

Получение и оптические свойства тонких пленок политипов $ZnIn_2S_4$ (I, III)

Е. Д. Арама^a, Д. И. Озол^b, В. А. Пынтя^c, Т. Д. Шемякова^{d*}, Н. А. Гашицой^e

^aМедицинский и фармацевтический университет им. Н. Тестемицану,
г. Кишинев, MD-2004, Молдова

^bМосковский физико-технический университет,
г. Долгопрудный, 141700, Московская область, Россия

^cТехнический университет Молдовы, г. Кишинев, MD-2004, Молдова

^dИнститут прикладной физики, Молдавский государственный университет,
г. Кишинев, MD-2028, Молдова

^eБельцкий государственный университет им. Алеку Руссо, г. Бельцы, MD-3100, Молдова
e-mail: shemyakova@yahoo.com

Поступила в редакцию 03.04.2024

После доработки 03.05.2024

Принята к публикации 10.05.2024

Подобраны технологические условия и методом осаждения в квазизамкнутом объеме получены тонкие слои соединения $ZnIn_2S_4$ на неориентирующих и ориентирующих подложках из различных материалов: стекло, плавленый кварц, ситалл, прозрачные проводящие слои SnO_2 на стекле, пластины из меди и стали, слюда. На стеклянных подложках получены тонкие слои одно- и трехпакетных политипных модификаций соединения $ZnIn_2S_4$ (I, III) с плоскостью кристаллитов (0001) параллельной подложке. Изучена микроструктура пленок, полученных при разных режимах осаждения. Исследованы спектры оптического поглощения и возбуждения фотолуминесценции. Показано, что параметры слоев и монокристаллов близки.

Ключевые слова: $ZnIn_2S_4$, тройные полупроводники, тонкие пленки, метод вакуумного осаждения в квазизамкнутом объеме, коэффициент поглощения, фотолуминесценция

УДК 621.315.592

<https://doi.org/10.52577/eom.2024.60.4.60>

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые сульфидные соединения класса $A^2B^3C^6_4$ (где А – Zn, Cd и В – In, Ga) активно исследуются, поскольку обладают уникальными физическими свойствами – интенсивной фотолуминесценцией [1, 2] и высокой фоточувствительностью в широком спектральном диапазоне [2, 3]; они высокоомны и устойчивы в обычных атмосферных условиях. В частности, описаны оптическое поглощение, отражение, фотоэлектрические и излучательные свойства монокристаллов $ZnIn_2S_4$ [2–4], которым в том числе присущи различные политипные модификации [5, 6]. Показано, что $ZnIn_2S_4$ в виде низкоомных тонких слоев является перспективным материалом для использования в солнечных элементах типа n- $ZnIn_2S_4$ /p-CuInSe₂ [7].

Разработка экологически чистых и возобновляемых методов получения энергии, включая производство водорода, является актуальной задачей, поскольку запасы ископаемого топлива уменьшаются, а проблемы экологии становятся все более острыми. Фотокаталитическое производство водорода с использованием полупроводниковых материалов является одним из процессов прямого преобразования солнечной

энергии. Исследования фотокаталитического производства энергии с помощью сульфидных соединений важны с точки зрения практического применения. В последнее время возрос интерес исследователей к $ZnIn_2S_4$ поскольку по своим параметрам (ширина запрещенной зоны в видимом диапазоне и химическая стабильность) это соединение является перспективным для фотокаталитического разложения воды и получения водорода [8–11]. Опубликовано несколько сообщений о способности гексагонального $ZnIn_2S_4$ разлагать ряд красителей, что может быть использовано для защиты окружающей среды [12].

Чен с сотрудниками [13] синтезировал $ZnIn_2S_4$ в виде микросфер с различной кристаллической структурой, используя простой гидротермальный метод с заменой металла-предшественника. Пленки $ZnIn_2S_4$, состоящие из наноразмерных слоев, расположенных перпендикулярно подложке, получены на подложках фторированного оксида олова (FTO) гидротермальным методом и исследованы в качестве материала электродов для солнечных элементов [14]. Описан метод получения $ZnIn_2S_4$ в виде нано- и микроструктур из растворов. Гоу и соавторы [15]

синтезировали $ZnIn_2S_4$ с различной морфологией, включая нанотрубки, наноленты, нанопровод и микросферы гидротермальным и сольвотермальными методами. Эти работы подтверждают, что разработка технологии получения $ZnIn_2S_4$ в виде пленок и структур с различной морфологией представляет интерес и важна для их возможного практического применения.

