

Формирование наноразмерных и субмикронных стоков радиационных дефектов на поверхности фотопроводника

С. В. Стецюра, И. В. Маляр, П. Г. Харитонова

Исследованы изменения радиационной стойкости пленки CdS при модификации её поверхности свинецсодержащими нанокластерами (СНК), полученными путем формирования золь-СНК на щелочной субфазе и перенесенными на подложку CdS без использования технологии Ленгмюра–Шеффера. Проведено сравнение эффективности данного метода с ранее разработанными. Показано, что оптимальным являются количество, размер и состав кластеров, полученных при выдержке пленки, состоящей из СНК, на поверхности золь в течение одного часа. Такое покрытие обеспечивает радиационную стойкость пленочного образца CdS при облучении электронами допороговых энергий. При этом достигаемая на этих образцах кратность изменения тока при освещении выше, чем на образцах с покрытием из арахиата свинца. Это объясняется модификацией поверхности CdS и созданием на ней локальных возмущений электрического потенциала в местах расположения СНК, способствующих стоку и закреплению образованных электронным облучением заряженных точечных дефектов в области СНК.

Ключевые слова: сульфид кадмия, фотопроводник, радиационная стойкость, свинецсодержащие наночастицы, гетерогенные системы.

Введение

Создание структур для высокоэффективных солнечных элементов предполагает во многих случаях использование слоев CdS как в качестве буферных слоев наноразмерных толщин [1], так и основных (микронных) слоев [2]. Для этих применений и для полупроводниковой электроники в целом актуальной проблемой остается повышение деградационной и, в частности, радиационной стойкости пленок типа CdS [3, 4].

Как известно из литературных данных [5, 6], электронное и γ -излучения приводят к существенной деградации характеристик фотопреобразователей на основе CdS уже при наборе дозы 10^5 – 10^8 рад в зависимости от мощности и вида облучения. В полупроводниковой технологии для повышения деградационной стойкости широко исполь-

зуется геттерирование для удаления точечных дефектов из электрически активной области прибора. Хорошо зарекомендовал себя в качестве геттера в полупроводниках типа CdS(Se) свинец [7] либо сульфид свинца [8].

Ранее нами было показано [9–11], что радиационная стойкость повышается у фоторезисторов, у которых геттеры созданы не по всему фотоактивному объему, а только в приповерхностном (толщиной около 100 нм) обогащенном свинцом слое. Это достигалось нанесением многослойного покрытия из арахиата свинца на поликристаллическую подложку CdS по технологии Ленгмюра–Блуджетт (ЛБ) [12] с последующим отжигом на воздухе, после которого и получался гетерофазный материал CdS-PbS с повышенной радиационной стойкостью. В работах [9, 13] была продемонстрирована зависимость радиационной стойкости гетерофазного полупроводника CdS-PbS, полученного при использовании различных технологий, от режимов отжига. Было показано [13], что термический отжиг приводит к испарению арахиновой кислоты с поверхности CdS и диффузии Pb вглубь образца с образованием свинецсодержащих включений, но при этом оксиды свинца и кадмия, которые образуются в основном в процессе отжига структуры «подложка CdS – пленка арахиата свинца», несколько снижают радиационную стойкость и фоточувствительность CdS. Поэтому был

Стецюра Светлана Викторовна, доцент, к.ф.-м.н.
Маляр Иван Владиславович, доцент, к.т.н.
Харитонова Полина Геннадьевна, ассистент, аспирант.
Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского.
Россия, 410012, Саратов, ул. Астраханская, 83.
Тел. +7(8452) 26-22-22.
E-mail: haritonovapg@gmail.com

Статья поступила в редакцию 6 апреля 2018 г.

разработан новый способ повышения радиационной стойкости фотопреобразователя, при котором наноразмерный слой, полученный по технологии Ленгмюра-Шеффера (ЛШ) [14, 15], содержащий свинецсодержащие нанокластеры (СНК), переносится на поверхность полупроводниковой подложки без последующего отжига. Органическая матрица в этом случае служила для упорядочивания и переноса СНК на фотопроводник, но далее не несла никакой функциональной нагрузки.

