

Оптические свойства активированных ионами меди и серебра пленок системы CdS–ZnS, осажденных при различных температурах

© 2019 Т. В. Самофалова^{✉1}, В. Н. Семенов¹, Е. Ю. Проскурина¹, Л. В. Товарушкина¹,
А. Н. Лукин¹, Л. Н. Никитин²

¹Воронежский государственный университет

Университетская пл. 1, 394018 Воронеж, Российская Федерация

²Воронежский государственный технический университет

Московский проспект, 14, 394026 Воронеж, Российская Федерация

Аннотация. Исследованы спектры поглощения и отражения активированных ионами меди и серебра пленок CdS–ZnS, полученных методом пиролиза аэрозоля из растворов тиомочевинных координационных соединений бромидов цинка и кадмия при разных температурах. Определены зависимости оптической ширины запрещенной зоны от состава пленок системы CdS–ZnS. Изучено влияние температуры осаждения и активирующей примеси на оптическую ширину запрещенной зоны синтезированных сульфидов.

Ключевые слова: сульфид кадмия, сульфид цинка, оптическая ширина запрещенной зоны, тиомочевинные координационные соединения, пиролиз аэрозоля.

ВВЕДЕНИЕ

Пленки твердых растворов на основе сульфидов кадмия и цинка являются одними из востребованных соединений для современной науки и микроэлектроники, так как находят широкое применение при изготовлении различных фотоэлектрических, оптоэлектронных, люминесцентных и других устройств [1–3]. Поэтому актуальным является получение пленок системы CdS–ZnS с управляемыми оптическими свойствами, что возможно осуществить путем варьирования условий осаждения, а также легирования активной примесью, например, ионами меди и серебра [4].

Ранее [5] были исследованы оптические и люминесцентные свойства легированных ионами меди пленок системы CdS–ZnS, осажденных из растворов тиомочевинных координационных соединений (ТКС) $[M(N_2H_4CS)_2Br_2]$ (M – Cd, Zn) при температуре 400 °С. В работе [6] установлено, что природа ТКС и температура синтеза оказывают влияние на оптическую ширину запрещенной зоны и фазовый состав полученных пиролитически пленок CdS–ZnS.

Целью данной работы являлось исследование влияния температуры осаждения, а также при-

месей ионов меди и серебра (10^{-7} – 10^{-3} ат. %) на оптические свойства пленок системы CdS–ZnS, полученных из растворов координационных соединений $[M(N_2H_4CS)_2Br_2]$ (M – Cd, Zn).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Осаждение пленок системы CdS–ZnS проводили методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений $[Cd(N_2H_4CS)_2Br_2]$ и $[Zn(N_2H_4CS)_2Br_2]$. Для получения комплексных соединений применяли тиомочевину марки «ос.ч.» а также соли $CdBr_2 \cdot 4H_2O$ и $ZnBr_2$ марки «ч.д.а.». ТКС синтезировали в водном растворе с концентрацией соответствующих солей металлов 0.05 mol/l и тиомочевину 0.2 mol/l. Совместные растворы координационных соединений металлов в заданных молярных соотношениях $C_{Cd^{2+}} : C_{Zn^{2+}}$ распыляли на нагретую подложку, на которой происходило формирование сульфида. Температура синтеза варьировалась от 350 до 500 °С с шагом 50 °С. В качестве подложек применяли пластины кварца и ситалла.

При исследовании оптических свойств пленок системы CdS–ZnS были получены спектры поглощения и отражения в области края фундаментального поглощения. Спектры поглощения

✉ Самофалова Татьяна Владимировна,
e-mail: TSamofalova@bk.ru



пленок, осажденных на кварце, регистрировали на спектрофотометре СФ-2000-02 в диапазоне 190–1100 nm относительно чистой подложки (стекло-SiO₂). Оптические спектры абсолютного зеркального отражения образцов, полученных на ситалловых подложках, изучали с помощью спектрофотометра Lambda 650 с приставкой URA (Perkin Elmer) в диапазоне 190–900 nm длин волн.

Кристаллическую структуру и фазовый состав пленок изучали методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра ARL XTRA Thermo Scientific (излучение CuK_{α1}). Межплоскостные расстояния *d*, полученные из дифрактограмм, сравнивали со справочными из базы данных [7].

Элементный состав образцов определяли методом локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА) с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6380 LV.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В сульфидах цинка и кадмия оптическое поглощение обусловлено прямыми разрешенными переходами [8, 9]. В этом случае край поглоще-

ния описывается зависимостью:

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

где α – показатель поглощения; α_0 – постоянная; hv – энергия фотона; E_g – оптическая ширина запрещенной зоны. Учитывая пропорциональность показателя поглощения и оптической плотности $D = \alpha d \lg e$ (d – толщина слоя), на зависимости величины $(hvD)^2$ от энергии фотона hv в области края поглощения можно выделить линейный участок. Экстраполяцией этого линейного участка до оси абсцисс по точке пересечения определяется ширина запрещенной зоны.