Метод получения тонких слоев соединений A_2B_6 и их твердых растворов в квазизамкнутом объеме в его различных вариантах – осаждение в замкнутом объеме (close-spaced sublimation), вакуумное осаждение в замкнутом объеме (close-spaced vacuum sublimation) или метод горячей стенки (hot wall epitaxy), исследуется давно и всесторонне. По данному вопросу опубликовано множество работ. Но по применению указанного метода для получения слоев тройных полупроводниковых соединений, в том числе $ZnIn_2S_4$, имеется только очень ограниченное число публикаций, например [4, 16]. Есть также работы, в которых сообщается о том, что этим методом впервые получены тонкие слои тройных соединений $MgGa_2S_4$ [17] и $BaIn_2S_4$ [18].

Известно, что получение полупроводниковых материалов в виде тонких пленок расширяет возможности вариации свойств, увеличивает действующую площадь устройства. При этом обычно стремятся получить пленки с воспроизводимыми параметрами, близкими к параметрам объемных кристаллов. Разработка простых и недорогих методов получения тонких полупроводниковых пленок остается актуальной проблемой. Наша задача состояла в том, чтобы детально исследовать технологию получения и оптические свойства тонких пленок $ZnIn_2S_4$ в виде одно- и трехпакетных политипов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Получение тонких пленок проводили на неориентирующих и ориентирующих подложках из таких различных материалов, как стекло, плавленый кварц, ситалл, прозрачные проводящие слои SnO_2 на стекле, пластины из меди и стали, слюда. Слои диаметром 15 мм получали методом осаждения в квазизамкнутом объеме. Устройство для получения слоев представляет собой разборный кварцевый тигель объемом $\sim 2 \text{ см}^3$ с тепловой изоляцией и отдельным подогревом в зоне испарителя и зоне подложки, который размещается внутри откачиваемого объема вакуумной установки ВУП-2К. Монокристаллы соединения были выращены при разработанных ранее условиях методом химических транспортных реакций с использованием йода в качестве переносчика. Отличие в

том, что для повышения темнового сопротивления и фоточувствительности процесс транспорта проводили при избыточном содержании серы из расчета $ZnIn_2S_{4,05}$. Эти кристаллы применяли в качестве исходного материала для загрузки испарителя. Метод получения пленок $ZnIn_2S_4$ и бинарных халькогенидов описан ранее [16, 19]. Были подобраны оптимальные температуры испарителя и подложки с расчетом получения хорошо ориентированных пленок. Для контроля состава пленок сравнивали рентгеновские дебаеграммы пленок и исходных кристаллов. Микроструктуру пленок изучали с помощью микроскопов Amplival и XJL-101.

Оптические спектры исследовали на стандартных установках, разработанных ранее [20, 21]. Спектры поглощения и возбуждения люминесценции измеряли на образцах средней толщины. Установка содержала монохроматор ДМР-4, фотоумножитель ФЭУ-28, усилитель оптического сигнала, модулятор, измерения проводили при комнатной температуре. Регистрация спектров велась автоматически.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения оптимальных условий получения тонких слоев $ZnIn_2S_4$ с параметрами, близкими к параметрам испаряемых монокристаллов, был изготовлен ряд образцов при различных температурах испарителя и подложки и разности температур между ними. Температуру испарителя варьировали в интервале 700–1100 °С, температуру подложки – в пределах 300–700 °С. Экспериментально определили минимальную температуру испарителя $T_{\text{мин}}$. При верхнем пределе температуры испарителя наблюдается заметная диссоциация вещества. Наиболее существенные изменения структуры тонких слоев $ZnIn_2S_4$ имеют место при разности температур $T_{\text{исп}} - T_{\text{подл}}$ в интервале 340–380 °С. При средних значениях $T_{\text{подл}}$ микроструктура пленок изменяется заметно, когда температура испарителя лежит в интервале $T_{\text{исп}} = (1,3 - 1,5) T_{\text{мин}}$. Сохраняя $T_{\text{подл}}$ средней, варьировали градиент температуры между подложкой и испарителем в пределах 300–500 °С. На всех указанных выше видах подложек получены однородные сплошные поликристаллические и крупноблочные слои с хорошей адгезией к подложке. Установлено, что морфология поверхности слоев (размер кристаллитов и шероховатость) сильно зависит от градиента температуры (разности температур испарителя и подложки), скорости осаждения и толщины получаемого слоя.

