексагональная структура для каждого состава рас-



**Рис. 1.** Зависимость оптической ширины запрещенной зоны от состава пленок  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ , осажденных из ТКС  $[\text{M}(\text{thio})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  (1) и  $[\text{M}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$  (2) при температуре 350 °С



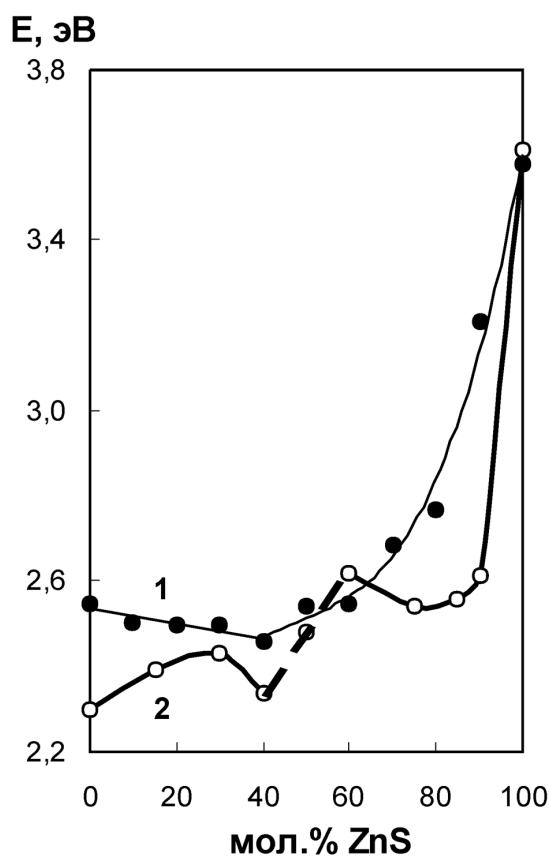
**Рис. 2.** Зависимость оптической ширины запрещенной зоны от состава пленок  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ , осажденных из ТКС  $[\text{M}(\text{thio})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  (1) и  $[\text{M}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$  (2) при температуре 400 °С

**Таблица 2.** Межплоскостные расстояния пленок  $Cd_{1-x}Zn_xS$ , полученных из ТКС  $[M(thio)_2(CH_3COO)_2]$  при различных температурах

$x_{ZnS}$ , МОЛ. %	350 °С		400 °С		450 °С		500 °С	
	$s$ (111)		$s$ (111)		$w$ (100)		$w$ (100)	
	$d$ , Å	$I$ , %	$d$ , Å	$I$ , %	$d$ , Å	$I$ , %	$d$ , Å	$I$ , %
0	3,36	40	3,34	100	3,57	60,9	3,59	85
10	3,30	28	3,33	100	3,53	58,3	3,51	77,8
20			3,28	100	3,43	53,8	3,46	54,2
30	3,24	24	3,27	100	3,41	60,9	3,44	70
40	3,20	70	3,25	100	3,36	50	3,41	47,8
50			3,20	83,3	3,31	70	3,40	65
60	3,14	52			3,33	40	3,36	68,8
70			3,16	100	3,30	55,6	3,36	26,3
80	3,14	72	3,12	100	3,30	50		
90			3,12	100				
100	3,13	100	3,08	50	3,31	52,9	3,30	58,8

смаатриваемой системы является преимущественной, что позволяет говорить о формировании непрерывного ряда твердых растворов на основе  $w$ - $Cd_{1-x}Zn_xS$ .

