УДК 539.232:546.48'221

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК (CdS, CdO)/*mono*-Si МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА АЭРОЗОЛЯ

© 2016 А. В. Сергеева[1], А. В. Наумов[2], В. Н. Семенов[2]

[1]*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,*
бульв. Пийпа, 9, 983006 Петропавловск-Камчатский, Россия
[2]*Воронежский государственный университет,*
Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: aither@bk.ru

Поступила в редакцию 20.07.2016 г.

Аннотация. Предложен метод, позволяющий получать пленки сульфида и оксида кадмия на монокристаллическом кремнии при использовании техники пиролиза аэрозоля раствора. Метод состоит в двухэтапном распылении на нагретую подложку раствора соли кадмия и раствора тиокарбамида как сульфидизирующего реагента. Сформированы зеркально гладкие (с коэффициентом отражения до 25 %) гетерофазные слои (CdS, CdO)/Si(100) толщиной до 250 нм, содержащие гексагональный сульфид (a = 0.4130 нм, c = 0.6707 нм) и кубический оксид (a = 0.4684 нм) кадмия. Определена ширина запрещенной зоны пленок, составляющая 2.45—2.48 эВ.

Ключевые слова: сульфид кадмия, монокристаллический кремний, гетероструктуры, метод пиролиза аэрозоля.

ВВЕДЕНИЕ

Сульфид кадмия, будучи широкозонным полупроводником (E_g = 2.4 эВ), хорошо известен как материал оптоэлектроники, люминофор и материал фоторезисторов [1, 2]. Традиционно проявляется интерес к гетероструктурам с использованием сульфида кадмия и твердых растворов на его основе, таким как CdS/Cu_{2-x}S, Cd(Zn)S(Se)/Cu_{2-x}S/SnO_2 [3]. Пленочные гетероструктуры соединений $A^{II}B^{VI}$ на кремнии, германии и полупроводниках $A^{III}B^{V}$ перспективны, в частности, для фотовольтаических устройств [4].

Поликристаллические пленки сульфидов металлов могут быть легко получены методом пиролиза аэрозоля раствора тиокарбамидных координационных соединений (ПА ТКС) [5]. Метод удобен тем, что позволяет легировать слои активирующими примесями (галогенами, переходными металлами), выполнять послойное нанесение при невысоких температурах, нижний предел которых определяется температурой начала разложения комплексов (ок. 180 °C). Однако этим методом невозможно непосредственно осадить пленки на монокристаллических полупроводниках. Эпитаксиальные гетероструктуры типа CdS(Se)/Si, ZnS(Se)/Si получают осаждением из паровой фазы [6], электрохимическим осаждением [7]. Исключение составляют пленки сульфида индия In_3S_4, которые удается осадить методом ПА ТКС на монокристаллическом кремнии и оксидном слое SiO_2/Si [8]. Это побуждает искать пути, которые сделали бы возможным получение других сульфидов на монокристаллическом кремнии и алмазоподобных полупроводниках при использовании тиокарбамида как сульфидизирующего агента. Привлекательными являются простота технического оформления метода ПА, мягкие условия проведения процесса (невысокие температуры, использование водных растворов).

Цель данной работы состояла в том, чтобы исследовать возможность получения слоев оксида кадмия и сульфида кадмия на *mono*-Si с использованием тиокарбамида и техники метода ПА.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Получение пленок CdS на *mono*-Si было реализовано в две стадии. На первой стадии на нагретые подложки распыляли растворы солей кадмия — хлорида или нитрата. На второй стадии продукты пиролиза этих солей подвергали сульфидизации,

а именно, обрабатывали аэрозолем раствора тиокарбамида $SC(NH_2)_2$ (без добавки соли металла) при тех же условиях — температуре подложки и скорости распыления. Такой двухстадийный процесс отличается от обычного метода ПА ТКС тем, что обходится без образования тиокарбамидных комплексов в растворе, а слой сульфида формируется на подложке в результате сульфидизации заранее осажденного твердофазного продукта.

В данной работе выдерживали следующие условия получения пленок. Концентрация растворов нитрата и хлорида кадмия составляла 0.03 моль/л, концентрация раствора тиокарбамида — 0.15 моль/л. Растворы последовательно распыляли на подложки из монокристаллического кремния марки ЭКЭФ-20 ориентации (100). Температура подложек составляла 500.0° ± 0.1 °С и контролировалась с помощью терморегулятора ТРМ-101. Время напыления на каждой стадии составляло десять минут.

