

УДК 538.975; 535.215.4

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМ CdO И CdO-ЛЦУ

А.В. Кокшина, В.Д. Кочаков

Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова
РФ 428023, Чувашская Республика, Чебоксары, Московский пр., 15
тел.: +7(8352) 58-30-36; e-mail: annika21@mail.ru

doi: 10.15518/isjaee.2015.19.015

Заключение совета рецензентов: 09.10.15 Заключение совета экспертов: 16.10.15 Принято к публикации: 23.10.15

Представлены результаты экспериментальных исследований влияния пленок линейно-цепочечного углерода (ЛЦУ) на свойства тонкопленочной системы CdO. Для изучения структурных и поверхностных свойств образцов применялись методы спектроскопии комбинационного рассеяния света, дифрактометрии и сканирующей зондовой микроскопии. Электрооптические свойства исследовались методами спектрофотометрии и вольтамперометрии. Было выявлено, что внедрение в систему CdO линейно-цепочечного углерода качественно улучшает ее свойства, уменьшая ширину запрещенной зоны и увеличивая фоточувствительность.

Ключевые слова: тонкие пленки, оксид кадмия, линейно-цепочечный углерод, термическое окисление, тонкопленочные фотопроводящие системы.

THE STUDY OF PROPERTIES OF CdO AND CdO-LCC THIN FILM SYSTEMS

A.V. Kokshina, V.D. Kochakov

Chuvash State University named after I.N. Ulyanov
15 Moskovsky ave., Chuvash Republic, Cheboksary, 428023 Russian Federation
e-mail: annika21@mail.ru

doi: 10.15518/isjaee.2015.19.015

Referred 9 October 2015 Received in revised form 16 October 2015 Accepted 23 October 2015

The article reports the results of experimental studies of the influence of films linear-chain carbon (LCC) on the properties of the thin film of CdO. For the study of structural and surface properties of samples were used methods of Raman spectroscopy, diffraction, and scanning probe microscopy. Electro-optical properties were studied by spectrophotometry and voltammetry. During the research it was found that the introduction of linear-chain carbon in the system CdO improves the properties of the system, reducing the band gap and increasing the photosensitivity.

Keywords: thin films, cadmium oxide, linear-chain carbon, thermal oxidation, photoconductive thin film system.



Кокшина Анна Владимировна
Anna V. Kokshina

Сведения об авторе: аспирант, ассистент кафедры прикладной физики и нанотехнологий Чувашского государственного университета им. И.Н. Ульянова.

Образование: ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»

Область научных интересов: халькогениды, тонкие пленки, металлоуглеродные пленки, линейно-цепочечный углерод, солнечная энергетика, оптические и электрофизические свойства тонких пленок.

Публикации: 26.

Information about the author: postgraduate of Department of Applied Physics and Nanotechnology of the Chuvash State University named after I.N. Ulyanov.

Education: Chuvash State University named after I.N. Ulyanov.

Research area: chalcogenides, thin films, metal-carbon film, linear-chain carbon, solar, optical and electrical properties of thin films.

Publications: 26.



Кочаков Валерий Данилович
Valery D. Kochakov

Сведения об авторе: канд. техн. наук, профессор кафедры прикладной физики и нанотехнологий ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», член-корреспондент Академии электротехнических наук ЧР.

Образование: ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова».

Область научных интересов: нанотехнологии, металлоуглеродные пленочные системы на основе углерода в состоянии Sp¹, фотовольтаика.

Публикации: более 90.

Information about the author: PhD (engineering), professor of Department of Applied Physics and Nanotechnology, a member of the Academy of Electrical Sciences of (the Chuvash Republic).

Education: Chuvash State University named after I.N. Ulyanov.

Research area: nanotechnology, metal-carbon film systems based on carbon in a state of Sp¹, photovoltaics.

Publications: more than 90.

Введение

Одной из главных особенностей современных наукоемких технологий является стремление создавать и использовать новые материалы, обладающие, помимо уникальных сочетаний механических, физических и других свойств, способностями активно реагировать на изменение внешних условий или внешнее воздействие. В этой связи формирование наноструктурных соединений, обладающих свойством фоточувствительности, является важным направлением.