Анализ дифрактограмм образцов, полученных из растворов комплексов  $[M(thio)_2(bi-SO_4)]$ , показывает наличие как кубической, так и гексагональной фаз при любой температуре синтеза (табл. 3, 4). Как и в случае ацетатных ТКС, при низкой температуре 350 °С выделяются сульфиды  $Cd_{1-x}Zn_xS$  преимущественно вюртцитной структуры. Наибольшее число пиков, принадлежащих сфалеритной фазе, приходится на интервал концентраций 30—40 мол. % ZnS. Именно для этих составов наблюдаются минимальные значения оптической ширины запрещенной зоны (кривая 1 на рис. 3), а в области составов 40—100 мол. % ZnS происходит увеличение  $E_g$ . Межплоскостное расстояние таких образцов плавно изменяется с ростом содержания в них сульфида цинка. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны от состава пленок  $Cd_{1-x}Zn_xS$ , полученных при 400 °С, состоит из трех участков. В областях 0—40 мол. % ZnS и 60—100 мол. % ZnS характерно плавное изменение  $E_g$ , а в диапазоне концентраций 40—60 мол. % ZnS — линейное (рис. 3, кривая 2). Такие особенности поведения оптической ширины запрещенной зоны при изменении состава характерны при образовании ограниченных твердых растворов. Однако



**Рис. 3.** Зависимости оптической ширины запрещенной зоны от состава пленок  $Cd_{1-x}Zn_xS$ , осажденных из ТКС  $[M(thio)_2(bi-SO_4)]$  при температурах: 1 — 350 °С; 2 — 400 °С

**Таблица 3.** Межплоскостные расстояния пленок  $Cd_xZn_{1-x}S$ , полученных из ТКС  $[M(\text{thio})_2(\text{bi-SO}_4)]$  при температурах 350 и 400 °С

$x_{ZnS}$ , МОЛ. %	350 °С				$x_{ZnS}$ , МОЛ. %	400 °С			
	w (100)		MSO <sub>4</sub>			w (100)		MSO <sub>4</sub>	
	d, Å	I, %	d, Å	I, %		d, Å	I, %	d, Å	I, %
0	3,63	83,3	3,22 2,11 1,56	100 44,4 66,7	0	3,53	61,5	2,39 1,95 1,52	57,1 71,4 57,1
10	3,57	90,9	2,39 1,71 1,52	36,4 27,3 27,3	10	3,47	71,4	3,66 1,86 1,41	64,3 35,7 21,4
20	—	—	4,93 3,62 3,22	30,8 69,2 84,6	20	3,43	64,7	1,97	29,4
30	3,52	54,5	2,46 1,39	36,4 36,4	30	3,39	100	3,60 2,29	66,7 26,7
40	3,43	73,3	3,62 3,22 2,38	73,3 93,3 26,7	40	3,37	73,7	2,36 2,11	36,8 31,6
50	3,37	83,3	3,37 2,29 1,95	83,3 22,2 22,2	50	—	—	3,75	77,8
60	3,34	100	1,58	20	60	3,35	76,9	3,62 2,44 2,03	46,2 30,8 53,8
70	3,31	100	—	—	70	3,33	100	2,30	23,8
80	—	—	3,10 2,48 1,68	91,7 33,3 33,3	80	3,32	63,6	3,74 3,21 2,11	54,5 100 36,4
90	3,31	66,7	2,47	26,7	90	—	—	1,59	22,2
100	—	—	2,42 2,36 1,58	19 19 23,8	100	3,27	50	4,17 3,62 2,30	94,4 72,2 27,8

результаты РФА указывают на образование непрерывного ряда твердых растворов  $CdS—ZnS$  на основе вюрцитита (табл. 3).

Особенности формирования кристаллической структуры сульфидов кадмия и цинка обусловлены химическим строением исходного тиомочевинного координационного соединения. В предыдущих исследованиях [7] показано, что в зависимости от природы ТКС сульфид кадмия может быть осажден в различных модификациях. Из координационных

соединений  $[Cd(\text{thio})_2Cl_2]$  формируется более устойчивая вюрцитная структура  $w-CdS$ , тогда как из комплексов  $[Cd(\text{thio})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  и  $[Cd(\text{thio})_2(\text{bi-SO}_4)]$  осаждаются преимущественно кристаллы  $s-CdS$ . Объемные ацетатные и сульфатные лиганды являются «стерически затрудненными», поэтому в процессе выделения фазы  $CdS$  пространственно наиболее выгодным оказывается такое окружение атома кадмия во второй координационной сфере, которое соответствует структур-

