

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**ВЛИЯНИЕ ОСВЕЩЕНИЯ НА ГЕТЕРОФАЗНЫЙ ПОЛУПРОВОДНИК
ТИПА PbS-CdS**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 4091 группы
направления 22.03.01 «Материаловедения и технологии материалов»,
профиль «Нанотехнологии, диагностика и синтез современных материалов»
института физики

Байбиковой Дании Рафаэлевны

Научный руководитель,
доцент, к.ф.-м.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.В. Стецюра

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой,
д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Саратов 2023

Введение. Полупроводники группы $A^{IV}B^{VI}$ являются перспективными материалами в полупроводниковой оптоэлектронике, могут применяться для создания инжекционных лазеров и фотоприемников, которые функционируют в инфракрасном диапазоне длин волн. К таким полупроводникам относится сульфид свинца PbS, который широко используется для оптоэлектронных приложений [1], в солнечных элементах [2], в качестве селекторных датчиков ионов Pb^{2+} и фотогальванических элементов [3]. При создании композитных материалов на основе PbS с добавлением CdS могут быть получены гетероструктуры с совершенно новыми свойствами полупроводникового материала.

Для синтеза тонких пленок PbS и CdS существуют различные методы, такие как термическое испарение, электроосаждение и химическое осаждение в ванне. Последний метод характеризуется несложностью технологии, низкими требованиями к температуре и простым контролем свойств тонкой пленки в различных условиях осаждения. Метод также позволяет получать пленки разных геометрических форм. В работе исследуются гетероструктуры на основе CdS и PbS, полученные методом химического осаждения из раствора.

Целью выпускной квалификационной работы является изучение влияния освещения на фотоэлектрические характеристики таких структур.

Для реализации поставленной цели необходимо выполнить следующие задачи:

- анализ литературы, посвященной композиционным материалам CdS-PbS, сбор сведений о параметрах изучаемых образцов;
- изучение результатов энергодисперсионного анализа и полученных СЭМ-изображений поверхности образцов с разным соотношением компонентов CdS и PbS, полученных методом гидрохимического осаждения (ГХО);
- измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) образцов и кинетической зависимости тока в разных режимах фотопроводимости и при разных спектральных диапазонах излучения;
- проведение технологической сушки образцов;

- анализ полученных результатов.

В работе исследовалось шесть образцов с разным соотношением CdS и PbS, которые были получены методом гидрохимического осаждения (ГХО). Образцы были предоставлены Уральским федеральным университетом им. Ельцина. Лабораторные образцы представляют собой стеклянную подложку, с нанесенным проводящим слоем Ti или ITO с помощью магнетронного распыления, на которую нанесена пленка твердого раствора замещения $CdS_xPb_{1-x}S$ толщиной около 300 нм.

Выпускная квалификационная работа занимает 46 страницы, имеет 32 рисунка и 1 таблицу.

Обзор составлен по 28 информационным источникам.

Во введение рассматривается актуальность работы, устанавливается цель и выдвигаются задачи для достижения поставленной цели.

Выпускная квалификационная работа содержит две основные главы: аналитический обзор и экспериментальную часть.

Аналитический обзор включает анализ литературы, описывающей влияние освещения на монокристаллические и поликристаллические однофазные системы и на гетерофазные структуры.

Экспериментальная часть содержит в себе анализ результатов энергодисперсионного анализа и СЭМ-фотографий поверхности пленок и результаты измерений фотоэлектрических характеристик (вольт-амперных характеристик и кинетики изменения тока в разных режимах освещения).

Основное содержание работы

Для монокристаллов появление фотопроводимости определяется только увеличением концентрации неравновесных носителей заряда за счет фотогенерации, происходящей из-за поглощения квантов света либо атомами основного вещества, либо атомами примеси [4]. В фотопроводимость поликристаллических материалов доминирующий вклад вносит подвижность, которая увеличивается в результате снижения потенциальных барьеров на

границе зерен [5]. Для гетероструктур увеличение фотопроводимости, кроме вышесказанного, объясняет теорией модуляции барьеров на границе фаз [6].

В этом разделе также описаны основные известные из литературы параметры исследуемой гетерофазной пленки CdS-PbS и её компонентов, к которым относится кристаллическая структура каждой из фаз в отдельности, ширина запрещенной зоны фаз и твердых растворов на основе CdS и PbS и способы ее изменения, растворимость компонентов друг в друге.