Спектры поглощения всех синтезированных образцов имеют сходный вид. В качестве примера на рис. 1 представлены спектры поглощения пленок CdS–ZnS, легированных ионами серебра с концентрацией 10⁻⁶ at. %.

Для образцов, осажденных при разных температурах, при увеличении содержания сульфида цинка наблюдается смещение края поглощения в более коротковолновую область. При этом происходит постепенное увеличение оптической ширины запрещенной зоны E_g (рис. 2). Такие

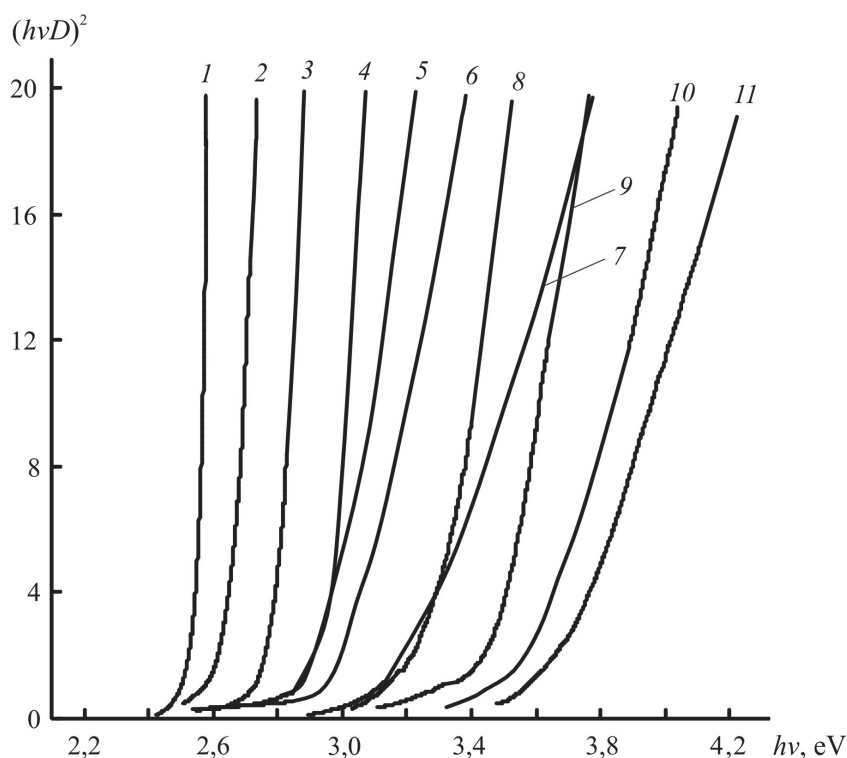


Рис. 1. Спектры поглощения пленок системы CdS–ZnS, легированных ионами серебра с концентрацией 10⁻⁶ at. %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40; 6 – 50; 7 – 60; 8 – 70; 9 – 80; 10 – 90; 11 – 100 мол. % ZnS. Температура осаждения 450 °C

[**Fig. 1.** Absorption spectra of CdS–ZnS films doped with silver ions at a concentration of 10⁻⁶ at. % : 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40; 6 – 50; 7 – 60; 8 – 70; 9 – 80; 10 – 90; 11 – 100 mol % ZnS. The temperature of deposition 450 °C]

особенности изменения $E_g(x)$ наблюдаются для всех исследуемых пленок независимо от вида и концентрации легирующей примеси и косвенно указывают на неограниченную растворимость компонентов в рассматриваемой системе.

Следует отметить, что значения оптической ширины запрещенной зоны для легированных пленок одного и того же состава изменяются в пределах 0.01–0.07 eV по сравнению с нелегированными пленками, что может быть связано с изменениями в зонной структуре сульфидов $Cd_xZn_{1-x}S$ в результате введения активатора. Наименьшими значениями E_g характеризуются пленки с концентрацией примеси 10^{-3} at. % и более. Поскольку при больших концентрациях активатора примесные дефекты расположены ближе друг к другу, в результате их взаимодействия происходит расширение примесных энергетических уровней в подзону, что в свою очередь приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны образцов.

Кроме того, снижение E_g «сильнолегированных» пленок может быть связано с присутствием в них примесных фаз сульфидов меди (серебра), которые характеризуются меньшими значениями оптической ширины запрещенной зоны (1.7–2.0 eV для Cu_2S и 0.9–1.1 eV для Ag_2S [10, 11]). При малой концентрации активатора самостоятельная примесная фаза в образцах не обнаружена (табл. 1). Все синтезированные пленки системы CdS–ZnS являются поликристаллическими и кристаллизуются в структуре вюртцита.