Целью данной работы является исследование изменения радиационной стойкости пленки CdS при модификации её поверхности СНК, полученными путем формирования золя с СНК в щелочной среде и перенесенными на подложку из CdS без использования технологий Ленгмюра-Блоджетт или Ленгмюра-Шеффера, а также сравнение эффективности метода с ранее разработанными.

Постановка задачи базируется на том факте, что сдвиг pH раствора в щелочную сторону может существенно изменять растворимость многих неорганических солей [16]. Изменение степени растворимости, в свою очередь, может приводить к коагуляции металлосодержащих молекул субфазы и образованию взвеси наноразмерных частиц (золя или коллоида), пригодного для модификации гидроробной подложки при её погружении в раствор.

Материалы и методы получения образцов

В наших экспериментах в качестве источника ионов свинца была использована соль $Pb(NO_3)_2$, взятая в концентрации $c = 10^{-3}$ моль/л, поскольку она имеет хорошую растворимость в воде и диссоциирует на нитрат-анионы и катионы свинца. В щелочной среде при повышении pH раствора растворимость $Pb(NO_3)_2$ уменьшается, и могут образовываться гидроксонитраты переменного состава $Pb(OH)_x(NO_3)_y$, а при $pH = 8$ и более наблюдается высокая дисперсность среды, вызванная коагуляцией металлосодержащих частиц, которая приводит к неустойчивому состоянию водной субфазы.

Для создания контрольного образца по технологии ЛШ было использовано поверхностно-активное вещество (ПАВ) из класса жирных кислот – арахидиновая кислота (Arh). Связываясь с молекулами Arh, Pb может образовывать различные типы солей (но) жирной кислоты в зависимости от pH рабочего раствора. Присутствие Pb^+ в водной субфазе способствует формированию твердокристаллического состояния монослоя на основе Arh на поверхности водной субфазы, минуя жидко-расширенное состояние [17]. Другими словами, Pb^+ оказывают дополни-

тельное влияние на плотность упаковки монослоя. Формирование монослоев на поверхности водной субфазы проводилось в ленгмюровской ванне KSV-Nima LBThrough Medium KN 1003 при постоянной температуре 20 °С. Концентрация $Pb(NO_3)_2$ в растворе также составляла $c = 10^{-3}$ моль/л, объем аликвоты Arh составлял 50 мкл.

Показатель pH субфазы в этих экспериментах поддерживался постоянным на уровне 8,6, поскольку наши предыдущие исследования [12, 14, 15] показали, что в диапазоне pH 7,8–10,2 и указанных концентрациях соли в растворе образуется несплошная пленка арахидиновой свинца, состоящая из кластеров различного размера с высоким содержанием атомов металла. В более кислой среде металлосодержащие кластеры практически не образуются и металлизация получаемой пленки очень низкая и недостаточная для изменения функциональных характеристик полупроводника. В щелочной среде (pH более 10) регистрировались только крупные конгломераты, и наблюдалось сильное нарушение сплошности монослоя уже на поверхности водной субфазы, что связано с существенным уменьшением растворимости нитрата свинца в воде при повышении pH . В дальнейшем пленки, полученные по технологии ЛШ на свинецсодержащей водной субфазе, будем (для краткости) обозначать ArhPb. Требуемое значение pH в проведенных экспериментах достигалось добавлением в водную субфазу щелочи NaOH, что приводило к образованию практически нерастворимого в воде $Pb(OH)_2$ и соли $NaNO_3$, которая в воде диссоциировала на ионы Na^+ и NO_3^- .