Сульфид кадмия представляет собой полупроводник с шириной запрещенной зоны 2,42 эВ [7]. Пластины CdS, получаемые с помощью вакуумного испарения при высоких температурах, кристаллизуются в структуре вюрцита. При температурах от комнатной до 150 °С, имеют структуру сфалерита, которая менее фоточувствительна [8]. Сульфид свинца PbS является прямым узкозонным полупроводником. При температуре 300 К ширина его запрещенной зоны равна 0,41-0,42 эВ [9].

CdS и PbS образуют ограниченный ряд твердых растворов. растворимость PbS в CdS составляет менее 0,1 молярного процента даже при 930°С. Со стороны PbS максимальная растворимость CdS достигает 24 молярных процентов при температуре 920°С [8].

Показана актуальность изучения гетерофазного материала PbS – CdS при разном соотношении компонентов.

Энергодисперсионный анализ позволил определить химический элементный состав каждого из образцов. Количество атомов S в образцах незначительно, но превышает суммарное количество атомов Cd и Pb. Анализ соотношения атомарных процентов Cd, Pb и S а также данные [8] о том, что в результате синтеза пленок по методу гидрокимического осаждения (ГХО), происходит образование химических соединений PbS, CdS и твердых растворов на их основе, позволили рассчитать примерные соотношения компонентов CdS и PbS в мольных процентах для исследуемых образцов. Только в образце № 6 преобладает фаза CdS и в образце № 3 соотношение фаз 1:1. В остальных четырех образцах преобладает фаза PbS.

Из полученных СЭМ-изображений можно было сделать вывод, что соотношение фаз в структуре CdS-PbS влияет на морфологию поверхности. Увеличение в составе образца компонента CdS приводит к тому, что основная пленка – это твердый раствор на основе CdS. PbS очень слабо растворяется в CdS (до 0,06 %). Это приводит к вытеснению на поверхность пленки кристаллитов PbS. При преобладании в составе фазы PbS на поверхности пленки твердого раствора $Pb_xCd_{1-x}S$ наблюдаются единичные кристаллиты CdS за счет лучшей растворимости CdS в PbS (от 4 до 30 %).

Результаты измерения ВАХ для образцов с преобладанием либо CdS, либо PbS, представлены на рисунках 1 и 2. На рисунках показаны измерения от отрицательных значений напряжения к положительным и в обратном направлении (стрелочки показывают направление изменения значений напряжения на графиках).

Разные диапазоны изменения напряжения на графиках связаны с тем, что устанавливалось ограничение по току на уровне 1 мА и в зависимости от сопротивления образца это значение достигалось при разных значениях напряжения.

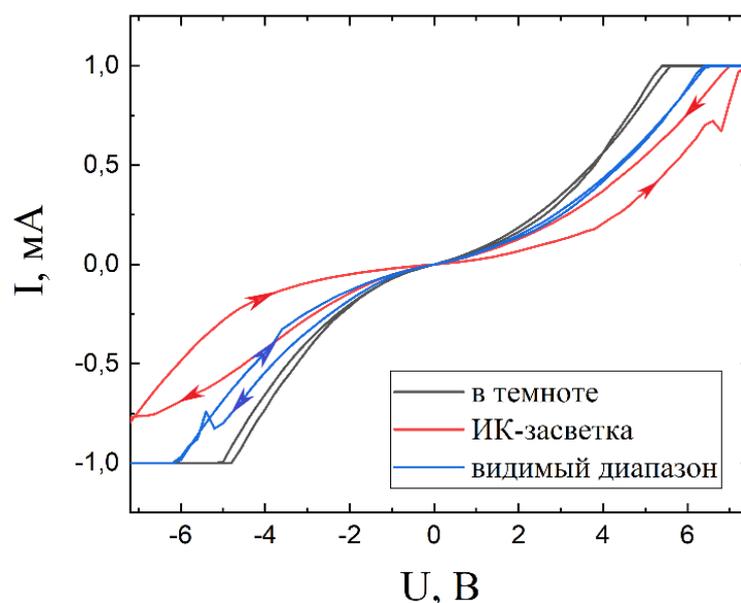


Рисунок 1 – ВАХ поперечная фотопроводимость образца CdS(14%)-PbS(86%), время измерения от -6,5 до 6,5 В 15 с