ному типу сфалерита [12, 13]. В случае, когда CdS и ZnS кристаллизуются в одной решетке, оказывается возможной непрерывная растворимость компонентов. Так как при использовании хлоридных прекурсоров и низкой температуры синтеза (350 °С) происходит выделение CdS и ZnS разного кристаллохимического строения, твердые растворы формируются в термодинамически устойчивых модификациях  $w$ -Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S вблизи сульфида кадмия и  $s$ -Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S вблизи сульфида цинка, что и обуславливает ограниченную растворимость. Выделение сульфидов кадмия и цинка с кубической решеткой при использовании ацетатных прекурсоров и низких температур синтеза (350—400 °С) способствует образованию неограниченных твердых растворов  $s$ -Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S.

Значительным фактором, оказывающим воздействие на фазовый состав и оптическую ширину запрещенной зоны пленок Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S, является характер твердофазного равновесия в рассматриваемой системе. Известно, что в системе CdS—ZnS наблюдается неограниченная растворимость на основе низкотемпературной сфалеритной ( $s$ ) и высокотемпературной вюрцитной ( $w$ ) модификаций [14]. Температура полиморфных превращений  $s \rightleftharpoons w$  составляет ~ 20 °С для CdS и 1020 °С для ZnS. Поэтому образование неограниченных твердых растворов вюрцитной структуры должно наблюдаться при температурах выше, чем температура полиморфного превращения  $s \rightarrow w$  для ZnS (около 1020 °С). Изоморфное замещение цинка кадмием вызывает определенный структурный эффект, состоящий в образовании гексагональной решетки вюрцита при температурах более низких, чем точка полиморфного превращения в чистом ZnS [15]. Так, с повышением температуры область гомогенности твердого раствора  $w$ -Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S расширяется.

Данные рентгенофазового анализа показали, что дальнейшее увеличение температуры синтеза приводит к стабилизации вюрцитной модификации. Так, для пленок CdS—ZnS, полученных из хлоридных комплексов [M(thio)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] при температуре 450 и 500 °С, характерна гексагональная структура. Дифрактограммы образцов, осажденных из ацетатных прекурсоров при тех же условиях синтеза, содержат пики, соответствующие смеси гексагональной и кубической фаз, но преобладает вюрцит. Таким образом, при использовании хлоридных и ацетатных ТКС при высоких температурах синтеза происходит образование непрерывного ряда твердых растворов на основе