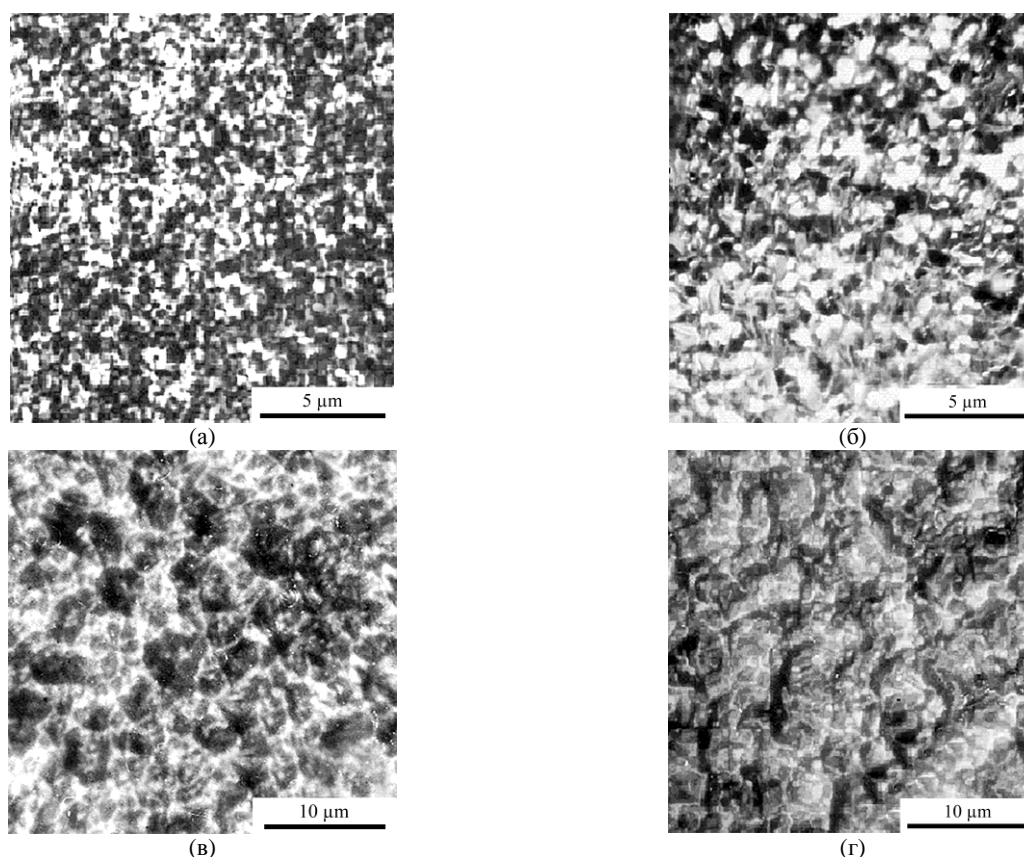


Рис. 1. Микроструктура тонких пленок ZnIn_2S_4 , полученных на подложках стекло/ SnO_2 при постоянной температуре испарителя и различных значениях температуры подложки: 300 (а), 350 (б), 400 (в), 450 °С (г).

Микрофотографии слоев ZnIn_2S_4 на чистых стеклянных подложках были приведены ранее [4]. На рис. 1 представлены микрофотографии поверхности слоев ZnIn_2S_4 на подложках стекло/ SnO_2 , полученных при $T_{\text{исп}} = 1,3T_{\text{подл}}$, по которым можно проследить изменение морфологии поверхности слоя в зависимости от $T_{\text{подл}}$. Видно, что изменение $T_{\text{подл}}$ вызывает изменение структуры слоев от поликристаллической с различным размером зерен до крупноблочной.

