

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

Кафедра материаловедения, технологии  
и управления качеством

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ  
ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛОВ И СТРУКТУР НА ОСНОВЕ CdS**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

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

Макарова Алексея Николаевича

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 2025

## **Введение.**

На сегодняшний день материалы на основе сульфидов, такие как CdS, PbS и FeS, привлекают значительное внимание исследователей благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам [1, 2]. Эти материалы находят широкое применение в области фотоники, электроники и солнечной энергетики. В зависимости от преобладания материала, гетерофазное соединение демонстрирует совершенно разные свойства, в том числе, очень сильно изменяются фотоэлектрические характеристики, причем, не только количественно, но и качественно. Однако, для оптимизации их применения, необходимо глубокое понимание их структуры на наноуровне.

Метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) предоставляет мощные возможности для исследования поверхности материалов с высоким разрешением. Традиционно, для анализа шероховатости и других структурных характеристик, применяются несколько сканирований на различных масштабах. Однако, в данной работе будет предложен новый подход, заключающийся в проведении одного сканирования, после которого полученное изображение будет разбито на части. Это позволит вычислить параметры структуры в каждой части изображения, а затем провести усреднение по всем частям. Такой метод может существенно сократить время эксперимента и упростить процедуру анализа.

Целью выпускной квалификационной работы является исследование морфологии поверхности и фотоэлектрических характеристик образцов, полученных на основе CdS, с использованием различных способов модификации.

На основе поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- Изучение CdS, гибридных материалов на его основе и технологий получения этих материалов;
- Рассмотрение основных фотоэлектрических параметров и характеристик фоторезисторов и пленочных структур на примере CdS;
- Изучение метода АСМ, режимов получения сканов и способов их

компьютерной обработки для удаления артефактов;

- Исследование морфологии поверхности методом АСМ гибридной гетерофазной структуры CdS-FeS при помощи нового подхода к обработке данных с последующим сравнением полученных данных с результатами предыдущих исследований, полученных по традиционной методике;

- Исследование фотоэлектрических характеристик пленочных образцов CdS-PbS с различной долей компонентов CdS и PbS, полученных методом гидрохимического осаждения, в продольном и поперечном режимах фотопроводимости и проведение комплексного анализа их характеристик.

ВКР занимает 71 страницу, содержит 50 рисунков и 12 таблиц.

Обзор составлен по 39 информационным источникам.

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

Первый раздел представляет собой обзор научной литературы по CdS и материалам на его основе. Также приведены основные фотоэлектрические характеристики и параметры светочувствительных элементов из CdS, а также существующие методы исследования фотоэлектрических материалов.

Во втором разделе работы представлена экспериментальная часть, включающая в себя результаты исследования гетерофазных образцов на основе CdS, в частности исследование морфологии поверхности образцов CdS-FeS и исследование фотоэлектрических характеристик в продольном и поперечном режиме фотопроводимости образцов CdS-PbS.

В Заключении делаются выводы по итогам исследования, в Приложении приведены вспомогательные таблицы.

### **Основное содержание работы**

**Материалы на основе CdS и методы их исследования.** Сульфид кадмия (CdS) – прямозонный полупроводник с шириной запрещённой зоны 2,4 эВ при 300 К, то есть он чувствителен к видимому свету. Из-за своей широкой запрещённой зоны и высокому коэффициенту поглощения света, является перспективным для применения в фотоэлектрических устройствах, таких как

солнечные батареи и фотоприёмники. Получение твердых растворов и гетерофазных структур на основе CdS существенно расширяет возможности этого фоточувствительного материала и увеличивает сферу его использования. Легирование CdS другими материалами позволяет модифицировать его оптические, электрические и структурные характеристики. Это открывает новые возможности для улучшения материала под конкретные технологические задачи и расширяет область его применения.

Материал CdS-PbS представляет собой либо твердый раствор, либо гетерофазный материал, сочетающий свойства двух полупроводников – сульфида кадмия (CdS) и сульфида свинца (PbS). При их соединении преимущество CdS-PbS заключается в возможности расширения спектра поглощения света, что особенно важно для повышения эффективности преобразования солнечной энергии. Твердый раствор образуется, когда не превышены пределы растворимости компонентов – предел растворимости PbS в CdS составляет до 0,06%, в то время как предел растворимости CdS в PbS составляет до 30мол% [1]. Исследование и получение полумагнитных материалов играет ключевую роль для современной промышленности из-за их специфического набора свойств. Гетерофазный материал CdS-FeS представляет интерес тем, что кроме изменения фотоэлектрических свойств посредством освещения этой структуры, главной особенностью данной структуры является способность управлять магнитными свойствами гетерофазного образца [2].