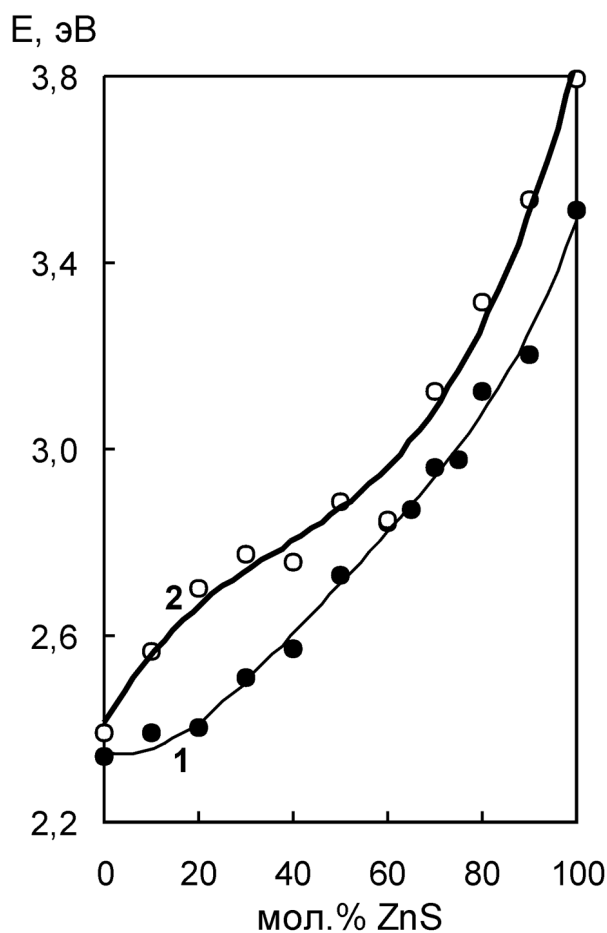
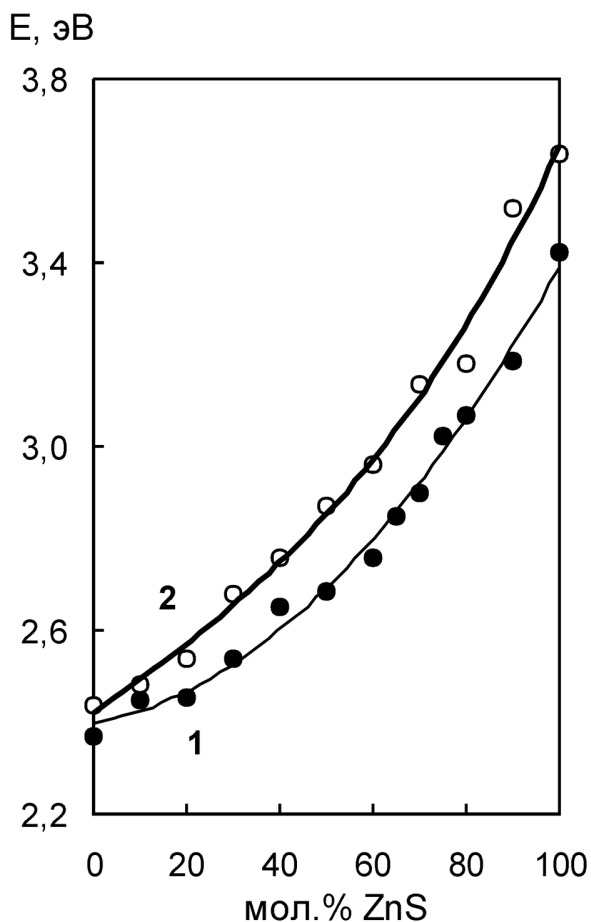


Рис. 4. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны от состава пленок Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S, осажденных из ТКС [M(thio)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>] (1) и [M(thio)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (2) при температуре 450 °С (ε)

$w$ -Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S, на что указывает постепенное уменьшение межплоскостного расстояния для вюрцитной фазы при изменении состава (табл. 1, 2). Экстремум зависимости  $E_g$  от состава пленок Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S, осажденных из хлоридных ТКС, вблизи чистого сульфида кадмия постепенно сглаживается и для образцов, синтезированных при 500 °С, полностью исчезает (кривая 2 на рис. 4, 5). Для пленок, осажденных при 500 °С из хлоридных и ацетатных прекурсоров, природа исходного ТКС не оказывает сильного влияния на характер изменения ширины запрещенной зоны (рис. 5). В этом случае наблюдается постепенное увеличение  $E_g$  при повышении содержания сульфида цинка.

Кроме того, гексагональной структурой характеризуются почти все пленки CdS—ZnS, осажденные из растворов комплексов [M(thio)<sub>2</sub>(bi-SO<sub>4</sub>)] при температурах 450 и 500 °С. Однако, в первом случае исключение составляет чистый CdS, кристаллизующийся как в кубической, так и гексагональ-



**Рис. 5.** Зависимость оптической ширины запрещенной зоны от состава пленок  $Cd_{1-x}Zn_xS$ , осажденных из ТКС  $[M(thio)_2(CH_3COO)_2]$  (1) и  $[M(thio)_2Cl_2]$  (2) при температуре 500 °C (z)