Пленки линейно-цепочечного углерода (ЛЦУ) представляют собой двумерную упорядоченную структуру, состоящую из цепочек углеродных атомов, объединенных sp¹-гибридизацией. Линейно-цепочечный углерод синтезируется ионно-плазменным методом в виде пленки, модель которой представлена на рисунке 1.

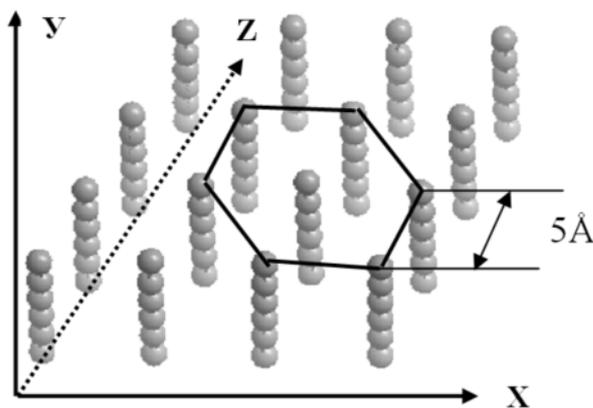


Рис. 1. Структура пленки линейно-цепочечного углерода
Fig. 1. The structure of the linear-chain carbon film

Цепочки углерода ориентированы перпендикулярно поверхности подложки и организованы в гек-

сагональную плотноупакованную решетку. Пленки ЛЦУ обладают одномерной проводимостью вдоль цепочек углерода и, по данным исследований авторов этой статьи, улучшают электрооптические характеристики многих сплавов и элементов. В настоящий момент вопрос о взаимодействии углерода в состоянии sp¹ (ЛЦУ) с различными некарбидообразующими (т.е. не образующими химического соединения с углеродом) металлами и их оксидами является малоизученным. Тонкие пленки CdO получают различными методами, такими как: золь-гель метод [1, 2], метод магнетронного распыления [3, 4], радиочастотного распыления, термического окисления [5, 6], импульсного лазерного осаждения [7], химического осаждения из паровой фазы [8, 9] и электрохимического окисления [10, 11].

Методика эксперимента

В ходе исследования был отработан метод получения тонких пленок окиси кадмия и тонкопленочной системы окись кадмия – линейно-цепочечный углерод, обладающих достаточной прозрачностью и фоточувствительными свойствами. Пленки окиси кадмия получали методом термического окисления, не требующим создания особых условий и много времени для получения окисной пленки. Для подбора оптимальных условий синтеза тонких пленок CdO на подложку из кремния или стекла термическим испарением в вакууме наносились пленки Cd. Затем эти пленки отжигались в атмосфере воздуха в вакуумной печи МИМП-ВМ при различных температурах (от 250 до 400 градусов по Цельсию) и продолжительности (20–40 мин.). Тонкопленочную систему CdO-ЛЦУ получали нанесением на пленку CdO ионно-плазменным способом пленки линейно-цепочечного углерода толщиной 100 нм, после чего производился отжиг полученной системы.

Для исследования структурных и поверхностных свойств тонких пленок CdO применялись методы спектроскопии комбинационного рассеяния света



(был применен спектрометр комбинационного рассеяния света Horiba Jobin Yvon T64000 с приставкой микро-КР; длина волны возбуждения 514 нм; исследование спектров проводилось в диапазоне $100-1750 \text{ см}^{-1}$, в области, где находятся КР-линии кадмия и оксида кадмия), дифрактометрии и сканирующей зондовой микроскопии (в режиме атомно-силовой микроскопии).

Оптические свойства исследовались методами спектрофотометрии и спектроскопии (сняты

спектры пропускания, поглощения и отражения). Электрофизические свойства были исследованы методом вольтамперометрии.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 показаны спектры комбинационного рассеяния образцов CdO, отожженных при температуре 350°C в течение 20 и 40 минут.