Однако для того, чтобы максимально улучшить их характеристики, необходимо тщательно изучать их структуру и свойства. Для этого применяются современные методы анализа, такие как атомно-силовая микроскопия (АСМ) и сканирующая туннельная микроскопия (СТМ), которые позволяют исследовать материалы на наноуровне. Поскольку материалы на основе CdS наиболее часто используют в виде пленок и покрытий, то поверхность оказывает значительное влияние на их свойства. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) – это мощный метод исследования поверхности на наноуровне, который позволяет изучать топографию и свойства материалов с

высоким разрешением. Данные свойства позволяют применять АСМ для гетерофазных и гибридных объектов. Его суть заключается в измерении взаимодействия между зондовым датчиком и поверхностью образца, которое фиксируется через отклонение зонда по вертикали. В зависимости от расстояния до образца, на зонд действуют различные силы. Наиболее значимая из которых – это сила Ван-дер-Ваальса, которая заключается в том, что, когда расстояние составляет несколько ангстрем ( $\text{Å}$ ), на острие действуют силы отталкивания, а при расстоянии, равном нескольким десяткам  $\text{Å}$  – силы притяжения. Существует несколько режимов работы АСМ: контактная атомно-силовая микроскопия, бесконтактная атомно-силовая микроскопия, а также полуконтактная атомно-силовая микроскопия [3]. Полуконтактная АСМ представляет собой промежуточный вариант между контактным и бесконтактным методами АСМ. В этом режиме консоль колеблется с частотой, при которой амплитуда достигает порядка  $1000 \text{ Å}$ , а игла касается поверхности образца при каждом колебании. Из-за этого данный режим работы также называют режимом «постукивания».

Также существуют режимы (подходы) исследования фотопроводимости. Существуют стационарный и кинетический подходы к проведению измерений. Суть стационарного подхода заключается в проведении измерений при фиксированных условиях, когда система находится в равновесии. Кинетический подход заключается в изучении динамики изменений параметров образцов, включая скорость этих изменений. Также измерения возможно проводить при продольном и поперечном режимах фотопроводимости, различающихся направлением электрических полей по отношению к световому потоку [4]. При поперечном режиме фотопроводимости направление падения света и направление протекания тока перпендикулярны. При продольном режиме фотопроводимости направление падения света и направление протекания тока параллельны.

**Исследование образцов на основе CdS-FeS.** Исследовался гетерофазный образец CdS-FeS на разных стадиях его получения: 1) исходная подложка CdS,

2) подложка с нанесённым покрытием из арахината железа CdS/ArchFe, 3) гетерофазная структура CdS:Fe, полученная за счёт отжига CdS/ArchFe. В качестве подложки для нанесения Fe, использовалась пластина монокристаллического CdS. Для создания тонкого (нанометрового) слоя Fe на подложке использовалась технология нанесения покрытий Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ). Для этого арахиновая кислота, разведённая в хлороформе, вводилась на поверхность водного раствора FeCl<sub>3</sub>, находящегося в ванне Ленгмюра-Блоджетт. После этого, путём сближения двух подвижных барьеров, обеспечивалось симметричное двухстороннее сжатие образованного монослоя до требуемой плотности с последующим нанесением монослоя на поверхность подложки CdS.

Таким образом, был получен образец CdS, модифицированный покрытием из арахината железа (CdS/ArchFe). Затем был произведён процесс высокотемпературного отжига (500°C), сопровождающийся диффузией атомов железа вглубь CdS и испарением органической составляющей покрытия. При исследовании образца на трёх стадиях технологического цикла, в основном использовался стационарный подход.

Для изучения рельефа поверхности образца использовалась зондовая станция «NTEGRA-Spectra» в режиме полуконтактной АСМ. Полученные сканы поверхности для CdS, CdS/ArchFe и CdS:Fe размером 50x50 мкм обрабатывались при помощи программного обеспечения Gwyddion. После компьютерной обработки сканов, были получены параметры поверхности образцов для дальнейшего сравнения с данными, полученными по новой методике обработки сканов больших (50x50 мкм, 100x100 мкм) размеров.