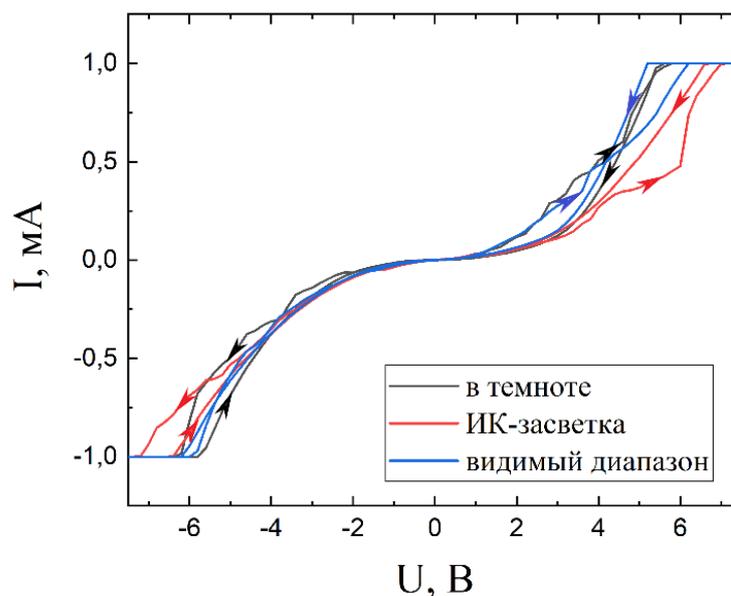


Рисунок 2 – ВАХ поперечная фотопроводимость образца CdS(67%)-PbS(33%), время измерения от -6,5 до 6,5 В 15 с

Также на графиках указано суммарное время измерения ВАХ в прямом и обратном направлении в указанном диапазоне напряжений. Как можно видеть время не превышает десятки секунд, при этом на некоторых зависимостях наблюдается гистерезис.

Образцы обладают высокой проводимостью и практически не чувствительны к видимому диапазону освещения. На ИК засветке значения фототока меньше значений темнового тока, то есть происходит ИК-гашение фотопроводимости.

Нанокристаллиты CdS, синтезированные методом ГХО, имеют большое сродство к молекулам воды при комнатной температуре. В исследовании [10] сделано предположение, что присутствие влаги негативно влияет на такие параметры устройств, как чувствительность и срок службы. Изменение влажности окружающей среды приводит к падению темнового сопротивления, что и приводит к низкой фоточувствительности образцов, но длительная сушка способна привести к восстановлению параметров [10, 11]. Для улучшения фотопроводимости все образцы прошли технологическую сушку при температуре 90-100°C в течение 1 часа. Результаты измерений ВАХ после сушки для образцов с преобладанием CdS и PbS также были изучены в работе.

Показано, что образец CdS(67%)-PbS(33%) в поперечном режиме демонстрирует увеличение проводимости под воздействием ИК и видимого излучения. На образцах с преобладанием PbS наблюдается ИК-гашение, то есть устойчивое уменьшение фототока после ИК засветки.

Наличие «ложного» гистерезиса на ряде ВАХ, возникающего за небольшой промежуток времени измерения, говорит об инертности рассматриваемых образцов, которая связана с перезарядкой уровней под действием электрического поля или освещения, которая сохраняется длительное время. То есть такие структуры имеют большое время релаксации. В процессе измерения ВАХ может происходить накопление заряда на протяженных дефектах (на границе зерен, дислокациях) или перенос заряда подвижными дефектами в решетке. Ложным считается гистерезис, поскольку не наблюдается насыщение, но это может быть из-за недостатка диапазона напряжений.

Исследования показали стабильность электрических характеристик образцов с преобладанием компоненты CdS после воздействия освещения. После засветки образцов с большим содержанием PbS значение темнового тока восстанавливается до исходного состояния в течение некоторого времени. Достаточно высокая стабильность образцов с преобладанием компоненты CdS объясняется геттерированием дефектов узкозонными преципитатами PbS.