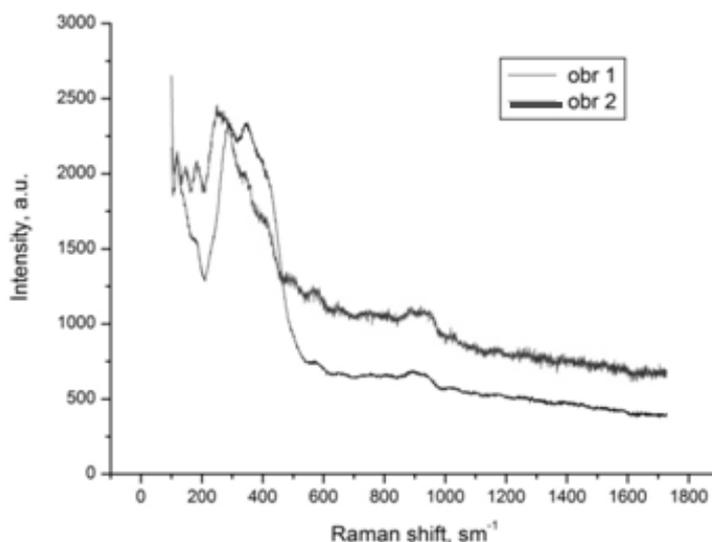


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния образцов CdO (отжиг при температуре 350°C): obr1 – в течение 20 мин, obr2 – в течение 40 минут

Fig. 2. Raman spectra of samples CdO (annealing at a temperature of 350°C): obr1 – for 20 min, obr2 – for 40 minutes

На рис. 3 и 4 изображены дифрактограмма и топология поверхности исследуемой пленки, отожженной при температуре 350°C в течение 40 минут.

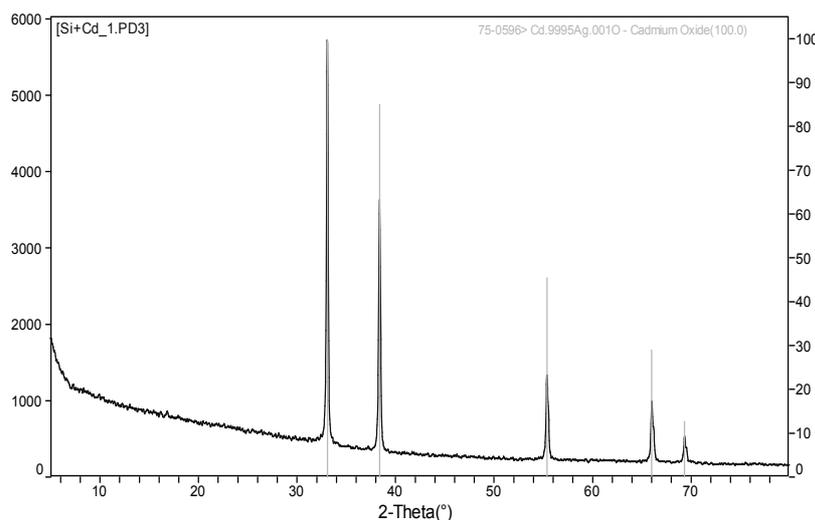


Рис. 3. Дифрактограмма пленки CdO (отжиг при температуре 350°C в течении 40 минут)

Fig. 3. The diffraction pattern of CdO film (annealed at a temperature of 350°C for 40 minutes)