Все получаемые свинецсодержащие покрытия на поверхности водной субфазы переносились на поверхность поликристаллической пленки CdS толщиной 1 мкм, нанесенной методом термического испарения в вакууме на стеклянную подложку. Было получено 4 партии по 4 образца в каждой, отличающиеся между собой технологией получения свинецсодержащего покрытия. В первой из 4-х партий покрытие было получено по технологии ЛШ [15]. Остальные три партии образцов были получены без сжатия барьеров и добавления ПАВ на поверхность субфазы. Пленочные покрытия в этих партиях образцов отличаются временем выдержки τ до переноса на поверхность CdS пленки, образующейся на поверхности щелочной субфазы: 0,5 часа после образования раствора, 1 час и 24 часа. Следует отметить, что выдержка пленки ArhPb до переноса на твердую подложку составляла 0,5 часа для стабилизации её параметров.

Во всех экспериментах визуально регистрировалось образование на поверхности водного раствора пленки, имеющей металлический блеск.

«Всплывание» коллоидных свинецсодержащих частиц без присутствия ПАВ на поверхности возможно благодаря процессу гидратации, поскольку при $pH = 8,6$ образуются нитратокомплексы и гидроксонитраты, являющиеся гидрофильными в отличие от Pb^{2+} . Коагуляция коллоидных частиц в крупные кластеры возможна при высоких значениях pH благодаря наличию в растворе противоионов Na^{+} . Образующаяся на поверхности золя металлизированная пленка переносилась на поверхность подложки аналогично методу Шеффера, то есть подложка горизонтально опускалась в раствор, касалась пленки на его поверхности, скользила по ней и затем поднималась также в горизонтальном положении.

Анализ морфологии и химического состава покрытий

Химический состав полученных покрытий на CdS исследовался с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) MIRA // LMU (Tescan, Чехия) с приставкой X-Stream для энергодисперсионного анализа (ЭДА) и программным

обеспечением INCA Energy от Oxford Instruments. Сканирование образцов проводилось в режиме регистрации отраженных электронов. При этом в нескольких точках каждого скана, соответствующих кластерам на поверхности, снимались энергодисперсионные спектры (ЭДС) в широком диапазоне энергий, охватывающем все возможные химические элементы, которые могли находиться в пленке.

На рис. 1 показаны сканы СЭМ для пленочных покрытий, полученных указанными выше способами.

Из представленных данных следует, что сразу после образования раствора (рис. 1, б) сплошной слой не образуется, но регистрируются отдельные кластеры микронного размера. С течением времени структура слоя, перенесенного с поверхности субфазы на подложку, проявляется всё в большей степени (рис. 1, в), причем через 24 часа неоднородность покрытия по высоте значительная (рис. 1, г) и связана с образованием конгломератов. Морфология пленки AgH_2Pb (рис. 1, а) наиболее близка к рельефу поверхности, наблюдаемому на рис. 1, г.