Кроме того, пленки CdS были осаждены на кварцевое стекло обычным методом ПА ТКС. В этом случае на подложки распыляли раствор, содержащий 0.1 моль/л $CdCl_2$ и 0.4 моль/л тиокарбамида, в котором доминирует нейтральный комплекс $[Cd(thio)_2Cl_2]$, где thio — тиокарбамид. Напыление вели при температуре подложек 500 °С.

Дифрактограммы пленок были записаны на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в диапазоне углов 2θ от 10° до 60° с шагом 0.05° в режиме непрерывного сканирования со скоростью 1 град/мин, что эквивалентно выдержке в точке 3 с.

Спектры отражения, включая зеркальную и диффузную компоненты, были записаны в диапазоне 400—1000 нм с помощью спектрофотометра СФ-56, оснащенного интегрирующей сферой ПДО-9 с фиксированным углом падения луча 8°.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и 2 приведены дифрактограммы слоев до и после сульфидизации. В результате распыления раствора хлорида кадмия на поверхность Si (100) образовался слой оксида кадмия с небольшой примесью ромбического кристаллогидрата хлорида кадмия $CdCl_2(H_2O)$ (пространственная группа *Pnma*) и моноклинного соединения $(CdO)_2CdCl_2$ ($P2_1/c$). Очевидно, что образование оксохлорида кадмия произошло вследствие частичного гидролиза хлорида. После обработки аэрозолем раствора тиокарбамида этот слой претерпел изменения и частично превратился в сульфид кадмия. В итоге образовалась геторофазная пленка, состоящая из гексагонального CdS (тип вюрцита, $P6_3mc$) и кубического CdO (тип NaCl, $Fm\bar{3}m$). Отмечаются признаки слабой текстуры CdS (001). Фазовый состав и параметры решеток твердых фаз приведены в табл.