Традиционные подходы к анализу характеристик поверхности образца предполагают проведение нескольких сканирований на различных масштабах, что требует значительных временных и ресурсных затрат. В связи с этим, была разработана методика обработки сканов больших размеров, главной особенностью которой является разделение изображения поверхности образца на несколько равных частей (рисунок 1). В результате в рамках исследования

образцов на основе CdS-FeS была разработана и апробирована новая методика обработки АСМ-изображений, позволяющая существенно сократить время эксперимента при сохранении информативности результатов. Методика позволяет: получать информацию об интересующем участке поверхности образца, например, выявить локальные неоднородности поверхности, значительно сократить время эксперимента за счет проведения одного сканирования вместо нескольких на различных масштабах. Также за счёт проведения меньшего количества сканирований возрастает ресурс использования кантилевера и зонда, что сокращает денежные затраты на расходные материалы.

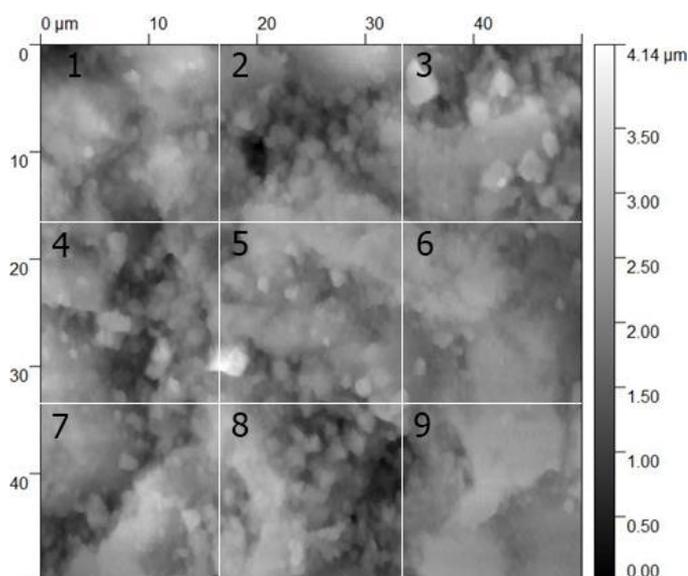


Рисунок 1 – Пример разделения скана поверхности образца CdS:Fe

Таким образом, разработанная методика обработки АСМ-изображений представляет собой эффективный инструмент для исследования морфологии поверхности материалов, позволяющий получать достоверные данные при значительном сокращении времени эксперимента. Однако степень применимости методики зависит от характера исследуемого образца и конкретных задач исследования.

**Исследование образцов на основе CdS-PbS.** Для выполнения экспериментальной части были использованы образцы на основе CdS-PbS с разным соотношением компонентов, которые были получены в Уральском федеральном университете методом гидрохимического осаждения (ГХО) [3].

Пленки CdS-PbS осаждались на стеклянную подложку из цитратно-аммиачной реакционной смеси, содержащей соли двух образующих ее металлов и различные лиганды, участвующие в комплексообразовании. Концентрация водного раствора химически чистого ацетата кадмия  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  изменялась в пределах от 0,06 до 0,12 М, концентрация соли свинца  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  при этом оставалась постоянной (0,04 М). В качестве халькогенизатора использовалась тиомочевина  $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ .

Морфология поверхности образцов исследовалась в режиме вторичных электронов – это один из основных методов визуализации поверхности в СЭМ, используемый для изучения морфологии поверхности. После исследования морфологии, химического состава и оптических характеристик, на поверхность образцов были нанесены алюминиевые контакты гребенчатой формы (встречно-штырьевой топологии) методом термического напыления через маску. Вольт-амперные характеристики материала CdS-PbS измерялись на зондовой станции РМ-5 (Cascade Microtech), оснащенной прибором Agilent В1500А с помощью галогенной лампы Motic MLK-150С при разном освещении, а также в темноте. При проведении градуировки спектра лампы, было выявлено, что при минимальной мощности её спектр существенно сдвигается в красную область длин волн и при этом не включает в себя диапазон длин волн собственного поглощения CdS (490–530 нм), но соответствовал области поглощения твердого раствора на основе PbS (800–1100 нм). Смещение спектра лампы при разных мощностях приведены на рисунке 2.

В связи с этим, освещение из разных спектральных диапазонов было использовано из-за того, что CdS более чувствителен к свету с длиной волны 490–530 нм, то есть в сине-зелёном спектре, а PbS чувствителен к инфракрасному излучению. При описании спектр лампы на максимальной мощности для краткости будем условно называть «видимый диапазон», а спектр лампы на минимальной мощности будем условно называть «ИК спектр». Эксперименты с образцами на основе CdS-PbS проводились в поперечном и продольном режимах фотопроводимости.