Рост градиента температуры $T_{\text{исп}} - T_{\text{подл}}$ в области 300–500 °С приводит к постепенному увеличению размеров кристаллитов. В интервале температуры подложки 300–400 °С получены поликристаллические слои с различным размером зерен, который увеличивается при увеличении температуры (рис. 1а,б). При дальнейшем повышении температуры подложки и толщины осаждаемого слоя наблюдается упорядочение фигур роста пленки (рис. 1в,г), мелкие кристаллиты сливаются в крупные блоки. При градиенте температуры 350–400 °С плоскость (0001) кристаллитов параллельна плоскости подложки. Эти изменения структуры приводят и к вариации физических свойств.

Закономерности получения слоев ZnIn_2S_4 на указанных выше видах неориентирующих подложек в основном очень схожи. Изменения средних размеров кристаллитов при изменении режима осаждения можно видеть на рис. 2,

где представлена зависимость размеров кристаллитов от $T_{\text{исп}}$ и от разности температур между испарителем и подложкой. Лучшие условия роста пленок наблюдались при $T_{\text{подл}} = 350\text{--}400$ °С и отношении $T/T_{\text{мин}} = 1,4$.

При оптимальных режимах, определенных при осаждении на неориентирующие подложки, получены слои тиоиндата серы на ориентирующих подложках (сколах слюды). Нами была изучена зависимость морфологии поверхности и размера характерных фигур роста от основных параметров процесса осаждения (температуры испарителя, подложки, разности температур испарителя и подложки, скорости роста). Установлено, что морфология поверхности и размеры фигур роста сильно зависят как от режима получения, так и от толщины слоя. Микрофотографии поверхности слоев ZnIn_2S_4 на слюде представлены на рис. 3. При температурах подложки менее 300–350 °С наблюдается рост поликристаллических слоев. При температурах подложки более 400 °С и небольшой разности температур между подложкой и испарителем растут крупноблочные слои с характерными шестиугольными фигурами роста, размер которых увеличивается, когда условия роста приближаются к термодинамически равновесным. На поверхности слоев толщиной менее 1 мкм образуются небольшие фигуры роста (рис. 3а). При температурах подложки около

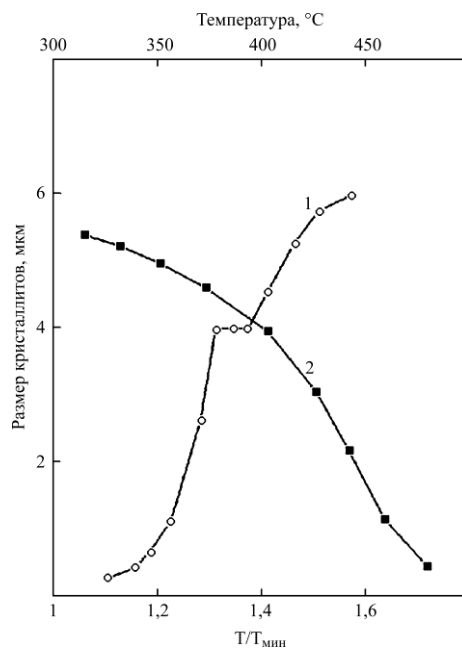


Рис. 2. Зависимость средних размеров кристаллитов в пленках ZnIn_2S_4 от температуры источника $T_{\text{исп}}$ (1) и от разности температур между подложкой и испарителем ($T_{\text{исп}} - T_{\text{подл}}$) (2).