На рис. 3 представлены спектры отражения осажденных при 450 °C пленок CdS–ZnS, легированных ионами меди с концентрацией 10^{-6} at. %. Спектры отражения исследуемых слоев, полученных при разных температурах и концентрациях примесей, имеют сходный вид. Диапазон длин волн, соответствующий положению края поглощения синтезированных образцов, составляет от 290 до 500 nm. Граница, связанная с поглощением излучения сульфидной пленкой, смещается в более коротковолновую область при увеличении содержания сульфида цинка в образцах.

Полученные спектры, представляющие собой типичные спектры отражения-поглощения (RAS) с двойным прохождением света через слой исследуемого вещества и отражения от ситалловой подложки, обрабатывали по методике, описанной в [12, 13]. Учитывая степенной закон (1) для собственного поглощения, можно записать:

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

где R – коэффициент отражения; R_{\max} – максимальный коэффициент отражения; R_{\min} – минимальный коэффициент отражения. Наличие линейного участка на зависимости $[h\nu Y(h\nu)]^2$ в области края поглощения позволяет определить оптическую ширину запрещенной зоны сульфида (рис. 4).

Значения оптической ширины запрещенной зоны, определенные из спектров отражения и

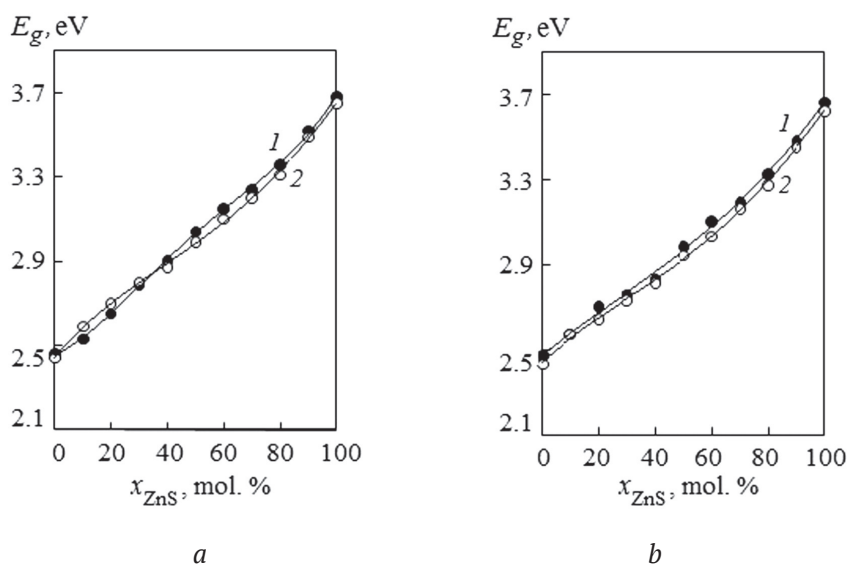


Рис. 2. Зависимости оптической ширины запрещенной зоны пленок системы CdS–ZnS, легированных ионами меди (1) и серебра (2) с концентрацией 10^{-7} at. % (а) и 10^{-4} at. % (б). Температура осаждения 450 °C
[Fig. 2. Dependencies of the optical band gap of CdS–ZnS films doped with copper (1) and silver (2) ions with a concentration of 10^{-7} at. % (a) and 10^{-4} at. % (b). The temperature of deposition 450 °C]

Таблица 1. Межплоскостные расстояния в пленках $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$, полученных при температурах 400 и 500 °С. Обозначения: d – межплоскостное расстояние в пленках, nm; I – интенсивность дифракционного максимума, %

[Table 1. Interplanar distances in the $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ films deposited at temperatures of 400 and 500 °С. Designation: d – interplanar distance; I – diffraction peak intensity]