ной модификациях, а также эквимольный состав  $Cd_{0,5}Zn_{0,5}S$ , для которого помимо нескольких дифракционных пиков, относящихся к вюртцитной фазе, характерно наличие максимума, принадлежащего к сфалеритной фазе (табл. 4). Этим может быть обусловлено резкое изменение плавного хода зависимости оптической ширины запрещенной зоны от состава в диапазоне концентраций 40—50 мол. % ZnS (кривая 1 на рис. 6). Во втором случае наибольшее число дифракционных максимумов, относящихся к кубической модификации, замечено в диапазоне концентраций 40—60 мол. % ZnS, что заметно понижает  $E_g$  (кривая 2 на рис. 6). Следует отметить наличие во всех образцах, полученных из соединений  $[M(thio)_2(bi-SO_4)]$ , сульфатной фазы. Ее присутствие в структуре пленки связано с окислением при высоких температурах сульфида, образующегося при разложении кислородсодержащих комплексов, до сульфата [16].

Температура синтеза оказывает некоторое влияние и на размер кристаллитов сульфида кадмия. Данные табл. 5 показывают, что при высокой температуре синтеза (500 °C) формируются кристаллиты большего размера, чем при меньших температурах. Следует отметить, что при использовании метода пиролиза аэрозоля происходит осаждение кристаллитов сульфида кадмия большего размера (16—90 нм) по сравнению с размером частиц CdS, полученного, например, химическим осаждением из водных растворов (2—10 нм [17]). Как показано в работе [18], структура наночастиц

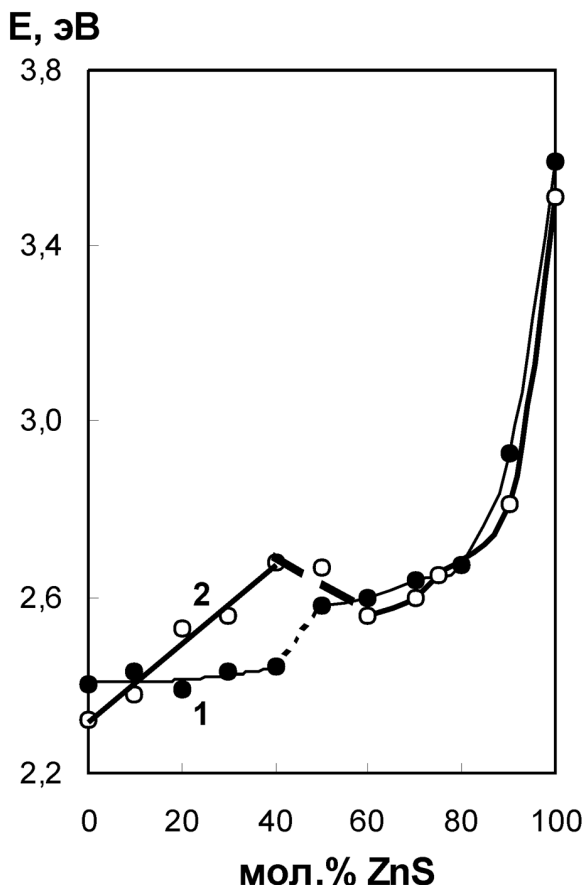
**Таблица 4.** Межплоскостные расстояния пленок  $Cd_{1-x}Zn_xS$ , полученных из ТКС  $[M(thio)_2(bi-SO_4)]$  при температурах 450 и 500 °C

$x_{ZnS}$ мол. %	450 °C				500 °C			
	$d, \text{Å}$	$I, \%$	Отнесение		$d, \text{Å}$	$I, \%$	Отнесение	
			фаза	$hkl$			фаза	$hkl$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	3,41	20,2	—	—	3,15 2,11 1,79	63,6 36,4 36,4	w CdSO <sub>4</sub> w	101 — 200
	3,31	20,8	—	—				
	2,91	21,4	s	002				
	2,88	23,2	—	—				
	2,069	100	w	110				
10	3,32	15,1	—	—	3,32 3,30 2,90 2,45 1,80 1,59 1,45	100 87,5 50 37,5 37,5 37,5 37,5	w w s w ZnSO <sub>4</sub> w CdSO <sub>4</sub>	002 100 200 102 — 202 —
	3,25	15,1	CdSO <sub>4</sub>	—				
	3,13	15,9	w	002				
	2,93	13,8	w	101				
	2,067	100	w	110				