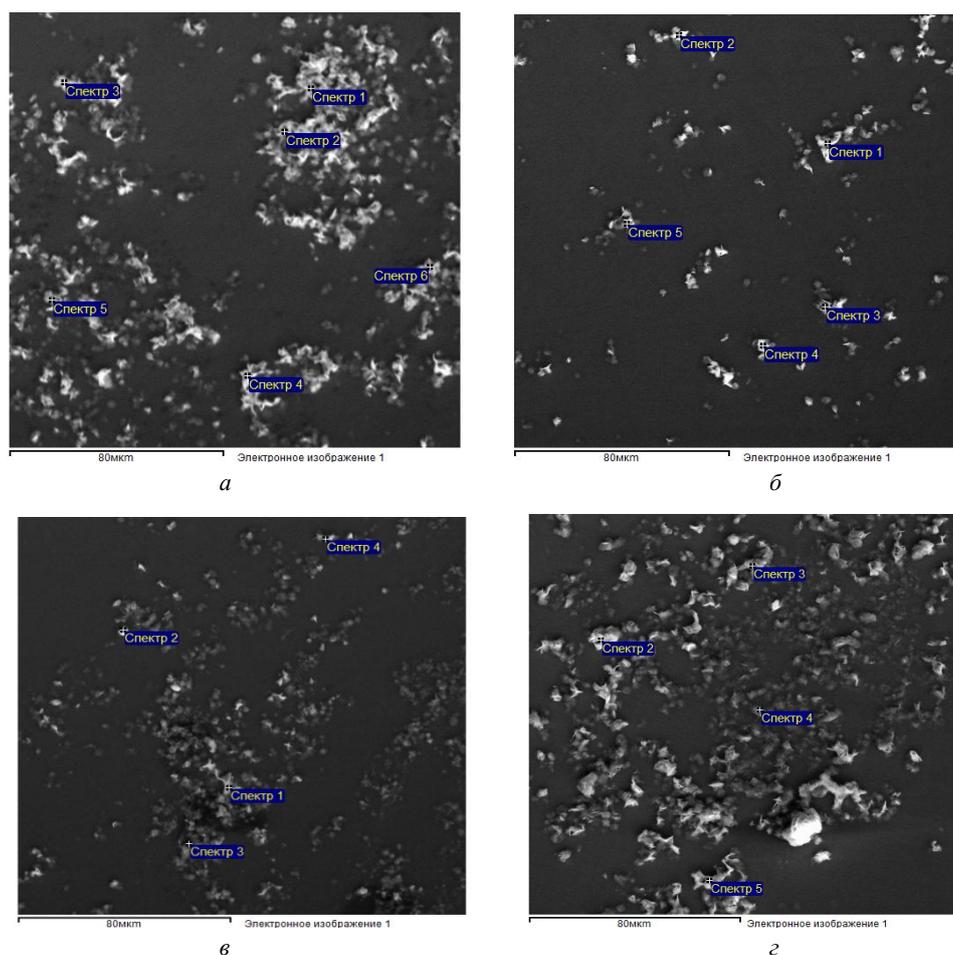


Рис. 1. СЭМ-изображения пленочных покрытий на основе AgH_2Pb , полученных методом ЛШ на субфазе с нитратом свинца (а); свинецсодержащих покрытий, нанесённых с поверхности золя без использования технологии ЛШ и органической матрицы через различные промежутки времени после получения раствора: 0,5 часа (б); 1 час (в); 24 часа (г).

Для анализа химического состава образующихся кластеров было проведено усреднение значений процентного содержания химических элементов, полученных с помощью ЭДА по 4-м спектрам на каждом скане, снятых в местах расположения скоплений (см. рис. 1). Анализировались изменения процентного содержания по свинцу Pb, кислороду O, углероду C, натрию Na и азоту N, поскольку именно эти химические элементы в результате протекания различных реакций определяют химический состав покрытий. Получено, что при выдержке пленки на поверхности золя от 0,5 до 1 часа значительной динамики по содержанию Pb, N, Na и O не наблюдается. В течение суток значительно увеличивается содержание O (в 2 раза), N (в 4 раза), что говорит о повышенном образовании гидроксонитратов $Pb(OH)_x(NO_3)_y$ за время хранения раствора. Процент атомов Na в пленке возрастает более чем в 10 раз, что свидетельствует об активном замещении Pb более химически активным Na. Процентное содержание ионов Pb в пленке, полученной из раствора, хранящегося более суток, уменьшается почти в 2 раза по сравнению с только что приготовленным раствором и в 3 раза по сравнению с раствором, выдержанным в течение одного часа.

Сравнение химических составов пленок, полученных с поверхности золя, и пленок ArhPb показал, что количество Pb в пленке, соответствующей скану на рис. 1, в, превышает его содержание в пленке ArhPb (рис. 1, а) – 16,1 % и 12,4 % соответственно. Количество атомов кислорода в указанных пленках практически совпадало (около 24 %), но при этом, благодаря отсутствию органической составляющей при получении покрытий, представленных на рис. 1, б – 1, з, углерод, составляющий основу ArhPb, регистрировался в

пленках 1, б – 1, з в следовых количествах. Таким образом, для получения пленки максимально структурированной свинецсодержащими нано- и субмикронными кластерами необязательно использовать метод Ленгмюра–Шеффера и органическую матрицу для переноса СНК с поверхности раствора на полупроводниковую подложку. Оптимальным являются количество, размер и состав кластеров, полученных при выдержке пленки на поверхности золя 1 час.