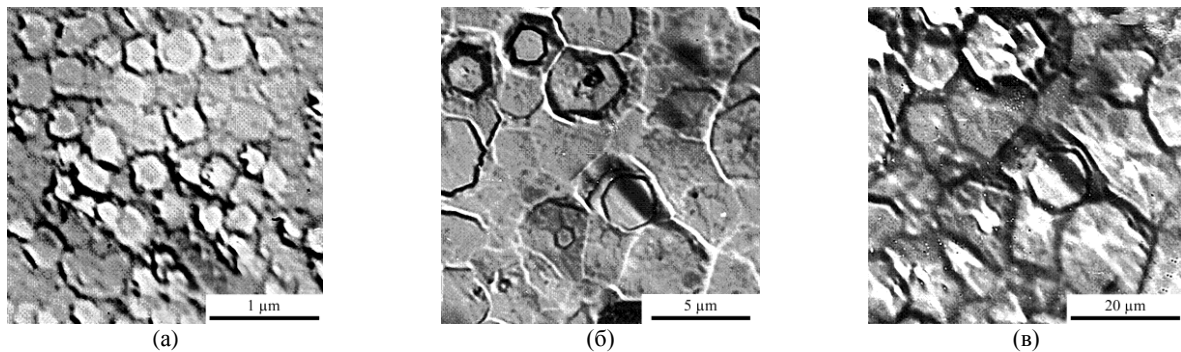


Рис. 3. Микрофотографии слоев ZnIn_2S_4 различной толщины (d) на подложках из слюды. $d = 1$ мкм, $T_{\text{подл}} = 400$ °С (а), $d = 5$ мкм, $T_{\text{подл}} = 450$ °С (б), $d = 20$ мкм, $T_{\text{подл}} = 400$ °С (в).

450 °С и выше на поверхности слоев наблюдались плоские шестиугольные фигуры роста в виде призм небольшой высоты, а также в виде углублений, что говорит о наличии реиспарения вещества с поверхности пленки (рис. 3б). Поверхность слоев толщиной более 20 мкм, как правило, состоит из крупных кристаллических блоков неправильной формы, среди которых встречаются и шестиугольные фигуры роста (рис. 3в).

На рис. 4 и 5 представлена зависимость среднего размера фигур роста слоев (d) от температуры подложки, испарителя и скорости осаждения. Отсюда следует, что при фиксированной температуре испарителя с повышением температуры подложки наблюдается монотонное увеличение размеров фигур роста (рис. 4). Зависимость размера фигур роста от скорости осаждения имеет вид кривой с максимумом, соответствующим скорости роста 1 мкм/мин (рис. 5а). С ростом температуры испарителя при фиксированной температуре подложки также происходит увеличение размеров фигур роста (рис. 5б).

Определены условия получения тонких слоев одно- и трехпакетного политипов ZnIn_2S_4 (I, III) на подложках из чистого стекла. Политип ZnIn_2S_4 (III) является более высокотемпературной фазой. Для его выращивания температура испарителя должна быть примерно на 100–150 °С выше, чем для выращивания ZnIn_2S_4 политипа (I); разность температур между источником и подложкой также должна быть выше. Для слоев одно- и трехпакетного политипов ZnIn_2S_4 (I, III) на подложках из чистого стекла измерены спектральная зависимость коэффициента поглощения и спектры возбуждения фотолуминесценции.

Ранее по измерениям коэффициента поглощения в широком диапазоне спектра ($10\text{--}10^4$ см⁻¹) на монокристаллах ZnIn_2S_4 (III) было установлено, что экспериментальные данные соответствуют экспоненциальной зависимости $\alpha(h\nu) = A \exp(h\nu / \Delta)$, где Δ – крутизна края поглощения [22]. Этой же зависимости соответствуют и экспериментальные данные, полученные для тонких пленок одно- и трехпа-

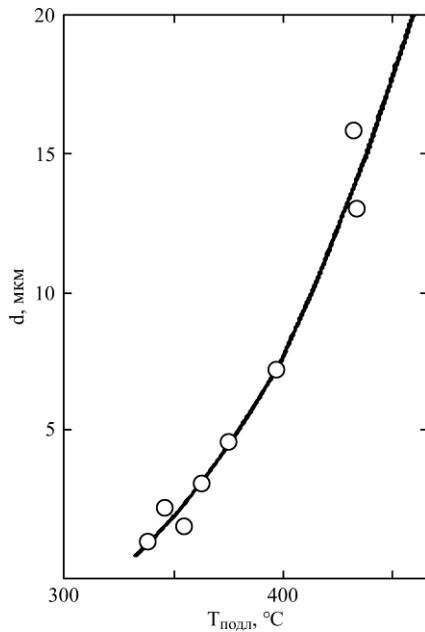


Рис. 4. Зависимость среднего размера фигур роста слоев ZnIn_2S_4 на слюде от температуры подложки.