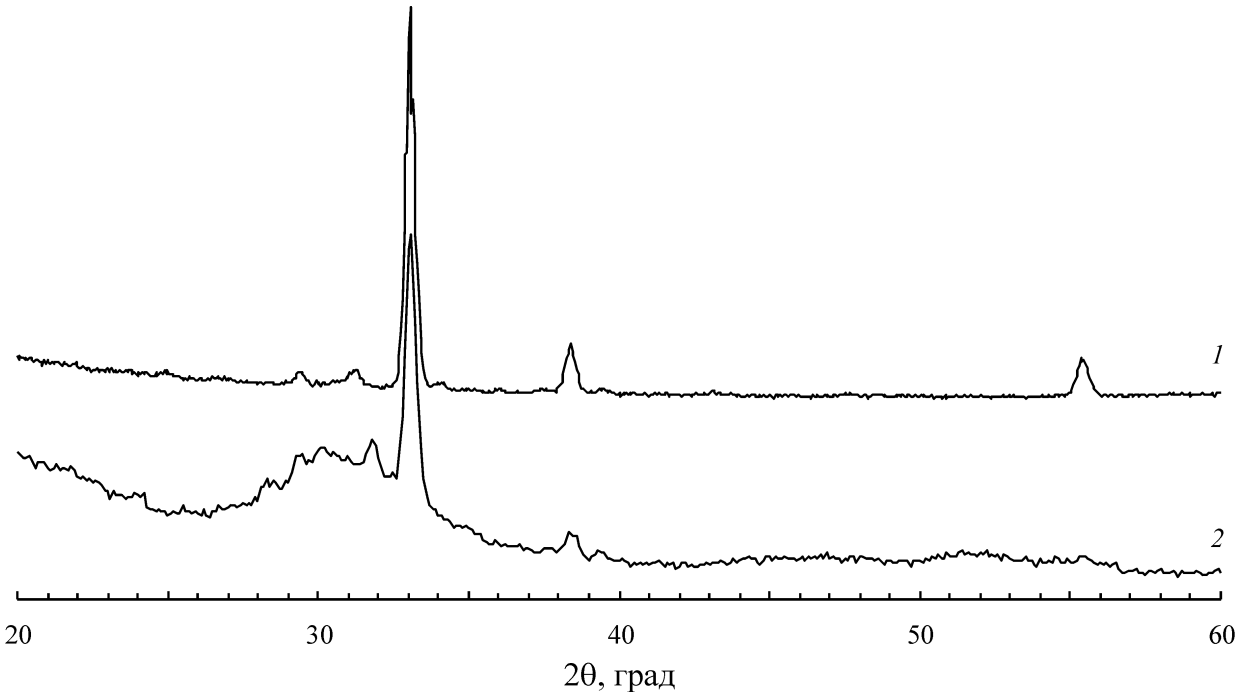

Рис. 1. Дифрактограммы слоев, полученных при распылении растворов хлорида (*1*) и нитрата (*2*) кадмия на подложки *mono*-Si (100)

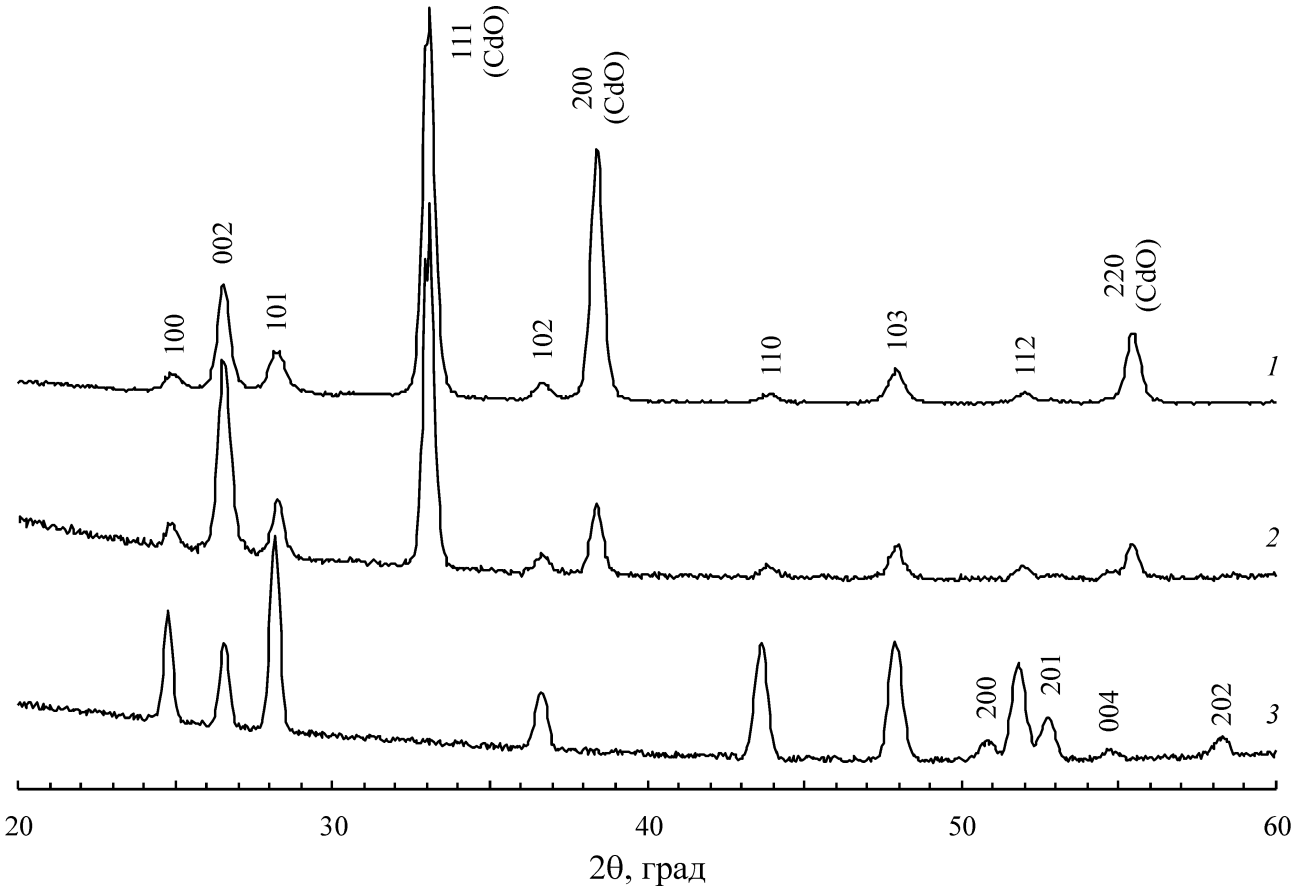

Рис. 2. Дифрактограммы слоев, сформированных в результате сульфидизации пленок:

1 — осажденной при пиролизе аэрозоля раствора $CdCl_2$ на Si; *2* — осажденной при пиролизе аэрозоля раствора $Cd(NO_3)_2$ на Si. Дифрактограмма пленки, полученной при пиролизе аэрозоля раствора $[Cd(thio)_2Cl_2]$ на стекле (*3*). Рефлексы без указания фазы принадлежат вюрцитной модификации CdS

Таблица. Фазовый состав пленок, осажденных при распылении растворов соединений кадмия, до и после сульфидизации аэрозолем раствора тиокарбамида

Исходное соединение	Подложка	Фаз. состав пленки	Параметры решетки, нм	Фаз. состав пленки	Параметры решетки, нм
до сульфидизации				после сульфидизации	
$CdCl_2$	Si (100)	CdO, *cF*	0.4686 (*a*)	CdO, *cF*	0.4685 (*a*)
		$CdCl_2(H_2O)$	?	CdS, *hP*	0.4130 (*a*) 0.6707 (*c*)
		$(CdO)_2CdCl_2$	?		
$Cd(NO_3)_2$	Si (100)	CdO, *cF*	0.4686 (*a*)	CdO, *cF*	0.4684 (*a*)
		стекл. фаза	—	CdS, *hP*	0.4130 (*a*) 0.6707 (*c*)
$[Cd(thio)_2Cl_2]$	кварцевое стекло	CdS, *hP*	0.4146 (*a*) 0.6706 (*c*)	—	—

Пиролиз нитрата кадмия на кремниевой подложке привел к образованию слоя, состоящего из оксида кадмия и стеклообразной фазы, по составу, видимо, близкой к силикату кадмия $CdSiO_3$. Основанием для такой интерпретации служит наличие на дифрактограмме характерного гало (рис. 1), центр которого совпадает с положением рефлекса 023, находящегося около 30.5°, наиболее интенсивного у $CdSiO_3$ ($P2_1/c$) [9]. В этом случае можно предположить, что формирование стеклообразного $CdSiO_3$ обязано окислению кремния при разложении нитрата с последующим взаимодействием между SiO_2 и CdO. В литературе указывается [10], что взаимодействие между твердыми CdO и SiO_2 начинается при температуре 600 °C. Вероятно, при пиролизе аэрозоля, когда выделяющиеся твердофазные продукты мелкодисперсны (размеры вряд ли превышают 100 нм) или находятся в пленочном состоянии, взаимодействие между ними облегчается и протекает при меньших температурах, а стеклообразное состояние $CdSiO_3$ объясняется недостаточно высокой для кристаллизации температурой.

Пиролиз тиокарбамида на поверхности слоя, состоящего из кадмийсиликатного стекла и CdO, приводит к исчезновению стекла и появлению сульфида кадмия (рис. 2). В итоге формируется слой, состоящий, как и в предыдущем случае, из смеси гексагонального CdS и кубического CdO, параметры которых приведены в табл.

При пиролизе тиокарбамида в зависимости от температуры образуется целый ряд продуктов, основны́ми из которых являются сероводород, аммиак, цианамид, роданиды аммония и гуанидина, азотистые гетероциклы — меламин и его производные [11]. Из серусодержащих продуктов отмечается также сероуглерод. При пиролизе аэрозоля раствора на воздухе бо́льшая часть органических соединений окисляется, поэтому продуктом, непосредственно выполняющим сульфидизирующую функцию, является, по-видимому, сероводород. В этом случае превращение оксида кадмия в сульфид должно отвечать общей схеме:

$$CdO + H_2S \rightarrow CdS + H_2O.$$

Часть кислорода может связываться органическими продуктами. Сложнее обстоит дело с превращением слоя, сформировавшегося при пиролизе нитрата кадмия на поверхности Si. Если этот слой представляет собой силикатное стекло, то в процессе сульфидизации может выделяться рентгеноаморфный SiO_2, который не проявляется на дифрактограмме подобно слою оксида на поверхности термически оксидированного кремния.