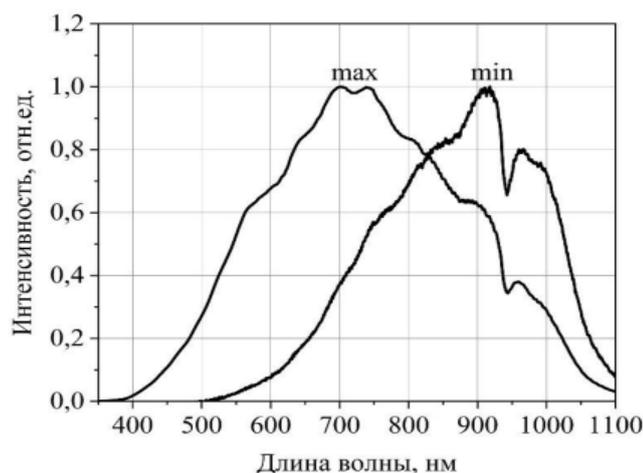


Рисунок 2 – Смещение спектра галогенной лампы Motic MLK-150C

При анализе ВАХ при освещении и в темноте, а также дополнительных сведений об исследуемых гетерофазных образцах PbS-CdS, полученных методом гидрохимического осаждения можно сделать следующие выводы:

1) В зависимости от того, является ли преобладающей фазой CdS или же PbS, существенно изменяется морфология поверхности, оптические характеристики и фотоэлектрические характеристики;

2) В образцах с преобладанием PbS наблюдается явление уменьшения фототока по отношению к «темновому» току при облучении светом из видимого диапазона после ИК облучения. Данное явление называется ИК гашением;

3) В образцах с преобладанием CdS наблюдается «классическая» модель фотопроводимости;

Технология гидрохимического осаждения и предложенные режимы являются неэффективными для получения материалов на основе CdS-PbS с высокой фоточувствительностью.

### **Заключение.**

Были исследованы 2 типа образцов, полученных на основе CdS с использованием различных способов модификации: образцы CdS-FeS были получены с помощью технологии ЛБ, образцы PbS-CdS были получены с помощью технологии ГХО. В результате в обоих случаях были получены гетерофазные структуры, поскольку указанные компоненты обладают взаимной

ограниченной растворимостью. В ходе выполнения практической части работы были получены следующие результаты:

- Образцы CdS-FeS исследовались методом АСМ на разных стадиях его получения с использованием при анализе поверхности новой методики обработки АСМ изображений. Предлагаемая методика позволяет значительно сократить время эксперимента и получать информацию как о локальных неоднородностях, так и об интегральной однородности;

- Для гетерофазных образцов PbS-CdS, полученных методом ГХО, исследовались ВАХ при освещении и в темноте, которые анализировались с учетом дополнительных сведений, полученных из научных статей. Основные выводы следующие:

1) В зависимости от того, преобладает фаза CdS или PbS, изменяется морфология поверхности, оптические и фотоэлектрические характеристики;

2) В образцах с преобладанием PbS наблюдается ИК гашение фототока;

3) В образцах с преобладанием CdS наблюдается «классическая» модель фотопроводимости;

#### **Список использованных источников**

1 Козловский, А. В. Влияние соотношения компонентов в гетерогенном материале CdS-PbS на его фотоэлектрические характеристики и их стабильность во времени / А. В. Козловский, Н. А. Чуфарова, Д. Р. Байбикова [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2023. – Т. 57, № 8. – С. 636-639.

2 Стецюра, С. В. Полумагнитное пленочное покрытие на основе фоточувствительного полупроводника / С. В. Стецюра, П. Г. Харитонова, И. В. Маляр // Прикладная физика. – 2020. – № 5. – С. 66-72.

3 Карпухин, С. Д. Атомно-силовая микроскопия : учеб. пособие / С. Д. Карпухин, Ю. А. Быков. – М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2012. – 38 с.

4 Кирьяшкина, З. И. Фотопроводящие плёнки (типа CdS) / З. И. Кирьяшкина, А. Г. Роках, Н. Б. Кац и др. / Под ред. З.И.Кирьяшкиной, А.Г. Рокаха. – Изд-во Саратов. ун-та, 1979. – 192 с.