Анализ радиационной стойкости

По данным [18], заметная деградация CdS наблюдается при наборе дозы 10^8 рад, но эти данные соответствовали энергии первичных электронов 20–30 кэВ. В представленных в данной работе экспериментах при использовании электронов с энергией 5 кэВ приблизительно такие же изменения радиационной деградации для CdS без покрытия наблюдались при наборе дозы 10^{10} рад. Поэтому в ходе работы была исследована фоточувствительность полученных образцов до и после воздействия облучения электронами (энергия 5 кэВ, поглощенная доза 10^{10} рад), проникающего в CdS на глубину порядка 250 нм. Сравнение изменений, вызванных электронным облучением, проводилось с пленкой CdS без свинецсодержащего покрытия. Фототок через образцы регистрировался при постоянном напряжении и освещенности, а также в темноте. В таблице представлены отношения k_1 и k_2 фототоков, измеренных при освещенности 880 лк, к темновым токам до и после электронного облучения соответственно. Относительные изменения фотократности $\delta k = (k_2 k_1) / k_1$ показывают эффективность различных покрытий для увеличения радиационной стойкости.

Таблица

Относительные изменения фотократности до и после электронного облучения

№ п/п	Образец	Время выдержки τ , часы	k_1	k_2	Относительное изменение δk , %
1	CdS без покрытия	–	5000	450	91
2	CdS+ArhPb	0,5	3892	3500	10
3	CdS+ кластеры $Pb(NO_3)_2$	0,5	4330	2860	34
4	CdS+ кластеры $Pb(NO_3)_2$	1,0	4160	3700	11
5	CdS+ кластеры $Pb(NO_3)_2$	24,0	4030	3560	11,6

Из таблицы следует, что существенно уменьшается значение фотократности после электронного облучения для «чистой» поверхности CdS (на 91 %), что происходит в основном за счет увеличения темнового тока. Монослой ArhPb, нанесенный на образец CdS толщиной до 1 мкм, су-

щественно увеличивает его радиационную стойкость, как это и было показано ранее в [14]. СНК, перенесенные с поверхности раствора без использования технологии ЛШ, могут обеспечить такую же радиационную стойкость, но при этом достигаемая на этих образцах кратность изменения тока

при освещении выше на 7–8 %, чем на образцах с покрытием из ArhPb. Это объясняется отсутствием сплошной органической матрицы, частично рассеивающей падающий световой поток.

Заключение

В работе исследованы изменения радиационной стойкости пленки CdS при модификации её поверхности свинецсодержащими нанокластерами (СНК), полученными путем формирования золя с СНК на щелочной субфазе и перенесенными на подложку CdS без использования технологии Ленгмюра–Шеффера. Экспериментально установлена возможность образования свинецсодержащей пленки на поверхности щелочной субфазы не только при наличии ПАВ, но и без него. «Всплывание» коллоидных свинецсодержащих частиц становится возможным благодаря процессу гидратации, поскольку при $pH = 8,6$ образуются нитратокомплексы $[Pb(NO_3)_3]^-$ и гидроксонитраты $Pb(OH)_x(NO_3)_y$, являющиеся гидрофильными в отличие от ионов Pb. Установлено, что добавление ПАВ в большей степени влияет не на химический состав пленки, а на ее структуру (степень упорядоченности и образование монослоя), причем процентное содержание свинца в покрытии, полученного с поверхности геля после одного часа выдержки, почти на 4 % больше, чем в покрытии из ArhPb, полученного по технологии Ленгмюра–Шеффера.

Экспериментальные исследования темновых токов и фототоков в пленках CdS без каких-либо покрытий и с монослоями ArhPb или СНК на поверхности показали, что нанесение свинецсодержащего монослоя на основе ArhPb, приводит к увеличению радиационной стойкости CdS по сравнению с образцом без покрытия в 9 раз, а покрытие из отдельных СНК увеличивает стойкость к электронному облучению до 8 раз. Но при этом кратность изменения тока при освещении CdS с покрытием из СНК выше на 7–8 %, чем на образцах с покрытием из ArhPb. Полученные результаты объясняются созданием на поверхности CdS локальных возмущений электрического потенциала в местах расположения СНК, способствующих стоку и закреплению образованных электронным облучением заряженных точечных дефектов в области СНК.