Для сравнения на рис. 2 приведена дифрактограмма слоя, полученного на подложке из кварцевого стекла при пиролизе аэрозоля раствора ТКС [$Cd(thio)_2Cl_2$]. Пленка состоит из чистого CdS со структурой вюрцита, причем параметр ячейки *a* несколько превосходит соответствующий параметр для пленок на кремнии. Вероятно, это вызвано тем, что при разложении смешанного хлоридного комплекса происходит растворение хлора в выделяющемся сульфиде кадмия. Ранее было показано, что использование галогенидных комплексов приводит к легированию пленок сульфида кадмия галогенами [12].

На рис. 3 представлен спектр отражения пленки, полученной при последовательном пиролизе нитрата кадмия и тиокарбамида на кремнии. Доля зеркального отражения доходит до 25 % в максимуме, что говорит о хорошем качестве пленочного покрытия. Слои имеют хорошую адгезию к подложке и зеркально гладки.

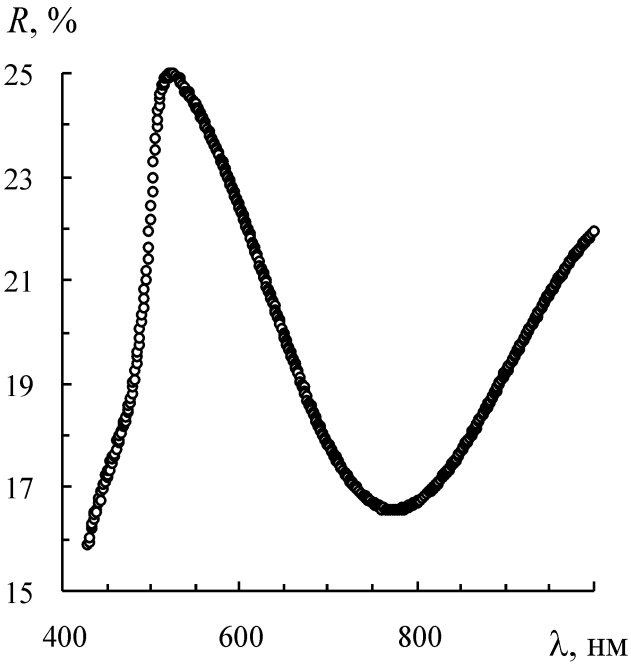

Рис. 3. Спектр отражения сульфидизированного слоя, осажденного при пиролизе аэрозоля раствора $Cd(NO_3)_2$ на *mono*-Si

Наличие экстремумов связано с интерференционным погасанием при отражении от границ воздух/пленка и пленка/подложка и определяет интерференционную окраску. Спектральное положение экстремумов позволяет оценить толщину слоя [8]. Условие интерференционного экстремума в случае,

если при отражении от границ не происходит сдвиг фазы, имеет вид:

$$2d(n^2(\lambda) - \sin^2 \varphi)^{1/2} = m\lambda,$$

где φ — угол падения; n — показатель преломления на границе воздух/пленка; m — целое число для максимума и полуцелое для минимума. Отсюда, зная дисперсию показателя преломления $n(\lambda)$, можно вычислить толщину слоя d. Экстремумы на кривой рис. 3 расположены при 619 (максимум, m = 2) и 799 нм (минимум, m = 1.5), показатель преломления CdS при этих значениях λ составляет 2.5 и 2.4 соответственно [13]. Таким образом, оценка толщины слоя по обоим экстремумам дает величину 250 ± 2 нм.

Из спектров отражения можно выделить край поглощения по методике, описанной в [8, 14]. Для этого вводится функция $Y = \ln\left(\frac{R_{max} - R_{min}}{R - R_{min}}\right) = 2d\alpha$, где R — коэффициент отражения, R_{max} и R_{min} — его наибольшее и наименьшее значения в спектре, α — показатель поглощения. На рис. 4 показаны линеаризованные края поглощения пленок в координатах, отвечающих зависимости $\alpha(h\nu)$ для прямого разрешенного перехода: $h\nu\alpha(h\nu) = \alpha_0(h\nu - E_g)^{1/2}$.

