

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

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР
«СУЛЬФИД КАДМИЯ – АРАХИНАТ ЖЕЛЕЗА»**

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

Шурайц Анны Александровны

Научный руководитель,
старший преподаватель

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

П.Г. Харитонова

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой,
д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Введение. Сульфид кадмия (CdS) является одним из наиболее перспективных и востребованных материалов в области фотовольтаики, причем исследователями широко изучаются как классические планарные структуры различного состава [1], так и более сложные системы, притягивающие все больше внимания в последние десятилетия – покрытия на основе наночастиц или квантовых точек [2], нанострежней [3] и т.д. Если плюсом классического планарного подхода является технологическая простота получения, т.к. для этого используются классические отработанные методы, то у второго подхода, зачастую, отмечается большая энергоэффективность [4]. Одними из наиболее интересных структур для исследования в этом плане оказываются гибридные покрытия на основе неорганической матрицы и органических (или комбинированных) покрытий.

Очень часто подложки из монокристаллического сульфида кадмия используются в качестве основы для формирования различных структур, например, солнечных батарей [5], причем ряд исследователей сумели получить значительное усиление fotocувствительности образцов путем пассивации поверхности, в частности, нитроцеллюлозой [6]. Подобный подход позволил уменьшить влияние поверхностных вакансий серы, что и привело к улучшению фотоэлектрических характеристик образцов, в частности сокращению времени нарастания/спада. Стоит отметить, что практически все образцы, представляющие практическую ценность, являются гетероструктурами. По этой причине наиболее важным оказывается развитие методик получения и анализа гетероструктур, возможность контроля их свойств. Для этого существует как ряд классических методов, так и постоянно создаются новые.

Целью выпускной квалификационной работы является исследование фотоэлектрических характеристик и морфологии поверхности сульфида кадмия с покрытием арахината железа, полученного по технологии Ленгмюра-Блоджетт.

На основе поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- обзор литературы по тематике исследования;

- составление экспериментального плана исследования;
- выбор технологических режимов и условий получения железосодержащих пленок;
- получение структур «полупроводник-пленочное покрытие арахината железа» по технологии Ленгмюра-Блоджетт;
- анализ морфологии полученных структур;
- измерение и анализ вольт-амперных и люкс-амперных характеристик полученных структур;
- проведение энергодисперсионного анализа образцов.

Дипломная работа занимает 51 страниц, имеет 25 рисунков и 6 таблиц.

Обзор составлен по 46 информационным источникам.

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

Первый раздел представляет собой теоретический обзор источников, раскрывающий основные свойства используемых материалов и характеристики методов получения и исследования структур, раскрывает основные, обосновывает последующий выбор методов и материалов для практического исследования.

Во втором разделе работы приводятся данные о получении, анализе гибридных структур «сульфид кадмия – арахинат железа», делаются выводы о их основных характеристиках. В частности, подробно описывается переноса пленок арахината железа на подложки из сульфида кадмия, приводятся данные об исследовании их морфологии методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), составе (энергодисперсионный анализ), а также исследуются фотоэлектрические свойства.

Основное содержание работы

Исследования, проводимые в течение ряда лет, показали перспективность использования светопроводящих структур на основе сульфида кадмия для микро- и наноэлектроники и необходимость дальнейшего их изучения.

Актуальность переноса органического монослоя на фотополупроводниковую подложку CdS состоит в возможности получения сочетания таких свойств, как высокая фоточувствительность и радиационная стойкость сульфида кадмия [7].

Одним из методов, позволяющих формировать подобные структуры является метод Ленгмюра-Блоджетт. Данная технология позволяет контролировать свойства гетероструктуры регулируя параметры переноса пленок. К тому же, при определенных условиях данный метод позволяет достаточно тонко регулировать количество примеси в концентрациях, которые с трудом можно добавлять другими методами.

В данной работе в качестве подложки был выбран монокристаллический сульфид кадмия, на который методом Ленгмюра-Блоджетта наносились монослои арахината железа.