Таким образом, показано, что на щелочной субфазе возможно формирование приемлемого

качества (состава и морфологии) наноразмерного свинецсодержащего покрытия без применения технологии Ленгмюра–Шеффера, пригодного для значительного увеличения устойчивости фотоэлектрических характеристик CdS к облучению электронами допороговых энергий.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (грант № 16-08-00524_a).

ЛИТЕРАТУРА

1. Contreras M. A., Ramanathan K., Abushama J., Hasoon F., Young D. L., Egaas B., Noufi R. // Prog. Photovoltaics: Res. Appl. 2005. Vol. 13. No. 3. P. 209.
2. Tomakin M., Altunbas M., Bacaksiz E., Celik S. // Thin Solid Films. 2012. Vol. 520. No. 7. P. 2532.
3. Мирончук Г.Л., Давидюк Г.Е., Божко В.В., Кажукаускас В. // ФТП. 2010. Т. 44. № 5. С. 694.
4. Батырев А. С., Новиков Б. В., Чередниченко А. Е. // Физика твердого тела. 1992. Т. 34. № 6. С. 1770.
5. Дмитрук Н. Л., Борковская О. Ю., Конакова Р. В., Мамонтова И. Б., Мамыкин С. В., Войцеховский Д. И. // ЖТФ. 2002. Т. 72. № 6. С. 44.
6. Маняхин Ф. И. // Материалы электронной техники. 1998. № 8. С. 63.
7. Абдинов А. Ш., Джафаров М. А., Насиров Э. Ф., Мамедова С. А. // Прикладная физика. 2008. № 5. С. 103.
8. Бухаров В. Э., Роках А. Г., Стецюра С. В. // ЖТФ. 2003. Т. 73. № 2. С. 93.
9. Маляр И. В., Стецюра С. В. // ФТП. 2011. Т. 45. № 7. С. 916.
10. Стецюра С. В., Маляр И. В., Сердобинцев А. А., Климова С. А. // ФТП. 2009. Т. 43. № 8. С. 1102.
11. Роках А. Г., Стецюра С. В., Жуков А. Г., Сердобинцев А. А. // ПЖТФ. 2003. Т. 29. № 2. С. 23.
12. Stetsyura S. V., Klimova S. A., Wenig S. B., Malyar I. V., Arslan M., Dincer I., Elerman Y. // Applied Physics A: Materials Science & Processing. 2012. Vol. 109. No. 3. P. 571.
13. Стецюра С. В., Глуховской Е. Г., Козловский А. В., Маляр И. В. // ЖТФ. 2015. Т. 85. № 5. С. 116.
14. Стецюра С. В., Климова С. А. Способ изготовления фотопроводящих радиационно-стойких структур: / Патент RU 2546119 C2, МПК H01L31/18, приор. 30.07.2013, опубл. 10.04.2015. Бюл. № 10.
15. Вениг С. Б., Стецюра С. В., Глуховской Е. Г., Климова С. А., Маляр И. В. // Нанотехника. 2009. Т. 3. № 19. С. 49.
16. Янклович А. И. Регулярные мультимолекулярные структуры «ПАВ–пленки Ленгмюра–Блоджетт». В сборнике «Успехи коллоидной химии». – Л.: Химия, 1991. С. 262.
17. Блинов Л. М. // Успехи физических наук. 1988. Т. 155. № 3. С. 443.
18. Селищев П. А. Самоорганизация в радиационной физике. – М.: Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Институт компьютерных исследований, 2008.