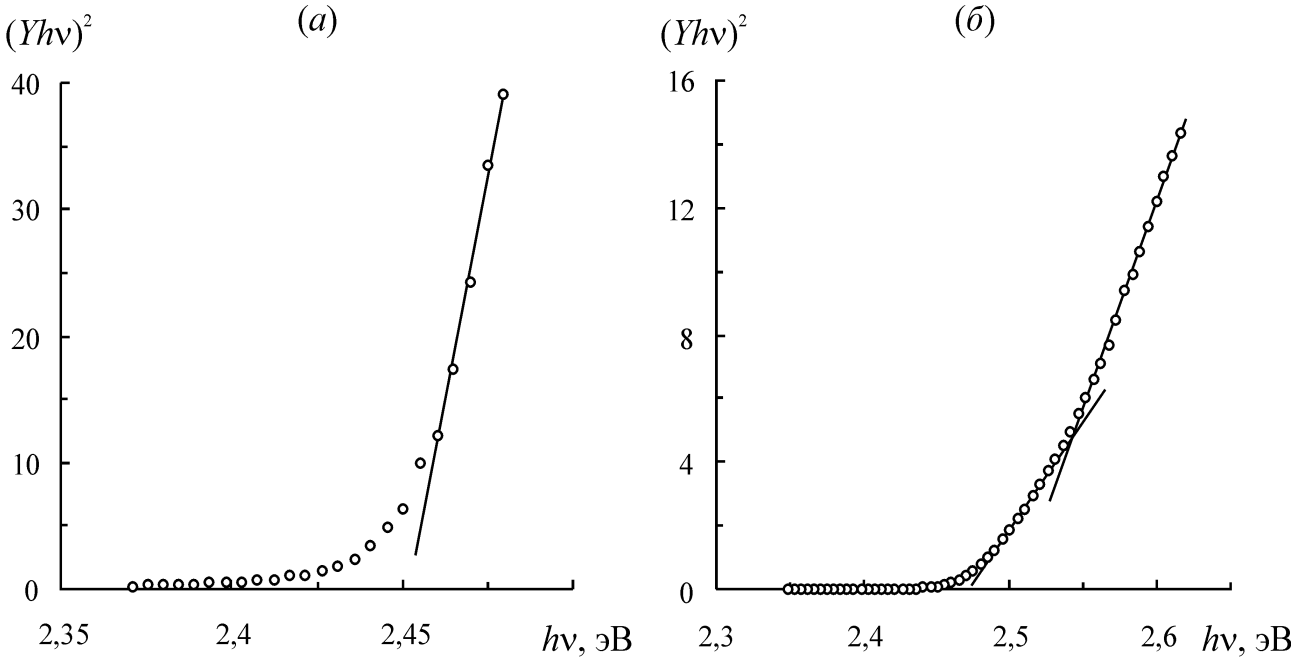

Рис. 4. Линеаризация края фундаментального поглощения сульфидизированных слоев, осажденных при пиролизе аэрозоля растворов $CdCl_2$ (*а*) и $Cd(NO_3)_2$ (*б*) на *mono*-Si

Значения оптической ширины запрещенной зоны E_g для пленок, при получении которых исходными солями служили хлорид и нитрат кадмия, составили 2.45 и 2.48 эВ соответственно. Для пленки, полученной с помощью нитрата кадмия, фиксируется второй край в коротковолновой области. Ему отвечает E_g = 2.51 эВ. Эти значения несколько превышают известные в литературе как для сульфида, так и для оксида кадмия. Сульфид кадмия со структурой вюрцита является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 2.40—2.42 эВ [15], оксид кадмия со структурой типа NaCl имеет E_g в интервале 2.3—2.68 эВ [15, 16]. Завышенные значения E_g, полученное для пленок, объясняются, вероятно, тем, что кристаллы CdO и CdS имеют размеры порядка нескольких десятков нанометров. Эффект увеличения ширины запрещенной зоны для наноразмерных кристаллитов отмечен для ряда материалов [17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отличие осуществленного нами процесса получения пленок (CdS, CdO)/Si от обычного метода ПА ТКС состоит в его двухэтапности. Возможность получения пленки с хорошей адгезией обеспечивается тем, что сначала формируется слой оксида или силиката кадмия, который затем превращается в сульфид при ПА раствора тиокарбамида. Координационное соединение металла с тиокарбамидом не формируется, вместо этого сульфидизация происходит на втором, независимом, этапе процесса. Несмотря на то, что полученные слои оказались

гетерофазными, они характеризуются высокими коэффициентами отражения в видимой области и наличием интерференционной окраски, что говорит о качестве покрытия. Пленки дают четкую рентгенодифракционную картину, позволяющую говорить о хорошо сформированной кристаллической структуре твердых фаз.