На основе данных из работы [8] было выбрано значение кислотности субфазы $pH=4,15$, в связи с тем, что при данной кислотности образуется дендритная структура, которая распределяется равномерно по поверхности подложки.

Для контроля значения pH субфазы использовался буфер на основе ацетата натрия в различных концентрациях, что позволило получить значение pH субфазы равное $4,2\pm 0,5$, что позволяет получить монослои с наибольшим количеством железа в составе соли (арахинат железа) и наиболее структурно однородные. Использование буферов для создания определенного pH субфазы обусловлено непосредственным его влиянием на образование соли – арахината железа.

Для получения монослоев арахиновая кислота разводилась в хлороформе до концентрации 0,001 моль/л и вводилась в объёме 50 мкл на поверхность

водного раствора FeCl_3 . Время на испарение растворителя (от закапывания до начала сжатия) составляло 3 минуты.

Для получения пленок Ленгмюра-Блоджетт была использована установка для нанесения монослоев KSV-Nima LB Through Medium KN 2002 (KSV-Nima, Finland), снабженная двумя подвижными барьерами, обеспечивающими симметричное двухстороннее сжатие с точностью позиционирования барьеров и определения площади, занимаемой монослоем, до 0,1%.

Монослой сжимали подвижным барьером со скоростью 25 мм/мин до образования плотноупакованного слоя. Перенос монослоя с поверхности субфазы на подложку осуществлялся в автоматическом режиме по методу Ленгмюра-Шеффера, что обусловлено соотношением геометрических размеров ванны и использованных образцов. Количество переносимых монослоев составляло 25. Значение коэффициента переноса составило 0,87, что говорит об удовлетворительном качестве переноса. После нанесения монослоев на подложку образцы высушивались.

До и после нанесения монослоев арахината железа, рельеф структуры исследовался методом АСМ. В ходе исследования были получены следующие результаты:

- относительное увеличение средней и средней квадратичной шероховатости после нанесения пленки арахината железа на АСМ-сканах говорит о достаточно хорошей однородности слоя арахината железа по толщине и равномерном его распределении по подложке при нанесении.

- коэффициенты асимметрии для всех АСМ-изображений близки к 0, что в целом указывает на симметричность распределений, причем в случае наличия покрытия арахината железа распределение высот более симметричное относительно средней линии, что говорит о том, что наличие покрытия позволяет получать более однородную поверхность;

После АСМ, был проведен энергодисперсионный анализ образца для того, чтобы определить процент железа в полученном покрытии на подложке

сульфида кадмия. Он проводился на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе MIRA 2 LMU, производство фирмы Tescan.

Исследование полученной структуры проводилось до и после высокотемпературного отжига на 2 участках образца при ускоряющем напряжении 15 кВ.

На основе анализа химического состава было выявлено, что на подложке закрепился арахинат железа и процентное соотношение элементов в разных участках подложки примерно одинаковое, то есть мы можем сказать, что арахинат железа равномерно распределился по поверхности сульфида кадмия до и после отжига. После отжига можно заметить, что количество железа уменьшилось, это говорит о том, что железо продиффундировало в объем подложки. Увеличение кислорода говорит о том, что поверхность окислилась на воздухе, а высокая температура увеличила скорость процесса окисления.

Следующим этапам проводился анализ фотоэлектрических характеристик структуры «сульфид кадмия – пленочное покрытие арахината железа». Снимались вольт-амперные и люкс-амперные характеристики образцов «чистого» CdS и CdS с покрытием арахината железа до и после высокотемпературного отжига.

Измерения проводились на зондовой станции PM-5 CascadeMicrotech при помощи анализатора Agilent B1500A. Для освещения использовалась галогенной лампы Motic MLK-150C, с регулируемым уровнем мощности.

На рисунке 1 представлены результаты измерений ВАХ для «чистого» CdS и для CdS, модифицированного арахинатом железа (ArchFe), при поперечном режиме фотопроводимости в логарифмическом масштабе.