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9
20	3,70 3,56 2,068	21,1 16,4 100	CdSO <sub>4</sub> w w	— 100 110	3,57	71,4	w	100
					3,30	100	w	100
					3,15	57,1	w	101
					2,37	57,1	CdSO <sub>4</sub>	—
					1,62	42,9	ZnSO <sub>4</sub>	—
1,58	42,9	w	202					
30	3,65 3,54 3,46 3,32 3,17	57,9 66,7 56,4 56,4 84,1	ZnSO <sub>4</sub> ZnSO <sub>4</sub> — ZnSO <sub>4</sub> w	— — — — 101	3,10	100	CdSO <sub>4</sub>	—
					2,61	57,1	ZnSO <sub>4</sub>	—
					1,56	71,4	w	222
					1,46	57,1	s	202
					3,60	71,4	ZnSO <sub>4</sub>	—
40	3,69 3,18 2,071	22,5 14,5 100	ZnSO <sub>4</sub> w w	— 101 110	3,36	71,4	w	002
					2,05	57,1	s	220
					1,86	57,1	CdSO <sub>4</sub>	—
					1,73	42,9	w	201
					3,10	40	CdSO <sub>4</sub>	—
50	3,67 3,36 3,25 2,44 2,069 4,19	34,3 91,7 23,8 41,7 100 33,3	ZnSO <sub>4</sub> s — w w w	— 111 — 102 110 104	2,45	50	w	102
					1,74	40	w	201
					1,67	30	w	004
					1,45	30	s	400
					3,10	40	CdSO <sub>4</sub>	—
60	3,70 2,07	25 100	CdSO <sub>4</sub> w	— 110	2,44	40	ZnSO <sub>4</sub>	—
					1,76	30	w	112
					1,62	30	w	112
					1,59	30	w	201
					1,45	40	s	400
70	2,071	100	w	110	3,59	100	w	100
					3,16	42,9	w	101
					2,07	42,9	w	110
					1,79	42,9	w	200
					1,61	42,9	ZnSO <sub>4</sub>	—
					1,57	42,9	w	222
					1,46	42,9	w	202
					1,45	57,1	s	400
80	3,13 2,069	31,5 100	w w	002 110	3,57	88,9	w	100
					3,31	66,7	w	100
					2,61	44,4	ZnSO <sub>4</sub>	—
					1,71	44,4	CdSO <sub>4</sub>	—
90	4,008 2,068	19,5 100	— w	— 110	3,31	64,3	w	100
					3,16	57,1	w	101
					2,10	28,6	CdSO <sub>4</sub>	—
					1,97	28,6	ZnSO <sub>4</sub>	—
					1,72	28,6	w	201
100	3,90 3,74 3,70 2,07	30,8 26,9 57,7 100	ZnSO <sub>4</sub> ZnSO <sub>4</sub> — —	— — — —	3,619	61,5	ZnSO <sub>4</sub>	—
					2,921	38,5	w	101
					1,684	23,1	ZnSO <sub>4</sub>	—
					—	—	—	—





**Рис. 6.** Зависимости оптической ширины запрещенной зоны от состава пленок  $Cd_{1-x}Zn_xS$ , осажденных из ТКС  $[M(thio)_2(bi-SO_4)]$  при температурах: 1 — 450 °С; 2 — 500 °С

**Таблица 5.** Средний размер кристаллитов (нм) в пленках сульфида кадмия, полученных из ТКС  $[M(thio)_2(CH_3COO)_2]$  и  $[M(thio)_2Cl_2]$