Ранее было показано, что с помощью метода ПА ТКС осаждаются текстурированные пленки сульфида индия In_3S_4(111)/*mono*-Si [8]. Основная проблема пиролитического синтеза пленок — адгезия растущего слоя к поверхности монокристаллического кремния, в случае сульфида индия оказалась решенной. В случае сульфида кадмия ее удалось решить, предварительно осаждая оксидные пленки, прочно удерживающиеся на поверхности кремния. Таким образом, предложенный в данной работе способ дополняет набор гетероструктур сульфидов, которые могут быть получены на монокристаллическом кремнии методом пиролиза аэрозоля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Физика соединений $A^{II}B^{VI}$* / Под ред. А. Н. Георгобиани, М. К. Шейнкмана. Москва, Наука, 1986, 320 с.

2. *Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$* / Пер. с англ. под ред. С. А. Медведева. Москва, Мир, 1970, 624 с.

3. Левин М. Н., Семенов В. Н., Остапенко О. В. // *Письма в ЖТФ*, 2002, т. 28, вып. 10, с. 19.

4. Shenand W. P., Kwok H. S. // *Appl. Phys. Lett.*, 1994, vol. 65, p. 2162.

5. Угай Я. А., Яценко О. Б., Семенов В. Н. и др. // *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, 1973, т. 9, № 11, с. 2055.

6. Fuke S., Araki H., Kuwahara K., et al. // *J. Appl. Phys.*, 1986, vol. 59, p. 1761.

7. Lincot D., Kampmann A., Mokili B., et al. // *Appl. Phys. Lett.*, 1995, vol. 67, p. 2355.

8. Наумов А. В., Сергеева А. В., Семенов В. Н. // *Неорган. материалы*, 2015, т. 51, № 12, с. 1299.

9. Weil M. // *Acta Crystallographica E*, 2005, vol. 61, p. i102.

10. *Диаграммы состояния силикатных систем.* Справочник. Вып. первый. / Под ред. Н. А. Торопова. Ленинград, Наука, 1961, 822 с.

11. Воробьев-Десятовский Н. В., Кукушкин Ю. Н., Сибирская В. В. // Коорд. химия, 1985, т. 11, № 10, с. 1299.

12. Наумов А. В., Метелева Ю. В., Сермакашева Н. Л. и др. // *Журн. прикладной спектроскопии*, 2002, т. 69, № 1. С. 104.

13. *Оптические свойства полупроводников.* Справочник / Под ред. М. П. Лисица. Киев, Наукова думка. 1987. 608 с.

14. Kumar V., Sharma S. Kr., Sharma T. P., et al. // *Optical Materials*, 1999, vol. 12, P. 115.

15. *Физические величины.* Справочник / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. Москва, Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

16. Koffyberg F. P. // *Pys. Rev.*, 1976, vol. 13, p. 4470.

17. Бондарь И. В., Полубок В. А., Рудь В. Ю., Рудь Ю. В. // *ФТП*, 2003, т. 37, вып. 11, с. 1346.

SPRAY PYROLYSIS DEPOSITION OF (CdS, CdO)/mono-Si FILMS

© 2016 A. V. Sergeeva[1], A. V. Naumov[2], V. N. Semenov[2]

[1]Institute of Volcanology and Seismology, Far East Branch, RAS, blvd. Piypa, 9, 983006 Petropavlovsk-Kamchatski, Russia

[2]Voronezh State University, Universitetskaya sq., 1, 394006 Voronezh, Russia

e-mail: aither@bk.ru

Received 20.07.2016

Abstract. We investigate the possibility of obtaining of CdO and CdS films on the single-crystal silicon surface by the chemical spray method. In our work, we proposed a two-step synthesis of films. In first step, the $CdCl_2$ or $Cd(NO_3)_2$ solution is sprayed without addition of thiourea. In second step, on the film obtained previously is sprayed the thiourea solution under same conditions. Pyrolysis of thiourea solution transform these layers into layers containing hexagonal sulfide (a = 0.4130 nm, c = 0.6707 nm) and a cubic cadmium oxide (a = 0.4684 nm). Layers formed with specularly smooth surface, with reflectivity up to 25 %, and up to 250 nm thickness. On reflection spectra was determined the band gap of cadmium sulfide constituting 2.45—2.48 eV.