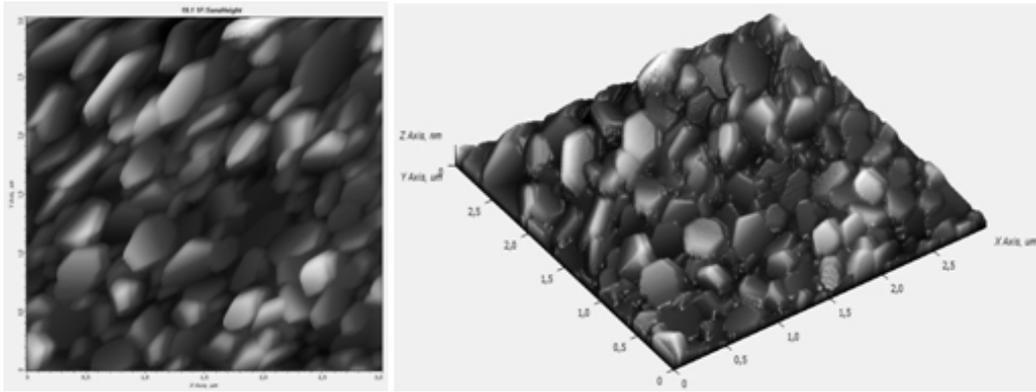


Рис. 4. Топология поверхности пленки CdO (отжиг при температуре 350 °С в течении 40 минут)
Fig. 4. The topology of the surface of the CdO film (annealing at temperature of 350 °С for 40 minutes)

Результаты дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света показывают, что полученная пленка действительно является оксидом кадмия [12]. После отжига пленки кадмия структура поверхности меняется, кластеры увеличиваются в размере, диаметр кластеров составляет 200–300 нм. Пленка CdO приобретает поликристаллическую структуру. Толщина пленки составляет 200 нм. Проведенные эксперименты свидетельствуют о состоятельности применения метода синтеза данных пленок путем термического окисления.

Оптические исследования показали, что полученные пленки CdO и CdO-ЛЦУ являются достаточно прозрачными в видимой области спектра, что говорит о перспективности применения их в качестве прозрачных проводящих покрытий. На рис. 5 приведены спектры пропускания исследуемых пленок. Добавление в систему CdO линейно-цепочечного углерода незначительно уменьшает ее прозрачность.

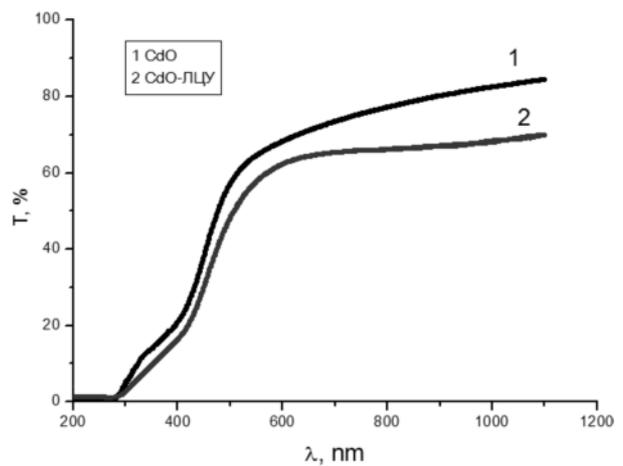


Рис. 5. Спектр пропускания пленки CdO
Fig. 5. The transmission spectrum of the film CdO

Оптическая ширина запрещенной зоны пленки CdO вычислялась по методу, описанному в [13], и составила 2,5 эВ (рис. 6), что согласуется с исследованиями российских и зарубежных коллег, занимающихся изучением данного соединения.

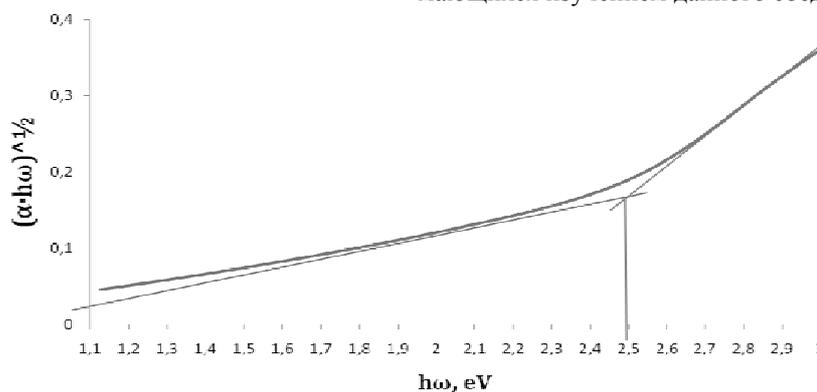


Рис. 6. Определение ширины запрещенной зоны пленки CdO
Fig. 6. The determination of the band gap of CdO films

Оптическая ширина запрещенной зоны системы CdO-ЛЦУ составила 2,3 эВ (рис. 7.). Как видно на рис. 6 и 7, внедрение в пленку окиси кадмия линейно-цепочечного углерода уменьшает ширину запрещенной зоны.