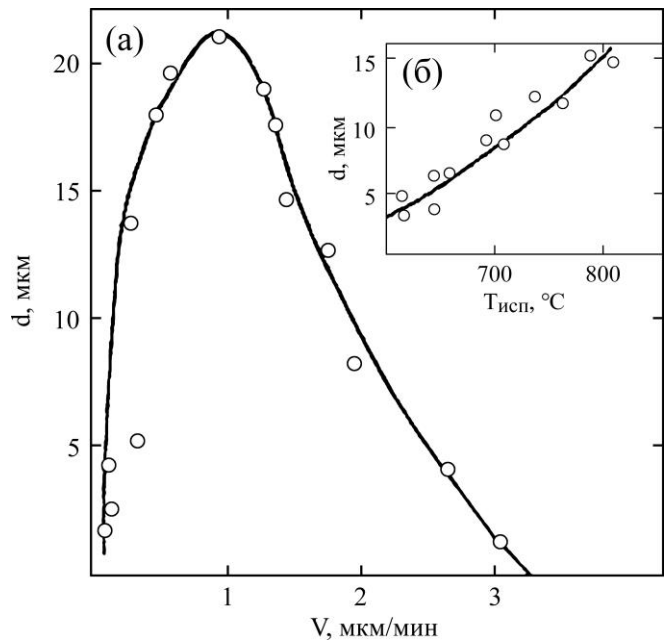


Рис. 5. Зависимость среднего размера фигур роста слоев ZnIn_2S_4 на слюде от скорости осаждения (а) и от температуры испарителя (б).

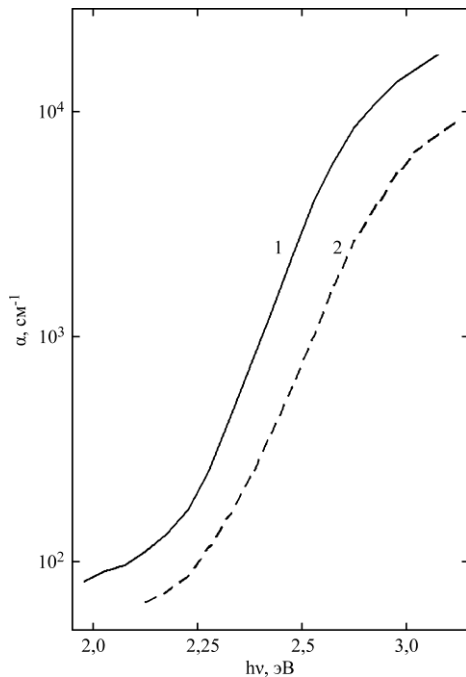


Рис. 6. Спектр краевого поглощения тонких пленок ZnIn_2S_4 политип III (1), политип I (2). $T = 300$ К.

кетной модификации (рис. 6), на участке $\alpha = 10^4 \text{ см}^{-1}$. В случае $\alpha < 10^4 \text{ см}^{-1}$ наблюдается более слабая зависимость типа $\alpha(h\nu) = [(h\nu) - E_g]^{1/2}$. Эти зависимости обусловлены прямыми разрешенными переходами с $E_g = 2,5$ и $2,6$ эВ для ZnIn_2S_4 (III и I), соответственно. Известно, что ширина запрещенной зоны ZnIn_2S_4 , полученного различными методами в виде микро- и наноструктур, лежит в пределах от 2,2 до 2,8 эВ в зависимости от фазового состава, размера частиц и их морфологии [13]. Наши результаты согласуются с опубликованными данными.

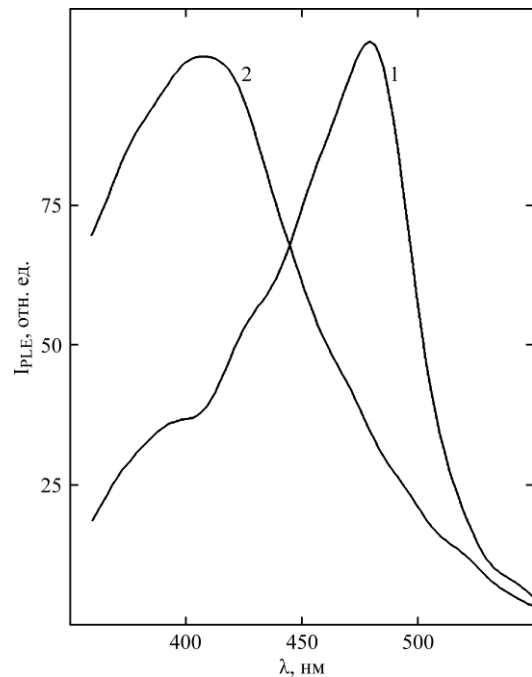


Рис. 7. Спектры возбуждения фотолуминесценции тонких пленок ZnIn_2S_4 политип III (1), политип I (2). $T = 300$ К.