		Температура осаждения / Концентрация ионов примеси, at. % [Deposition temperature / Concentration of impurity ions, at. %]												Отнесение [Assignment]
Примесь [Impurity]	400 °С						500 °С							
	1·10 ⁻⁷		1·10 ⁻⁴		1·10 ⁻³		1·10 ⁻⁷		1·10 ⁻⁴		1·10 ⁻³			
	d , nm	I , %	d , nm	I , %	d , nm	I , %	d , nm	I , %	d , nm	I , %	d , nm	I , %		
Cu ⁺	0.3444	20	0.3389	14	0.3504	43	0.3482	29	0.3455	16	0.3453	18	w(100)	
	0.3236	100	0.3218	59	0.3236	62	0.3247	58	0.3243	51	0.3233	33	w(002)	
	0.3056	18	0.3034	13	0.3053	64	0.3052	93	0.3054	21	0.3065	13	w(101)	
	0.1997	14	0.1985	14	0.1993	15	0.1986	23			0.1994	10	w(110)	
	–	–	0.1568	100	–	–	0.1536	11	0.1558	85	0.1575	90	w(202)	
	–	–	0.2090	50	0.2825 0.2483 0.2030 0.1853	22 30 22 20	–	–	0.2958 0.2099	23 31	0.3155 0.2100 0.1834	36 24 15	CuS, Cu ₂ S	
Ag ⁺	0.3447	68	0.3433	10	0.3453	19	0.3477	38	0.3504	63	0.3459	71	w(100)	
	0.3241	38	0.3222	100	0.3246	68	0.3258	67	0.3237	62	0.3243	83	w(002)	
	0.3045	100	0.3037	13	0.3068	41	0.3065	100	0.3054	59	0.3055	44	w(101)	
	0.1992	31	0.1981	5	–	–	0.2005	27	0.1993	16	0.1997	32	w(110)	
	0.1562	86	0.1568	7	0.1575	35	0.1528	8	–	–	–	–	w(202)	
	–	–	0.1693	25	0.2381 0.1965	22 12	–	–	0.2384	17	0.3022 0.1702	12 17	Ag ₂ S	

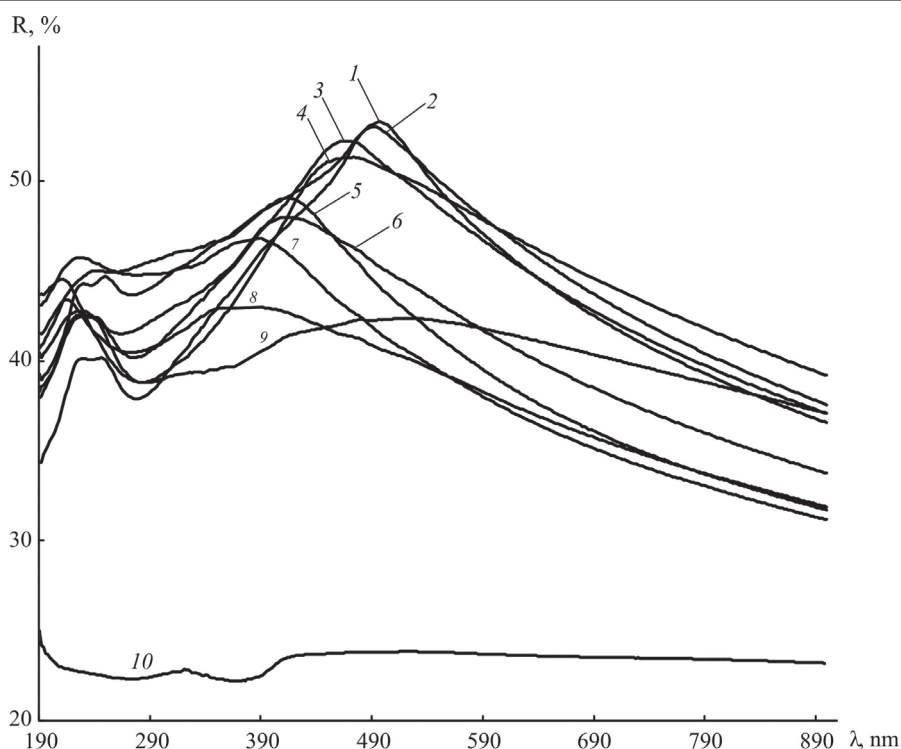


Рис. 3. Спектры отражения пленок системы CdS–ZnS, легированных ионами меди с концентрацией 10⁻⁶ at. %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60; 7 – 70; 8 – 90; 9 – 100 mol % ZnS; 10 – ситалл. Температура осаждения 450 °С

[Fig. 3. Reflection spectra of CdS–ZnS films doped with copper ions with a concentration of 10⁻⁶ at. %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60; 7 – 70; 8 – 90; 9 – 100 mol % ZnS; 10 – sital. The temperature of deposition 450 °С]