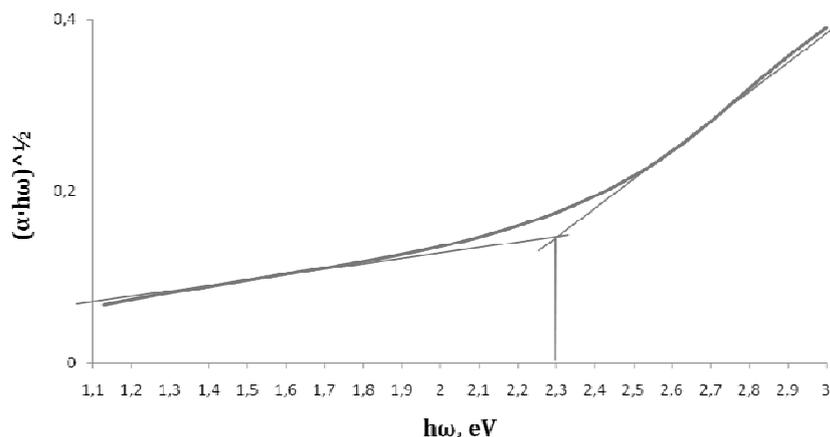


Рис. 7. Определение ширины запрещенной зоны пленки CdO-ЛЦУ
 Fig. 7. The determination of the band gap of CdO-LCC films

Полученная пленка окиси кадмия обладает фото-чувствительными свойствами, которые проявляются не только у пленок, нанесенных на подложку из

кремния, но и нанесенных на подложку из стекла. На рис. 8 и рис. 9 показаны фотоотклики систем CdO и CdO-ЛЦУ, нанесенных на подложку из кремния.

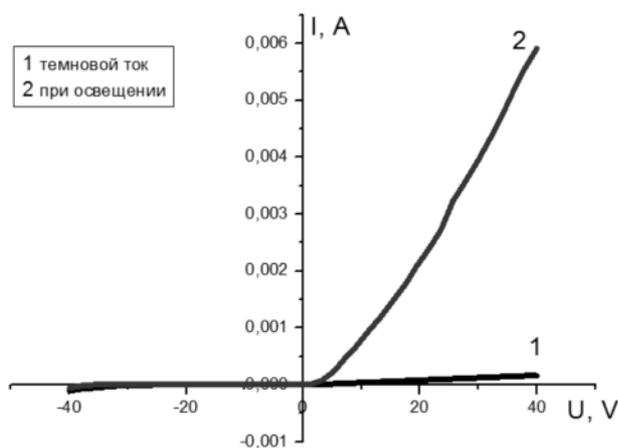


Рис. 8. Фотоотклик системы Si-CdO
 Fig. 8. The photoresponse of the system of Si-CdO

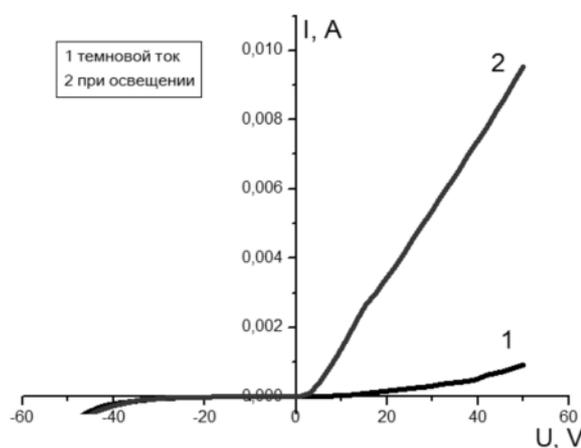


Рис. 9. Фотоотклик системы Si-CdO-ЛЦУ
 Fig. 9. The photoresponse of the system of Si-CdO-LCC

Пленка линейно-цепочечного углерода увеличивает фотоотклик исследуемой системы.