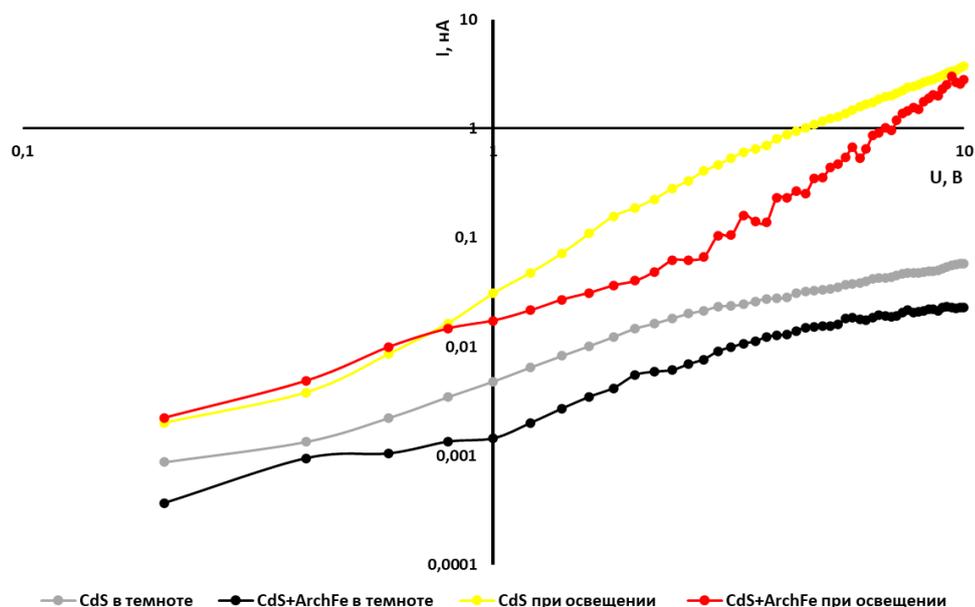


Рисунок 1 – Сравнение вольт-амперных характеристик, построенных в логарифмическом масштабе, для образцов «чистого» CdS и CdS с покрытием арахината железа, измеренных в темноте и при освещении, в поперечном режиме

Как видно из рисунка 1 характер изменения тока при освещении и в темноте не меняется для образцов «чистого» CdS и CdS с покрытием арахината железа. Наличие покрытия арахината железа незначительно уменьшает ток как в темноте, так и при освещении в сравнении с образцом «чистого» CdS. Темновое сопротивление образца сульфида кадмия, модифицированного арахинатом железа, увеличилось в 2,5 раза, а световое сопротивление – в 1,3 раза. При этом сопротивление «чистого» CdS на свету уменьшилось более чем на 2 порядка (более чем в 100 раз). Это означает, что наноразмерная пленка арахината железа достаточно высокоомная, и ток течет не по поверхности образца по органической пленке, структурированной железом, а по приповерхностному слою CdS, преодолевая при этом сопротивление пленки арахината железа по её наноразмерной толщине. Сопротивление сульфида кадмия при приложении освещения меняется, а сопротивление арахината железа не меняется, поэтому суммарное сопротивление образца CdS с покрытием арахината железа меняется слабее.

После часового отжига образца при температуре 550°C повторно проводилось измерение вольт-амперных характеристик при одних и тех же условиях. На рисунке 2 представлены ВАХ образцов CdS/ArchFe в темноте и при освещении до и после отжига в логарифмическом масштабе.