Спектры фотолуминесценции измеряли при комнатной температуре. Спектры излучения трехпакетного политипа соединения обычно представляют собой колоколообразную широкую полосу с максимумом при 745 нм. Аналогичная кривая люминесценции наблюдалась и в работе [21]. На рис. 7 представлены спектры возбуждения люминесценции, которые также близки к гауссовой кривой. Для ZnIn_2S_4 (III) (рис. 7, кривая 1) имеется слабая особенность при 400 нм и интенсивный максимум в области 485 нм. В случае ZnIn_2S_4 (I) (рис. 7, кривая 2) имеется один широкий максимум при 400 нм. На наш взгляд, для обеих

политипных модификаций спектры обусловлены собственным поглощением. Максимум при 485 нм связан с внутризонной рекомбинацией. Эти данные согласовываются и с оптическим поглощением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально подобраны технологические условия и методом осаждения в квазизамкнутом объеме получены тонкие слои соединения $ZnIn_2S_4$ на неориентирующих и ориентирующих подложках из таких различных материалов, как стекло, плавный кварц, ситалл, прозрачные проводящие слои SnO_2 на стекле, пластины из меди и стали, слюда. Показано, что данный метод позволяет в широких пределах варьировать толщину и структуру слоев, размер кристаллических блоков, шероховатость и общую активную поверхность. На стеклянных подложках получены тонкие пленки одно- и трехпакетных политипных модификаций соединения $ZnIn_2S_4$ (I, III) с плоскостью кристаллитов (0001) параллельной подложке. Установлены оптимальные условия роста пленок. Изучены спектры оптического поглощения и возбуждения фотолюминесценции. Обнаружены области спектра, обусловленные прямыми разрешенными переходами и внутризонной рекомбинацией. Показано, что параметры слоев близки к параметрам монокристаллов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