Закключение

Полученные данные согласуются с исследованиями прошлых лет, проведенными авторами этой статьи [14, 15], что говорит о повторяемости и стабильности свойств синтезируемой пленки CdO. Эксперименты свидетельствуют о состоятельности применения метода их синтеза путем термического окисления. Таким образом, полученная пленка действительно является окисью кадмия, имеет поликристаллическую структуру и толщину порядка 200 нм, является полупроводником n-типа, с шириной запрещенной зоны 2,5 эВ и обладает фоточувствительностью. Добавление в систему линейно-цепочечного углерода качественно улучшает ее свойства. Толщина системы CdO-ЛЦУ составляет 300 нм, ширина запрещенной зоны 2,3 эВ. Наличие у данных систем прозрачности и фотоактивности говорит о перспек-

тивности их применения в качестве прозрачных электродов, антиотражающих покрытий в фотоэлектрических преобразователях, солнечных элементах и других оптоэлектронных устройствах.

Исследование выполнено в рамках стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов СП-2698.2015.1.

Список литературы

1. Yakuphanoglu F. Nanocluster n-CdO thin film by sol-gel for solar cell applications // Applied Surface Science. 2010. No 257. P. 1413–1419.
2. Aksoy S., Caglar Y. Electrical Properties of n-CdO/p-Si Heterojunction Diode Fabricated by Sol Gel // World Academy of Science, Engineering and Technology. 2011. No 5. P. 1473–1476.

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

3. Баранов А.М., Малов Ю.А., Терешин С.А., Вальднер В.О. Исследование свойств пленок CdO // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23, № 20. С. 51–57.

4. Загоруйко Ю.А., Коваленко Н.О. Текстурированные пленки CdO, полученные методом фототермического окисления // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33, № 4. С. 51–57.

5. Ismail R.A., Abdulrazaq O.A. A new route for fabricating CdO/c-Si heterojunction solar cells // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2007. No 91. P. 903–907.

6. Hosseinian A., Mahjoub A.R., Movahedi M. Low temperature synthesis and characterization of nanocrystalline CdO film by using a solvothermal method without any additives // Journal of Applied Chemical Researches Summer. 2010. Vol. 4, No 14. P. 43–46.

7. Солован М.Н., Брус В.В., Марьянчук П.Д. Электрические свойства анизотипных гетеропереходов n-CdO/p-Si // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48, Вып. 7. С. 926–931.

8. Zaien M., Ahmed N.M., Hassan Z. Fabrication and characterization of nanocrystalline n-CdO/p-Si as a solar cell // Superlattices and Microstructures. 2012. No 52. P. 800–806.

9. Naje A.N. Optical Characteristics of CdO Nanostructure // Physical Review & Research International. 2013. No 3(4). P. 472–478.

10. Ortega M., Santana I.G., Morales-Acevedo A. Optoelectronic properties of CdO-Si heterojunctions // Superficies y Vacío. 1999. № 9. С. 294–295.

11. Khallafa H., Chenb C., Chang L. Investigation of chemical bath deposition of CdO thin films using three different complexing agents // Applied Surface Science. 2011. No 257. P. 9237–9242.

12. Oliva R. High-pressure Raman scattering of CdO thin films grown by metal-organic vapor phase epitaxy // J. Appl. Phys. 2013. № 113. P. 053514.

13. Василевский А.М., Коноплев Г.А., Панов М.Ф. Оптико-физические методы исследований: методические указания к лабораторным работам. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011.

14. Кокшина А.В., Кочаков В.Д., Смирнов А.В. Фотоактивность пленочной системы Cd–углерод // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2014. № 17. С. 72–77.