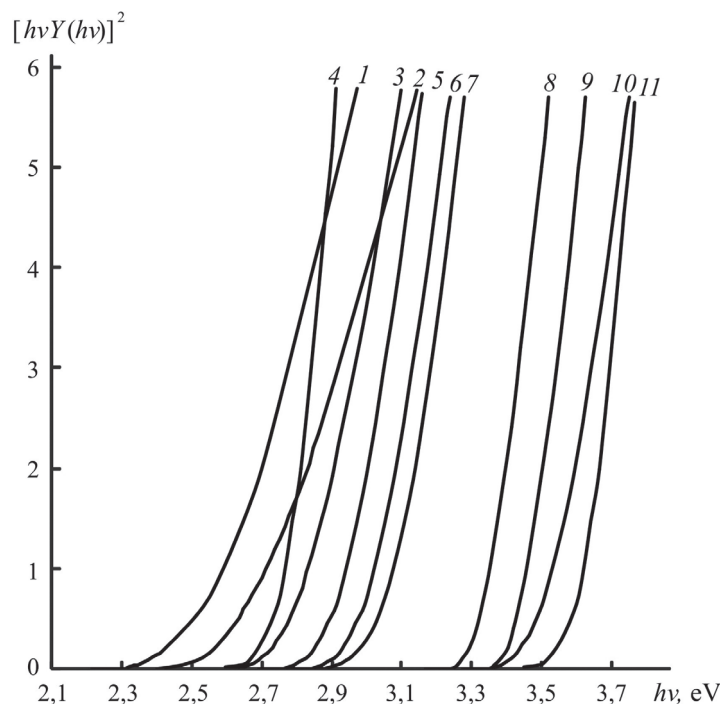


Рис. 4. Зависимости $[hvY(hv)]^2 = f(hv)$ для пленок системы CdS–ZnS, легированных ионами меди с концентрацией 10^{-6} ат. %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60; 7 – 70; 8 – 90; 9 – 100 mol % ZnS
[Fig. 4. Dependencies $[hvY(hv)]^2 = f(hv)$ for CdS–ZnS films doped with copper ions at a concentration of 10^{-6} at. %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60; 7 – 70; 8 – 90; 9 – 100 mol % ZnS]

спектров поглощения, для большинства пленок системы CdS–ZnS оказались близкими (табл. 2). Так, для пленок $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$, легированных ионами меди с концентрацией 10^{-6} ат. %, ширина запрещенной зоны имеет значения 3.03 и 3.02 eV соответственно.

В ультрафиолетовой области от 190 до 300 nm на спектрах отражения наблюдаются пики, соответствующие высокоэнергетическим переходам в других симметричных точках зоны Бриллюэна (рис. 3). Так, для пленок сульфида кадмия такие пики зарегистрированы при 234 nm (4.92 eV) и 252 nm (5.30 eV), что согласуется с литературными данными [8]. Обычно такие максимумы наблюдаются на спектрах отражения монокристаллов, поэтому можно по оптическим данным судить о высокой степени кристалличности пленок, полученных в данной работе.

Анализируя результаты оптических исследований, следует отметить, что в целом для образцов системы CdS–ZnS, полученных при температуре 500 °C (рис. 5), характерны меньшие значения оптической ширины запрещенной зоны по сравнению с пленками, осажденными при других температурах. Такие особенности изменения E_g сульфидных пленок с увеличением температуры связаны с влиянием химической природы

Таблица 2. Оптическая ширина запрещенной зоны пленок системы CdS–ZnS, легированных ионами меди с концентрацией 10^{-6} ат. %. Температура осаждения 450 °C

[Table 2. Optical band gap of CdS–ZnS films doped with copper ions with a concentration of 10^{-6} at. %. The temperature of deposition 450 °C]

x_{ZnS} , мол. % [x_{ZnS} , mol. %]	Оптическая ширина запрещенной зоны, eV [Optical band gap, eV]	
	По спектрам поглощения [From absorption spectra]	По спектрам отражения- поглощения [From reflection – absorption spectra]
0	2.49	2.51
10	2.63	2.67
20	2.78	2.75
30	2.89	2.82
40	2.96	2.91
50	3.03	3.02
60	3.17	3.09
70	3.27	3.32
80	3.45	3.43
90	3.58	3.56
100	3.68	3.62