- Zhitar V.F., Pavlenko, V.I., Arama, E.D. and Shemyakova, T.D., Recombination properties of $ZnIn_2S_4$ single crystals, *Proc. Int. Semicond. Conf. CAS 2008*. Sinaia, 2008, vol. 2, p. 241.
- Житарь, В.Ф., Павленко, В.И., Анизотропия фотопроводимости и люминесценции монокристаллов $ZnIn_2S_4$ и $ZnIn_2S_4:Cu$, *Неорг. мат.*, 2010, т. 6, № 4, с. 346.
- Георгобиани, А.Н., Радауцан, С.И., Тигиняну, И.М., Широкозонные полупроводники: оптические и фотоэлектрические свойства и перспективы применения, *ФТП*, 1985, т. 19, № 2, с. 193.
- Доника, Ф.Г., Житарь, В.Ф., Радауцан, С.И., Полупроводники системы $ZnS - In_2S_3$. Кишинев: Штиинца, 1980. 148 с.
- Доника, Ф.Г., Радауцан, С.И., Семилетов, С.А. и др. Кристаллическая структура двухпакетного политипа $ZnIn_2S_4$ (II), *Кристаллография*, 1971, т. 17, № 3, с. 663.
- Radautsan, S.I., Donika, F.G., Kyosse, G.A. and Mustya, G., Polytypism of ternary phases in the system Zn–In–S, *Phys. Stat. Sol.*, 1970, vol. 37, no. 2, p. K123.
- Vigil, O., Calzadilla, O., Seuret, D., Vidal, J., et al., $ZnIn_2S_4$ as a window in heterojunction solar cells, *Sol. Energ. Mater.*, 1984, vol. 10, no. 2, p. 139.
- Chong, W.K., Ng, B.J., Lee, Y.J., Tan, L.L., et al., Self-activated superhydrophilic green $ZnIn_2S_4$ realizing solar-driven overall water splitting: close-to-unity stability for a full daytime, *Nature Commun.*, 2023, vol. 14, art. ID 7676.
- Yadav, G. and Ahmaruzzaman, Md., Recent progress on synthesis and modifications of $ZnIn_2S_4$ based novel hybrid materials for potential applications, *Mater. Sci. Eng.: B*, 2023, vol. 292, art. ID 116418.
- You, K., Li, B., Li, X., Li, R., et al., Efficient photocatalytic hydrogen production over $ZnIn_2S_4$ by producing sulfur vacancies and coupling with nickel-based polyoxometalate, *Chem. Commun.*, 2023, vol. 59, p. 10972.
- Zheng, X., Song, Y., Liu, Y., Yang, Y., et al., $ZnIn_2S_4$ -based photocatalysts for photocatalytic hydrogen evolution via water splitting, *Coord. Chem. Rev.*, 2023, vol. 475, art. ID 214898.
- Zhang, X.-R., Ye, H., Liang, Y., Han, C., et al., Zinc indium sulfide-based photocatalysts for selective organic transformations, *Chem Cat Chem*, 2024, vol. 16, no. 13, art. ID e202301553.
- Chen, Y.J., Hu, S.W., Liu, W.J., Chen, X.Y., et al., Controlled syntheses of cubic and hexagonal $ZnIn_2S_4$ nanostructures with different visible-light photocatalytic performance, *Dalton Trans.*, 2011, vol. 40, no. 11, p. 2607.
- Peng, Sh., Zhu, P., Thavasi, V., Mhaisalkar, S.G., et al., Facile solution deposition of $ZnIn_2S_4$ nanosheet films on FTO substrates for photoelectric application, *Nanoscale*, 2011, vol. 3, no. 6, p. 2602.
- Gou, X., Cheng, F., Shi, Yu., Zhang, I., et al., Shape-controlled synthesis of ternary chalcogenide $ZnIn_2S_4$ and $CuIn(S,Se)_2$ nano-/microstructures via facile solution route, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2006, vol. 128, no. 22, p. 7222.
- Kobzareno, V.N., Donika, F.G. and Radautsan, S.I., Thin films of the one packet polytype of $ZnIn_2S_4$ (I), *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1978, vol. 49, p. K5.
- You, S.H., Hong, K.J., Jeong, T.S. and Youn, C.J., Structural, electric, and optical properties of $MgGa_2Se_4$ epilayers grown by hot wall epitaxy method, *J. Cryst. Growth.*, 2012, vol. 361, p. 142.
- You, S.H., Hong, K.J., Jeong, T.S. and Youn, C.J., Growth and electrical/optical characteristics of unintentional *p*-type $BaIn_2Se_4$ epilayers grown using hot wall epitaxy method, *J. Cryst. Growth.*, 2013, vol. 383, p. 140.
- Tsurkan, A.E., Shemyakova, T.D. and Medvetskii, S.P., Influence of interface on the electrical behaviour of CdSe–CdTe photovoltaic cells, *Solar Energ. Mater.*, 1988, vol. 18, p. 61.
- Иванов, А.П., *Оптика рассеивающих сред*. Минск: Наука и техника, 1969. 529 с.

21. Дамаскин, И.А., Пышкин, С.П., Кобзаренко, В.Н., Люминесценция тонких слоев тройных фаз системы ZnS – In₂S₃, *ЖПС*, 1981, vol. 34, № 5, с. 922.
22. Радауцан, С.И., Житарь, В.Ф., Райлян, В.Я., Оптическое поглощение монокристаллов ZnIn₂S₄, *ФТП*, 1975, т. 9, № 12, с. 2278.

Summary

The technological regimes of preparation were determined, and ZnIn₂S₄ thin films were prepared on various orienting and nonorienting substrates – glass, fused silica, vitroceraamics, glass covered with SnO₂ transparent

conductive layers, copper and steel plates, and mica – using the close-spaced vacuum sublimation method. The technological regimes of preparation of thin films of one- and three-packet polytype modifications of ZnIn₂S₄ (I, III) on glass substrates were found out. The films of the crystallite orientation with (0001) plane parallel to the substrate were obtained. The microstructure of the films was studied for various deposition regimes. The spectra of optical absorption and photoluminescence excitation were analyzed. It was shown that the parameters of the obtained thin films are close to those of ZnIn₂S₄ single crystals.

Keywords: ZnIn₂S₄, ternary semiconductors, thin films, close-spaced vacuum sublimation, absorption coefficient, photoluminescence