15. Кокшина А.В., Белова А.В., Петров Д.В., Кочаков В.Д. Исследование свойств тонких пленок оксида кадмия (CdO) // Сборник материалов I Всероссийской научной конференции «Наноструктурированные материалы и преобразовательные устройства для солнечных элементов 3-го поколения», Чебоксары. 2013. С. 70–73.

References

1. Yakuphanoglu F. Nanocluster n-CdO thin film by sol-gel for solar cell applications. *Applied Surface Science*, 2010, no. 257, pp. 1413–1419 (in Eng.).

2. Aksoy S., Caglar Y. Electrical Properties of n-CdO/p-Si Heterojunction Diode Fabricated by Sol Gel. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 2011, no 5, pp. 1473–1476 (in Eng.).

3. Baranov A.M., Malov Yu.A., Tereshin S.A., Val'dner V.O. Issledovanie svojstv plenok CdO. *Pis'ma v ŽTF*, 1997, vol. 23, no. 20, pp. 51–57 (in Russ.).

4. Zagoruiko Yu.A., Kovalenko N.O. Teksturirovannye plenki CdO, poluchennye metodom fototermičeskogo okisleniâ. *Pis'ma v ŽTF*, 2007, vol. 33, no. 4, pp. 51–57 (in Russ.).

5. Ismail R.A., Abdulrazaq O.A. A new route for fabricating CdO/c-Si heterojunction solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2007, no 91, pp. 903–907 (in Eng.).

6. Hosseinian A., Mahjoub A.R., Movahedi M. Low temperature synthesis and characterization of nanocrystalline CdO film by using a solvothermal method without any additives. *Journal of Applied Chemical Researches Summer*, 2010, vol. 4, no 14, pp. 43–46 (in Eng.).

7. Solovan M.N., Brus V.V., Mar'yanchuk P.D. Èlektričeskie svojstva anizotipnyh gete-roperehodov n-CdO/p-Si. *Fizika i tehnika poluprovodnikov*, 2014, vol. 48, iss. 7, pp. 926–931 (in Russ.).

8. Zaien M., Ahmed N.M., Hassan Z. Fabrication and characterization of nanocrystalline n-CdO/p-Si as a solar cell. *Superlattices and Microstructures*, 2012, no 52, pp. 800–806 (in Eng.).

9. Naje A.N. Optical Characteristics of CdO Nanostructure. *Physical Review & Research International*, 2013, no 3(4), pp. 472–478 (in Eng.).

10. Ortega M., Santana I.G., Morales-Acevedo A. Optoelectronic properties of CdO-Si heterojunctions. *Superficies y Vacío*, 1999, no. 9, pp. 294–295 (in Eng.).

11. Khallafa H., Chenb C., Chang L. Investigation of chemical bath deposition of CdO thin films using three different complexing agents. *Applied Surface Science*, 2011, no. 257, pp. 9237–9242 (in Eng.).

12. Oliva R. High-pressure Raman scattering of CdO thin films grown by metal-organic vapor phase epitaxy // *J. Appl. Phys.*, 2013. # 113. R. 053514 (in Eng.).

13. Vasilevsky A.M., Konoplev G.A., Panov M.F. Optiko-fizičeskie metody issledovanij: metodičeskie ukazaniâ k laboratornym rabotam. Saint Petersburg: Izd-vo SPbGËTU «LËTI» Publ., 2011 (in Russ.).

14. Kokshina A.V., Kochakov V.D., Smirnov A.V. Fotoaktivnost' plenočnoj sistemy Cd–uglerod. *International Scientific Journal «Alternativnaâ ènergetika i èkologiâ» (ISJAEE)*, 2014, no. 17, pp. 72–77 (in Russ.).

15. Kokshina A.V., Belova A.V., Petrov D.V., Kochakov V.D. Issledovanie svojstv tonkih plenok oksida kadmiâ (CdO). *Sbornik materialov I Vserossijskoj naučnoj konferencii «Nanostруктуриrovannye materialy i preobrazovatel'nye ustrojstva dlâ solnečnyh èle-mentov 3-go pokoleniâ»*, Cheboksary, 2013, pp. 70–73 (in Russ.).

Транслитерация по ISO 9:1995