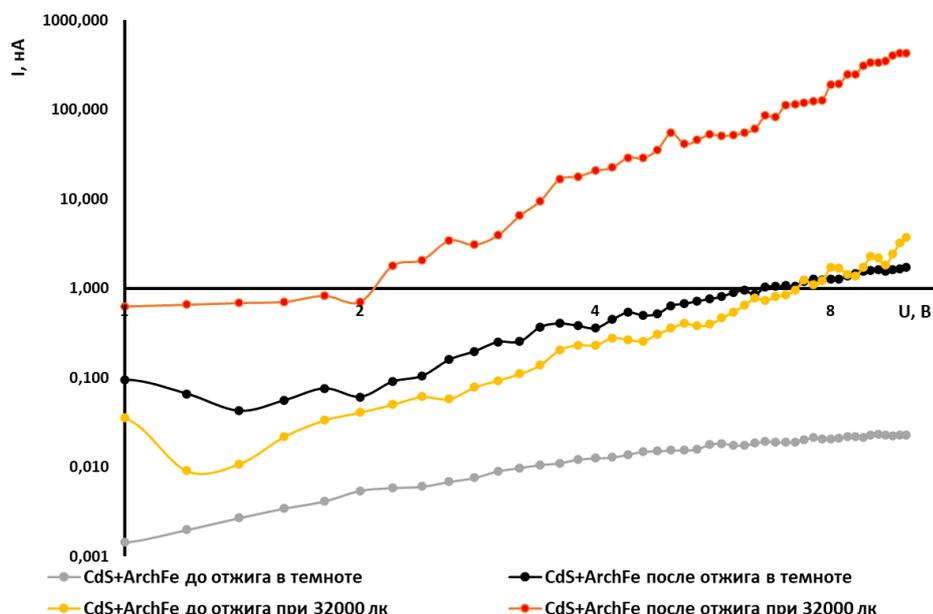


Рисунок 2 – Вольт-амперные характеристики сульфида кадмия, модифицированного арахином железа до и после отжига, измеренные в темноте и при освещении в логарифмическом масштабе

Из рисунка 2 видно, значение тока после проведения высокотемпературного отжига увеличилось. Это можно объяснить тем, что органическая часть матрицы (арахиновая кислота, температура испарения которой не превышает 550°C), которая являлась диэлектриком, испарилась, и после отжига поверхность образца представляет полупроводниковую пластину с остатками ещё не продифундирующих атомов железа. Причем после высокотемпературного отжига значение тока при включении освещения увеличилось более чем на два порядка, по сравнению с темновым током.

Также были проведены измерения зависимости тока от освещенности в поперечном режиме фототока при постоянном напряжении –10В и +10В. На рисунке 3 представлены результаты измерений ЛАХ для «чистого» CdS при поперечном режиме фототока до отжига.

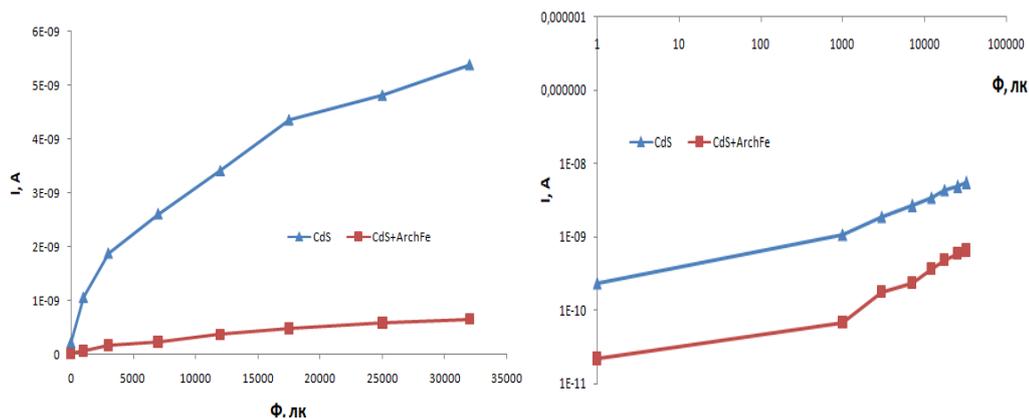


Рисунок 3 – Люкс-амперные характеристики образцов «чистого» CdS и CdS с покрытием арахината железа, снятые при поперечном режиме фототока до отжига, построенные в обычном(а) и логарифмическом масштабе (б)