$[Me(thio)_2(CH_3COO)_2]$		$[Me(thio)_2Cl_2]$			
Температура осаждения, °С					
350	450	500	400	450	500
21,03	16,5	24,8	66,4	72,2	83

**Таблица 6.** Оптическая ширина запрещенной зоны сульфидов кадмия и цинка, осажденных из ТКС  $[M(thio)_2Cl_2]$  при различных температурах

Состав	Ширина запрещенной зоны, эВ			
	350 °С	400 °С	450 °С	500 °С
CdS	2,40	2,42	2,39	2,44
ZnS	3,40	3,43	3,72	3,64

сульфида кадмия существенно зависит от их размера в тонких пленках. Авторами [18] установлено, что наночастицы с размерами от 3 до 8 нм имеют неупорядоченную плотноупакованную структуру, характеризующуюся отсутствием периодического расположения плоскостей упаковки. При размерах частиц более 14 нм структура совпадает со структурой вюртцита, свойственной крупнокристаллическому сульфиду кадмия. Таким образом, проявляется размерный фазовый переход из неупорядоченной фазы в упорядоченную фазу при увеличении размеров наночастиц. В связи с этим, возможно, одной из причин стабилизации вюртцитной фазы с ростом температуры осаждения может быть увеличение размеров кристаллитов.

Особенности изменения ширины запрещенной зоны в зависимости от температуры напыления образцов можно связать с влиянием температуры, а также природы координационных прекурсоров на состав и микроструктуру пленок. Так, в образцах, осажденных из хлоридных ТКС, содержится хлор, занимающий места серы в процессе разложения исходных комплексов, и кислород вследствие проведения синтеза на воздухе и частичного гидролиза исходной соли цинка. Согласно данным ЛРСМА с увеличением температуры синтеза содержание хлора в осаждаемых пленках сульфида кадмия и цинка уменьшается, что связано с его удалением в виде летучих продуктов при термоллизе соединений  $[Cd(thio)_2Cl_2]$  и  $[Zn(thio)_2Cl_2]$ . Меньше всего кислорода содержится в пленках сульфида кадмия, осажденных при 350 °С. При увеличении температуры синтеза концентрация кислорода в образцах мало изменяется, что отражается слабым изменением оптической ширины запрещенной зоны (табл. 6). Напротив, для сульфида цинка при той же температуре синтеза характерно наибольшее содержание кислорода, вследствие чего наблюдается минимальное значение ширины запрещенной зоны (3,4 эВ), что может быть связано с наличием в таких образцах оксида цинка, для которого  $E_g = 3,35—3,43$  эВ [19]. Таким образом, для сульфида цинка наблюдается повышение ширины запрещенной зоны с ростом температуры осаждения вследствие уменьшения содержания в нем кислорода.

Присутствие кислорода и хлора в образцах комплексов  $[M(thio)_2Cl_2]$  подтверждается и масс-спектроскопическими исследованиями. Согласно данным масс-спектрологии для осадка, полученного из водных растворов  $ZnCl_2—N_2H_4CS$ , наиболее интенсивными выявленными фрагментами

оказались:  $ZnN_2H_4CS$ ,  $ZnOS$ ,  $ZnS$ ,  $ZnSCN$ ,  $ZnOH$ ,  $ZnO$ ,  $ZnCl$ . На масс-спектре осадка, полученного из водных растворов  $CdCl_2-N_2H_4CS$ , наиболее интенсивными оказались фрагменты:  $CdCl$ ,  $CdSOCl$ ,  $CdS_2(H_2O)$ ,  $CdSC$ . Также фиксируются фрагменты с невысокой интенсивностью, такие как  $Cd$ ,  $CdS_2(H_2O)$ ,  $CdS_2$ ,  $Cd(N_2H_4CS)OH$ ,  $Cd(N_2H_4CS)_2S$ . Кроме того, присутствует тиокарбамид  $N_2H_4CS$ , а также его фрагменты —  $N_2H_4C$ ,  $N_2CS$ ,  $SCN$ ,  $CS$ . Таким образом, в составе комплекса атом металла связан не только с атомом серы, но и с атомами кислорода и хлора. Поэтому в результате термоллиза координационного соединения  $[M(thio)_2Cl_2]$  часть связей  $M-O$  и  $M-Cl$  может сохраняться в структуре сульфида, оказывая воздействие на его свойства [20].