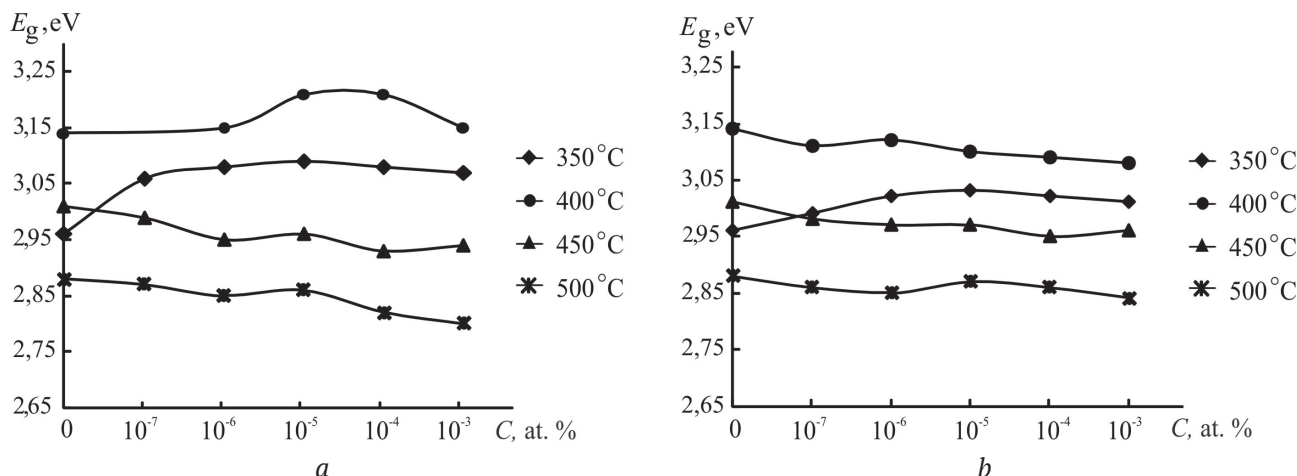


Рис. 5. Зависимости оптической ширины запрещенной зоны пленок $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ от концентрации примеси ионов меди (а) и серебра (б). Температура осаждения: 1 – 350 °C; 2 – 400 °C; 3 – 450 °C; 4 – 500 °C
[Fig. 5. Dependencies of the optical bandgap of $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ films of the doping concentration of copper (a) and silver (b) ions. The temperature of the deposition: 1 – 350 °C; 2 – 400 °C; 3 – 450 °C; 4 – 500 °C]

координационного прекурсора на их состав и микроструктуру.

При осаждении пленок из растворов комплексов $[\text{M}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Br}_2]$ основным видом дефектов является бром, замещающий анионные узлы (Br_s^-). Ввиду того, что синтез проводится на воздухе, в состав образующихся сульфидов может входить кислород. Согласно данным ЛРСМА (табл. 3) с увеличением температуры синтеза содержание брома в осаждаемых пленках уменьшается, что связано с более полной термической деструкцией ТКС. Это приводит к уменьшению содержания дефектов Br_s^- и образованию большего количества дефектов O_s^\times , что в целом способствует снижению оптической ширины запрещенной зоны синтезированных сульфидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений $[\text{M}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Br}_2]$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Zn}$) в диапазоне температур 350–500 °C синтезированы пленки системы CdS-ZnS , легированные ионами меди и серебра с концентрацией 10^{-7} – 10^{-3} at. %. Выявлено, что край поглощения всех исследуемых пленок системы CdS-ZnS смещается в коротковолновую область при увеличении в них доли цинка (по катиону), а оптическая ширина запрещенной зоны, соответственно, увеличивается. Повышение концентрации примеси до 10^{-3} at. % приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны синтезированных образцов в связи с изменениями в их зонной структуре. При увеличении

Таблица 3. Элементный состав пленок сульфида кадмия, осажденных при разных температурах

[Table 3. Elemental composition of cadmium sulfide films deposited at different temperatures]

Элемент [Element]	Содержание элемента, at. % [The content of the element, at. %]		
	350 °C	450 °C	500 °C
Cd	33.8	32.6	24.2
S	27.2	29.7	22.0
O	15.0	18.7	40.1
Br	24.0	19.0	13.7

температуры до 500 °C оптическая ширина запрещенной зоны сульфидных пленок в целом снижается, что обусловлено изменением их дефектной структуры.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01215 мол_а.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаврилов С. А., Шерченков А. А., Апальков А. Б., Кравченко Д. А. Оптоэлектронные свойства пленок CdS для солнечных элементов с тонким абсорбирующим слоем // *Российские нанотехнологии*, 2006, т. 1(1–2), с. 228–232. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9232621> (дата обращения: 26.11.19)
2. Kudiy D. A., Klochko N. P., Khripunov G. S., Kovtun N. A., Krikun K. Y., Belonogov Y. K. Elaboration of cadmium sulphide film layers for economical solar cells // *Photoelectronics*, 2009, v. 18, pp. 39–42. DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2009.2.115679>
3. Бачериков Ю. Ю., Кицюк Н. В. Люминофоры на основе легированного сульфида цинка с одинаковой спектральной плотностью излучения в диапазоне от 500 до 750 nm // *Журнал технической физики*, 2005, т. 75(5), с. 129–130. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/8562> (дата обращения: 26.11.19)
4. Сычев М. М., Огурцов К. А., Лебедев В. Т., Кульвелис Ю. В., Torok G., Соколов А. Е., Трунов В. А., Бахметьев В. В., Котомин А. А., Душенков С. А., Козлов А. С. Влияние концентрации меди и обработки ZnS на характеристики синтезированных электролюминофоров ZnS:Cu,Cl // *ФТП*, 2012, т. 46(5), с. 714–718. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/7713> (дата обращения: 26.11.19)
5. Самофалова Т. В., Семенов В. Н., Нитута А. Н., Звягина О. В., Проскурина Е. Ю. Синтез и свойства пленок системы CdS–ZnS, легированных ионами меди // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2018, т. 20(3), с. 440–447. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/582>
6. Самофалова Т. В., Наумов А. В., Семенов В. Н., Салтыков С. Н. Влияние температуры осаждения на оптические свойства и фазовый состав пленок Cd_{1-x}Zn_xS // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2010, т. 12(3), с. 247–257. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15574169> (дата обращения: 26.11.19)
7. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1996.
8. *Физика и химия соединений A^{IV}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. *Фотопроводящие пленки (типа CdS)*. Саратов, Изд-во Сарат. ун-та, 1979, 192 с.
10. Угай Я. А. *Введение в химию полупроводников*. М.: Высшая школа, 1975, 302 с.
11. Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Порецкая Л. В., Скуднова Е. В., Чижевская С. Н. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе*. М.: Наука, 1975, 218 с.
12. Kumar V., Sharma T. P. Structural and optical properties of sintered CdS_xSe_{1-x}S films // *J. Phys. Chem. Sol.*, 1998, v. 59(8), p. 1321. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(98\)00035-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(98)00035-3)
13. Метелева Ю. В., Новиков Г. Ф. Получение и СВЧ фотопроводимость полупроводниковых пленок CdSe // *ФТП*, 2006, т. 40 (10), с. 1167–1174. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/6162> (дата обращения: 26.11.19)