Покрытие арахината железа не является фоточувствительным не в видимом не в ИК-диапазоне, поэтому фототок для образцов CdS железосодержащим покрытием уменьшается. Рассчитав интегральную фоточувствительность для образцов CdS, которая составила $1,2 \times 10^{-7}$ мкА/лк, и CdS с покрытием арахината железа, которая составила $1,6 \times 10^{-8}$ мкА/лк, можно сделать вывод, что фоточувствительность сульфида кадмия при модификации его поверхности арахинатом железа практически сохраняется.

После отжига проводилось снятие изменений тока при включении освещения интенсивностью 32000 лк на 10 минут с периодическим выключением света на 5 минут при постоянном напряжении -10В. Полученная характеристика представлена на рисунке 4.

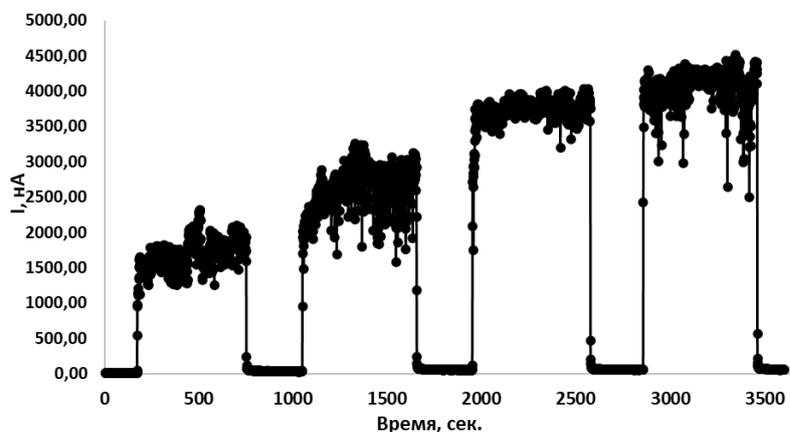


Рисунок 4 – Зависимость тока от времени с периодическим включением/выключением света при постоянном напряжении -10В

Из рисунка 4 можно заметить, что ток постепенно увеличивается при включении освещения, т.е. за 5 минут при выключении света образец не успевает прорелаксировать, в связи с чем происходит накопление заряда. В данном случае наблюдается «отрицательная» фотоутомляемость, так как коэффициент фотоутомляемости получается больше единицы, которые представляет собой отношение фототока после длительной засветки к фототоку после длительной выдержки в темноте.

Заключение.

В ходе выполнения практики были получены следующие результаты:

– На основании измерения и анализа изотерм сжатия монослоев арахиновой кислоты на поверхности водной субфазы, с добавлением в водную субфазу буферного раствора и затем FeCl_3 , было получено, что значение относительной площади, приходящейся на одну молекулу в плотноупакованной фазе составляет $22,1 \text{ \AA}^2$ для арахиновой кислоты, при добавлении буфера она увеличилась до $23,7 \text{ \AA}^2$, а в случае добавления и буфера, и железосодержащей соли произошли более существенные изменения, и площадь увеличилась до $31,6 \text{ \AA}^2$. Подобные значительные изменения свидетельствуют о том, что значительная часть молекул монослоя арахиновой кислоты прореагировала с ионами железа с образованием арахината железа.

– Значение коэффициента переноса составило 0,87, что говорит об удовлетворительном качестве переноса монослоя на твердую подложку.