PACS: 61.80.-x, 61.82.Fk, 61.46. + W

Formation of nanodimensional and submicron sinks of radiation defects on the surface of a photoconductor

S. V. Stetsyura, I. V. Malyar, and P. G. Kharitonova

Saratov State University
83 Astrakhanskaya str., Saratov, 410012, Russia
E-mail: haritonovapg@gmail.com

Received April 6, 2018

We investigated the change of the radiation hardness of a CdS film which surface was modified with lead-containing nanoclusters by forming a sol of lead-containing nanoclusters in an alkaline subphase and its transferring to the CdS substrate without using the Langmuir-Schaeffer technology. Also we compared the efficiency of this method with previously elaborated methods. It's shown that exposure of a film with lead-containing nanoclusters on the sol surface for 1 hour provides the optimal quantity, size and composition of clusters. Such coating provides the radiation hardness of a CdS film sample under irradiation by electrons of subthreshold energies. Additionally, it demonstrates the higher relative change of current under illumination than a lead arachinate coating. It was explained by modification of the CdS surface and fabrication of local disturbances of electric potential in lead-containing nanoclusters that facilitate sink and capture of charged point defects generated by electron irradiation near lead-containing nanoclusters.

Keywords: cadmium sulfide, photoconductor, radiation hardness, lead-containing nanoparticles, heterogeneous systems.

REFERENCES

1. M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. Abushama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas, and R. Noufi, *Prog. Photovoltaics: Res. Appl.* **13** (3), 209 (2005).
2. M. Tomakin, M. Altunbas, E. Bacaksiz, and S. Celik, *Thin Solid Films* **520** (7), 2532 (2012).
3. G. L. Mironchuk, H. Ye. Davidyuk, V. V. Bozhko, and V. Kazukauskas, *Semiconductors* **44** (5), 667 (2010).
4. A. S. Batyrev, B. V. Novikov, and A. E. Cherednichenko, *Physics of the Solid State* **34** (6), 1107 (1992).
5. N. L. Dmitruk, O. Y. Borkovskaya, R. V. Konakova, I. B. Mamontova, S. V. Mamykin, and D. I. Voitsikhovskiy, *Technical Physics* **47** (6), 698 (2002).
6. F. I. Manjahin, *Materialy elektronnoj tekhniki*, No. 8, 63 (1998).
7. A. Sh. Abdinov, M. A. Dzhafarov, Je. F. Nasirov, and S. A. Mamedova, *Prikl. Fiz.*, No. 5, 103 (2008).
8. V. E. Bukharov, A. G. Rokakh, and S. V. Stetsyura, *Technical Physics* **48** (2), 225 (2003).
9. I. V. Malyar and S. V. Stetsyura, *Semiconductors* **45** (7), 888 (2011).
10. S. V. Stetsyura, I. V. Malyar, A. A. Serdobintsev, and S. A. Klimova, *Semiconductors* **43** (8), 1064 (2009).
11. A. G. Rokakh, S. V. Stetsyura, A. G. Zhukov, and A. A. Serdobintsev, *Technical Physics Letters* **29** (1), 51 (2003).
12. S. V. Stetsyura, S. A. Klimova, S. B. Venig, I. V. Malyar, M. Arslan, I. Dincer, and Y. Elerman, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **109** (3), 571 (2012).
13. S. V. Stetsyura, E. G. Glukhovskoy, A. V. Kozlowski, and I. V. Malyar, *Technical Physics* **60** (5), 746 (2015).
14. S. V. Stetsyura and S. A. Klimova, RF Patent No. 2546119 C2, MPK H01L31/18.
15. S. B. Venig, S. V. Stetsyura, E. G. Gluhovskoj, S. A. Klimova, and I. V. Maljar, *Nanotekhnika* **3** (19), 49 (2009).
16. A. I. Yanklovich, *Advances in Colloidal Chemistry* (Chemistry, Leningrad, 1991) [in Russian].
17. L. M. Blinov, *Soviet Physics Uspekhi* **31** (7), 623 (1988).
18. P. A. Selishhev, *Self-organization in Radiation Physics* (Moscow, Izhevsk, 2008) [in Russian].