Keywords: cadmium sulfide, monocrystalline silicon, heterostructures, chemical spray.

REFERENCES

1. *Physika soyedineniy $A^{II}B^{VI}$* [Physics of Compounds $A^{II}B^{VI}$]. Ed. by A. N. Georgebiani, M. K. Sheynkman. Moscow, Nauka Publ., 1986, 320 p.

2. *Physics and Chemistry of II—VI Compounds* [Physics and Chemistry of Compounds $A^{II}B^{VI}$]. Eds. M. Aven, J. S. Prener. Amsterdam, North-Holland, 1967.

3. Levin M. N., Semenov V. N., Ostapenko O. V. *Technical Physics Letters*, 2002, vol. 28, no. 10, p. 19. Available at: http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/40448

4. Shenand W. P., Kwok H. S. *Appl. Phys. Lett*., 1994, vol. 65, p. 2162. http://dx.doi.org/10.1063/1.112749

5. Ugay Ya. A., Yatsenko O. B., Semenov V. N., et al. *Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskiye materialy*, 1973, vol. 9, no. 11, p. 2055.

6. Fuke S., Araki H., Kuwahara K., et al. *J. Appl. Phys.,* 1986, vol. 59, p. 1761. http://dx.doi.org/10.1063/1.336443

7. Lincot D., Kampmann A., Mokili B., et al. *Appl. Phys. Lett*., 1995, vol. 67, p. 2355. http://dx.doi.org/10.1063/1.114343

8. Naumov A. V., Sergeeva A. B., Semenov V. N. *Neorganicheskiye materialy* [*Inorganic Materials*], 2015, vol. 51, no. 12, p. 1205. DOI: 10.1134/S0020168515110060

9. Weil M. *Acta Crystallographica E*, 2005, vol. 61, p. i102 — i104.

10. *Diagrammy sostoyaniya silicatnykh system* [Diagrams of Silicate Systems]. Eds. N. A. Toropov. Leningrad, Nauka Publ., 1961, 822 p.

11. Vorob'ev-Desyatovskiy N. V., Kukushkin Yu. N., Sibirskaya V. B. *Coordinationnaya chimiya*, 1985, vol. 11, no. 10, p. 1299.

12. Naumov A. V., Meteleva Yu. V., Sermakasheva N. L., et al. *Zhurnal prikladnoy spectroscopii*, 2002, vol. 69, no. 1, p. 104.

13. *Opticheskiye svoystva poluprovodnikov* [Optical Properties of Semiconductors]. Eds. M. P. Lisitsa. Kiev, Naukova dumka Publ., 1987. 608 p.

14. Kumar V., Sharma S. Kr., Sharma T. P., et al. *Optical Materials,* 1999, vol. 12, p. 115. doi:10.1016/S0925—3467(98)00052—4

15. *Physicheskiye velichiny* [Physical Quantities]. Eds. I. S. Grigor'ev, E. Z. Meylikhov. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1991. 1232 p.

16. Koffyberg F. P. *Pys. Rev.,* 1976, 13, p. 4470. DOI: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.13.4470

17. Bondar I. V. Polubok V. A, Rud V. Yu., Rud Yu. V. *Physika i technika poluprovodnikov* [Semiconductors], 2003, vol. 37, no. 11, p. 1346. Available at: http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/5403

Сергеева Анастасия Валерьевна — к. х. н., старший научный сотрудник Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский; e-mail: valraf2009@yandex.ru.

Наумов Александр Владимирович — к. х. н., научный сотрудник кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; e-mail: aither@bk.ru.

Семенов Виктор Николаевич — д. х. н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел. +7 (473) 2208610, e-mail: office@chem.vsu.ru.

Sergeeva Anastasiya V. — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Institute of Volcanology and Seismology, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Petropavlovsk-Kamchatski; e-mail: valraf2009@yandex.ru

Naumov Alexander V. — Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; e-mail: aither@bk.ru.

Semenov Victor N. — Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Head of General and Inorganic Chemistry Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208610, e-mail: office@chem.vsu.ru