Заключение. В ходе работы были выполнены все поставленные задачи. Были проанализированы результаты, полученные с помощью электронного микроскопа, исследованы вольт-амперные характеристики образцов и зависимость тока от времени при различных режимах освещения.

1. Установлено, что от соотношения компонентов CdS и PbS существенно зависит морфологии полученных пленок.

2. Изменение соотношения фаз влияет также на фотоэлектрические характеристики. Образцы с большим содержанием CdS демонстрируют увеличение фототока при освещении видимым диапазоном излучения и при ИК-засветке. Такие результаты соответствуют классической теории

фотопроводимости (увеличение концентрации свободных носителей заряда при освещении) и теории модуляции потенциальных барьеров (увеличение подвижности свободных носителей заряда при освещении). В таких пленках на границе фаз и кристаллитов возникают потенциальные барьеры, за счет захвата основных носителей на возникающие в этих областях поверхностные состояния. После освещения происходит нейтрализация скопившихся на границе зарядов, что приводит к снижению потенциальных барьеров.

В пленках с преобладанием PbS наблюдается ИК гашение, выраженное в уменьшении фототока по сравнению с темновым током во время и после ИК-засветки.

3. Проведение технологической сушки позволило увеличить чувствительность образцов к освещению за счет снижения темновой проводимости. Сушка была необходима, из-за высокой гидрофильности таких структур.

5. Наличие включений PbS в пленке CdS приводит к высокой стабильности фотоэлектрических свойств за счет стока заряженных дефектов в PbS при воздействии освещения из ИК и видимого диапазона. В пленках на основе решетки PbS стабилизации не наблюдается, и, во время или после ИК засветки происходит изменение темнового тока и его медленная релаксация до исходных значений.

Список использованных источников

1 Wang, Y. Room-temperature direct synthesis of semi-conductive PbS nanocrystal inks for optoelectronic applications / Y. Wang [and oth.] // Nature Communications. - 2019. - V. 10 (1). - P. 1-8.

2 Yang, Y. Improving the photovoltaic performance for PbS QD thin film solar cells through interface engineering / Y. Yang [and oth.] // Journal of Colloid and Interface Science. - 2022. - V. 627. - P. 562-568.

3 Jameel, M. H. A comparative study on characterizations and synthesis of pure lead sulfide (PbS) and Ag-doped PbS for photovoltaic applications / M. H. Jameel // Nanotechnology Reviews. - 2021. - V. 10 (1). - P. 1484-1492.

4 Роках, А. Г. Фотоэлектрические явления в полупроводниках и диэлектриках: учебное пособие / А. Г. Роках. - Саратов : Изд-во Саратовского университета, 1984. - 158 с.

5 Майорова, Т. Л. Особенности кинетики возбуждения фотопроводимости в поверхностно-барьерных структурах CdZnS / Т. Л. Майорова, В. Г. Ключев // Материалы международного научно-методического семинара / под ред. Н. Ю. Евсикова. - Воронеж : Изд-во Воронежского университета, 2022. - С. 35-43.

6 Демидов, Е. С. Барьеры в полупроводниковых структурах / Е. С. Демидов [и др.]. - Нижний Новгород : Нижегородский госуниверситет, 2016. - 29 с.

7 Чопра, К. Тонкопленочные солнечные элементы / К. Чопра, С. Дас. - М. : Мир, 1986. - 438 с.

8 Маскаева, Л. Н. Гидрохимическое осаждение тонких пленок халькогенидов металлов / Л. Н. Маскаева [и др.]. - Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017. - 284 с.

9 Садовников, С. И. Оптические свойства наноструктурированных пленок сульфида свинца с кубической структурой типа D0₃ / С. И. Садовников, Н. С. Кожевникова, А. И. Гусев // ФТП. - 2011. - Т. 45, Вып. 12. - С. 1621-1632.

10 Demir, R. Electrical Characterization of CdS Nanoparticles for Humidity Sensing Applications / R. Demir, S. Okur, M. Şeker // American Chemical Society. - 2012. - V. 51(8). - P. 3309-3313.

11 Мирошников, Б. Н. Методы управления фотоэлектрическими параметрами фоторезисторов на основе PbS для импульсных оптикоэлектронных систем : дис. ... канд. техн. наук / Б. Н. Мирошников. - Томск, 2016. - 206 с.