На оптические свойства сульфидных пленок может оказывать влияние и толщина слоя. В предыдущих исследованиях [21] показано, что при увеличении температуры осаждения толщина слоя сульфида кадмия уменьшается вследствие замедления роста пленки за счет «эффекта насыщения». Этот эффект связан с процессами испарения осадка, сформировавшего пленку, с подложки в результате травления агрессивными продуктами пиролиза. Поэтому уменьшение толщины напыляемых пленок должно приводить к увеличению оптической ширины запрещенной зоны.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта 08-08-99071-р\_офи.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джафаров М. А., Насиров Э. Ф., Тахмазова А. И. // Прикладная физика. 2007. № 4. С. 95—99.
2. Кудий Д. А., Ключко Н. П., Хрипунов Г. С. и др. // Сенсорна електроника і мікросистемні технології. 2009. № 2. С. 69—73.
3. Шаталова Т. Б., Сычева К. Ю., Штанов В. И. и др. // Материалы VII Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». Кисловодск, 2007. С. 135—136.
4. Павелец С. Ю., Бобренко Ю. Н., Комащенко А. В. и др. // ФТП. 2001. Т. 35. Вып. 5. С. 626—628.

5. Наумов А. В., Семенов В. Н., Авербах Е. М. // Химическая промышленность. 2003. Т. 80. № 2. С. 17.

6. Самофалова Т. В., Метелева Ю. В., Наумов А. В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9. № 2. С. 152—155.

7. Наумов А. В., Семенов В. Н., Гончаров Е. Г. // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 6. С. 647—652.

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

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

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

11. Камерон и Паттерсон // Успехи физических наук. 1939. Т. 22. Вып. 4. С. 442—448.

12. Наумов А. В., Самофалова Т. В., Болгова Т. Г. и др. // Материалы VIII Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». Кисловодск, 2008. С. 349—350.

13. Самофалова Т. В., Наумов А. В., Семенов В. Н. // Труды II научно-технической конференции «Методы создания, исследования микро-, наносистем и экономические аспекты микро-, нанoeлектроники». Пенза, 2009. С. 93—96.

14. Ганьшин В. А., Коркишко Ю. Н., Федоров В. А. // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 3. С. 2026—2031.

15. Таусон В. Л., Чернышев Л. В. // Геохимия. 1977. № 9. С. 1299—1311.

16. Семенов В. Н., Наумов А. В. // Журн. общей химии. 2001. Т. 71. Вып. 4. С. 533—537.

17. Кожевникова Н. С., Курлов А. С., Урицкая А. А. и др. // Журнал структурной химии. 2004. Т. 45. Приложение. С. 156—162.

18. Ворох А. С., Кожевникова Н. С., Ремпель А. А. // Известия РАН. Серия физическая. 2008. Т. 72. № 10. С. 1472—1475.

19. Физические величины: Справочник / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

20. Наумов А. В., Метелева Ю. В., Сермакашева Н. Л. и др. // Журнал прикладной спектроскопии. 2002. Т. 69. № 1. С. 104—108.

21. Семенов В. Н., Наумов А. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 1999. Т. 1. № 2. С. 176—180.

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

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

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

*Naumov Aleksandr V.* — the senior lecturer of general and neorganic chemistry department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208610, e-mail: aither@bk.ru

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

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

*Салтыков Сергей Николаевич* — докторант Воронежского государственного университета, доцент Липецкого государственного технического университета; тел.: (4732) 276303, e-mail: saltsn@lipetsk.ru

*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