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2351>

ISSN 1606-867X

Received 27.11.2019

Accepted 15.12.2019

Optical Properties of Copper and Silver Ion-Activated Films of a CdS–ZnS System, Deposited at Different Temperatures

© 2019 T. V. Samofalova^{✉1}, V. N. Semenov¹, E. Yu. Proskurina¹, L. V. Tovarushkina¹, A. N. Lukin¹, L. N. Nikitin²

¹Voronezh State University

1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation

²Voronezh State Technical University

14, Moskovsky pr., 394026 Voronezh, Russian Federation

Abstract

Purpose. In this study, the influence of the deposition temperature and of the impurities of copper and silver ions (10^{-7} – 10^{-3} at. %) on the optical properties of films of a CdS–ZnS system was investigated.

Methods. The films of a CdS–ZnS system were synthesized using the method of pyrolysis of the aerosols of thiourea solutions of $[M(N_2H_4CS)_2Br_2]$ ($M = Cd, Zn$) coordination compounds within

✉ Tatyana V. Samofalova, e-mail: TSamofalova@bk.ru

the temperature range of 350–500 °C. The absorption and reflection spectra were obtained in the area of the fundamental absorption edge as the result of the study of films of CdS–ZnS system the optical properties. The phase composition and crystal structure of the films were examined using X-ray diffraction analysis. The elemental composition of the samples was defined by the method of local X-ray spectral microanalysis using a scanning electron microscope.

Results. The absorption and reflection spectra of the CdS–ZnS films doped with copper and silver ions were studied and their optical band gap E_g was measured. It was found that an increase in the amount of zinc sulphide in the samples results in progressive increase in the value of the optical band gap, regardless of the type and concentration of the doping impurity. Also, the influence of the deposition temperature and the activating impurity on the optical band gap of synthesized sulphides has been studied. It was established that the films of the CdS–ZnS system are polycrystalline and they crystallize in the wurtzite structure.

Conclusion. It was found that the absorption edge of all the studied CdS–ZnS films shifted to the short-wave area with an increase of zinc sulphide content in them and the optical band gap expands, respectively. Increase in the impurity concentration up to 10^{-3} at. % and temperature increase up to 500 °C led to the reduction of the optical band gap of the synthesized samples due to the changes in their defect and band structure.

Keywords: cadmium sulfide, zinc sulfide, optical band gap, thiourea coordination compounds, aerosol pyrolysis.

SOURCE OF FINANCING

The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 18-33-01215 mol_a).

ACKNOWLEDGEMENT

The results of the research were obtained using the equipment of the Centre for Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State University. URL: <http://ckp.vsu.ru>.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