– Относительное увеличение после нанесения пленки арахината железа составило на АСМ-сканах $50 \times 50 \text{ мкм}$ для средней шероховатости 13% и для средней квадратичной шероховатости 11%, что говорит о достаточно хорошей однородности слоя арахината железа по толщине и равномерном его распределении по подложке при нанесении. На АСМ-изображениях меньшей площади $10 \times 10 \text{ мкм}$ указанные параметры выросли более чем на 90%, что объясняется выделением и большим увеличением наиболее крупных неоднородностей;

– Коэффициенты асимметрии для всех АСМ-изображений образцов CdS и CdS+ArchFe близки к 0, что в целом указывает на симметричность распределений, причем для образцов CdS с покрытием арахината железа распределение высот более симметричное относительно средней линии, что говорит о большем приближении к нормальному распределению;

– Коэффициент эксцесса для всех исследуемых образцов положителен, потому что пик имеет более острую и более высокую вершину. Для образцов CdS с покрытием арахината железа пик более сглаживается (коэффициент эксцесса уменьшается).

– Наличие покрытия арахината железа незначительно уменьшает ток как в темноте, так и при освещении в сравнении с образцом «чистого» CdS. Темновое сопротивление образца сульфида кадмия, модифицированного арахинатом железа, увеличилось в 2,5 раза, а световое сопротивление - в 1,3 раза. Сопротивление сульфида кадмия при приложении освещения меняется, а сопротивление арахината железа не меняется, поэтому суммарное сопротивление образца CdS с покрытием арахината железа меняется слабее.

– Интегральная фоточувствительность для образцов CdS с покрытием арахината железа уменьшилась почти в 10 раз, это означает, что фоточувствительный CdS частично шунтирован не фоточувствительным слоем арахината железа.

– При высокотемпературном отжиге органическая часть матрицы (арахиновая кислота), которая являлась диэлектриком, испарилась. После отжига поверхность образца представляет полупроводниковую пластину с остатками ещё не продиффундирующих атомов железа. Это объясняет увеличение значения тока после отжига.

Список использованных источников

1 Singh, V. P. Thin-Film Solar Cells Based on Nanostructured CdS, CIS, CdTe and Cu₂S / V. P. Singh, R.S. Singh, E. Karen Sampson // Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion, Elsevier. – 2006. – № 6. – P. 167-190.

2 Hao, E. Synthesis and Optical Properties of CdSe and CdSe/CdS Nanoparticles / E. Hao, H. Sun, Zh. Zhou, J. Liu, B. Yang, J. Shen // Chemistry of Materials. – 1999. – № 11 (11). – P. 3096-3102.

3 Li, L. Hierarchical CdS Nanowires Based Rigid and Flexible Photodetectors with Ultrahigh Sensitivity / L. Li, Zh. Lou, G. Shen // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2015. – № 7 (42). – P. 23507-23514.

4 Yong, K. Novel CdS Hole-Blocking Layer for Photostable Perovskite Solar Cells Insung Hwang and / K. Yong // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2016. – № 8 (6). – P. 4226-4232.

5 Yong, H. Novel CdS Hole-Blocking Layer for Photostable Perovskite Solar Cells Insung / H. Yong and K. Yong // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2016. – № 8 (6). – P. 4226-4232.

6 Halge, D. I. Enhancement in Visible Light Photoresponse of CdS Thin Films by Nitrocellulose Surface Passivation / D. I. Halge, V. N. Narwade, P. M. Khanzode, J. W. Dadge, I. Banerjee, K. A. Bogle // ACS Applied Electronic Materials. – 2020. – № 2 (7). – P. 2151-2154.

7 Климова, С. А. Исследование электростатических свойств поверхности CdS, модифицированной органической пленкой / С. А. Климова, С. В. Стецюра, А. А. Сердобинцев, С. Б. Вениг // Труды XII международной конф. «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы». – Ульяновск : УлГУ. – 2010. – С. 33-35.

8 Харитонов, П. Г. Прогнозирование деградационной стойкости гетерофазного полупроводника CdS с наноразмерными включениями FeS / П. Г. Харитонов, С. В. Стецюра, Е. Г. Глуховской // Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине - 2022 : сборник статей Всероссийской школы-семинара, Саратов, 22-24 ноября 2022 года. – Саратов : Издательство "Саратовский источник", 2022. – С. 79-82.