REFERENCES

- Gavrilov S. A., Sherchenkov A. A., Apal'kov A. B., Kravchenko D. A. Optoelektronnye svoystva plenok CdS dlja solnechnyh jelementov s tonkim absorbirujushhim sloem. *Rossijskie nanotehnologii*, 2006, v. 1(1–2), pp. 228–232. Available at: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9232621> (accessed 26.11.2019) (in Russ.)
- Kudiy D. A., Klochko N. P., Khripunov G. S., Kovtun N. A., Krikun K. Y., Belonogov Y. K. Elaboration of cadmium sulphide film layers for economical solar cells. *Photoelectronics*, 2009, v. 18, pp. 39–42. DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2009.2.115679>
- Bacherikov Ju. Ju., Kicjuk N. V. Ljuminofory na osnove legirovannogo sul'fida cinka s odinakovoj spektral'noj plotnost'ju izluchenija v diapazone ot 500 do 750 nm. *Zhurnal tehnicheckoj fiziki*, 2005, v. 75(5), pp. 129–130. Available at: <https://journals.ioffe.ru/articles/8562> (accessed 26.11.2019) (in Russ.)
- Sychov M. M., Ogurtsov K. A., Bakhmetyev V. V., Kotomin A. A., Dushenok S. A., Kozlov A. S., Lebedev V. T., Kulvelis Y. V., Sokolov A. E., Trunov V. A., Türük G. Effect of the Cu content and ZnS treatment on the characteristics of synthesized ZnS:(Cu, Cl) electroluminescent phosphors. *Semiconductors*, 2012, v. 46(5), pp. 696–700. Available at: <https://journals.ioffe.ru/articles/7713> (accessed 26.11.2019) (in Russ., abstract in Eng.)
- Samofalova T. V., Semenov V. N., Nituta A. N., Zvjagina O. V., Proskurina E. Ju. Sintez i svoystva plenok sistemy CdS–ZnS, legirovannyh ionami medi. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2018, v. 20(3), pp. 440–447. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/582> (in Russ., abstract in Eng.)
- Samofalova T. V., Naumov A. V., Semenov V. N., Saltykov S. N. Vlijanie temperatury osazhdenija na opticheskie svoystva i fazovyy sostav plenok $Cd_{1-x}Zn_xS$. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2010, v. 12(3), pp. 247–257. Available at: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15574169> (accessed 26.11.2019) (in Russ., abstract in Eng.)
- Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1996.
- Fizika i himija soedinenij A^{II}B^{VI}* [Physics and chemistry of compounds A^{II}B^{VI}] / Ed. by S. A. Medvedeva. Moscow, Mir Publ., 1970, 624 p. (in Russ.)
- Kir'jashkina Z. I., Rokah A. G., Kac N. B. *Fotoprovodjashhie plenki (tipa CdS)* [Photoconductive films (type CdS)]. Saratov University Publ., 1979, 192 p. (in Russ.)
- Ugai Ya. A. *Vvedenie v himiju poluprovodnikov* [Introduction to Semiconductor Chemistry]. Moscow, Vysshaja Shkola Publ., 1975, 302 p. (in Russ.)

11. Abrikosov N. H., Bankina V. F., Poreckaja L. V., Skudnova E. V., Chizhevskaja S. N. *Poluprovodnikovye hal'kogenidy i splavy na ih osnove* [Semiconductor chalcogenides and alloys based on them]. Moscow, Nauka Publ., 1975, 218 p. (in Russ.)

12. Kumar V., Sharma T. P. Structural and optical properties of sintered CdS_xSe_{1-x} films. *J. Phys. Chem.*

Sol., 1998, v. 59(8), p. 1321. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(98\)00035-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(98)00035-3)

13. Meteleva Ju. V., Novikov G. F. Fabrication and microwave photoconductivity of CdSe semiconductor films. *Semiconductors*, 2006, v. 40(10), pp. 1137-1144. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063782606100034>

Самофалова Татьяна Владимировна – к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: TSamofalova@bk.ru. ORCID iD: 000-0002-42774536.

Семенов Виктор Николаевич – д. х. н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: office@chem.vsu.ru. ORCID iD: 0000-0002-4247-5667.

Проскурина Елена Юрьевна – к. х. н., ассистент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: helko7@yandex.ru. ORCID iD: 0000-0002-6149-1398.

Товарушкина Лидия Вадимовна – магистрант кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: lidia.tovarushkina@yandex.ru. ORCID iD: 0000-0001-7291-2859.

Лукин Анатолий Николаевич – к. ф.-м. н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: alukin@chem.vsu.ru. ORCID iD: 0000-0001-6521-8009.

Никитин Леонид Николаевич – к. т. н., доцент кафедры конструирования и производства радиоаппаратуры, Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: l.n.nikitin@mail.ru. ORCID ID: 0000-0002-0632-3041.

Tatyana V. Samofalova – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: TSamofalova@bk.ru. ORCID iD: 000-0002-42774536.

Victor N. Semenov – Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Head of the Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: semenov@chem.vsu.ru. ORCID iD: 0000-0002-4247-5667.

Elena Yu. Proskurina – Cand. Sci. (Chem.), Assistant of the Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: helko7@yandex.ru. ORCID iD: 0000-0002-6149-1398.

Lydia V. Tovarushkina – master's student of the Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: lidia.tovarushkina@yandex.ru. ORCID iD: 0000-0001-7291-2859.

Anatoly N. Lukin – Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor of the Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: alukin@chem.vsu.ru. ORCID iD: 0000-0001-6521-8009.

Leonid N. Nikitin – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of Design and Production of Radio Equipment, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: l.n.nikitin@mail.ru. ORCID ID: 0000-0002-0632-3041.