УСТОЙЧИВЫЙ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ НА ОБОГАЩЕННОМ АЗОТОМ НИТРИДЕ УГЛЕРОДА (CN_x), ПРИГОТОВЛЕННОМ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ¹

© 2020 г. Дж. К. Байерс^{а, b}, К. Дэлуи^с, А. Пайере^{с, *}, О. А. Семенихин^{а, d, **}

^аУниверситет Восточного Онтарио, Лондон, Онтарио, N6A 5B7 Канада ^bКвебекский Университет в Монреале, Монреаль, Квебек, H3C 3P8 Канада ^cУниверситет Сорбонна, Париж, F-75005 Франция ^dМосковский Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия *e-mail: alain.pailleret@sorbonne-universite.fr **e-mail: o.semenikhin@gmail.com Поступила в редакцию 23.10.2019 г. После доработки 06.03.2020 г. Принята к публикации 20.03.2020 г.

Обогащенный азотом нитрид углерода (CN_x) приготовлен методом реактивного магнетронного напыления в плазме чистого азота при повышенном давлении и невысокой мощности осаждения. С использованием этого материала изготовлены и охарактеризованы твердофазные фотовольтаические ячейки. Свежеприготовленный CN_x обладает фотопроводимостью, но не демонстрирует фотовольтаического эффекта. Это объясняется *p*-допированием его кислородом, присутствующим в пленках свежеприготовленного CN_x , в результате чего получается компенсированный полупроводник. Однако, после термического отжига материал CN_x показывает хорошо выраженный фотовольтаический эффект, характерный для полупроводника *n*-типа. Этот результат показывает, что обогащенный азотом нитрид углерода – это перспективный фотовольтаический материал для изготовленных батарей.

Ключевые слова: фотопроводимость, аморфный нитрид углерода, полупроводник *n*-типа, солнечные батареи, фотовольтаический эффект

DOI: 10.31857/S0424857020100035

введение

Реализация недорогих и эффективных солнечных батарей для крупномасштабного преобразования солнечной энергии имела результатом создание нескольких различных платформ фотовольтаических приборов, включающих квантовые точки, сенсибилизированные красителями органические солнечные батареи и, недавно, фоточувствительные перовскиты. Однако эти материалы все еще не достигли такой эффективности или времени службы, которые подходили бы для коммерческого применения, а также при их получении используются потенциально токсичные или труднодоступные вещества. Углеродистые материалы – прекрасные кандидаты для применения в фотовольтаических солнечных батареях. Они недороги, доступны, нетоксичны, устойчивы и хо-

рошо поглощают солнечный свет в видимой и инфракрасной областях спектра. Недавно различные углеродистые материалы, такие как одно- и многостенные углеродные нанотрубки, фуллерены и графен/оксид графена активно исследовали в качестве компонентов солнечных батарей различных типов. Например, оксид графена и углеродные нанотрубки, в том числе допированные азотом, широко используются как прозрачные проводящие и межфазные слои, а также электрокаталитические противоэлектроды органических и сенсибилизированных красителями солнечных батарей [1-8]. Более того, в нескольких недавних сообщениях описаны полностью углеродные солнечные батареи из сложных смесей углеродных нанотрубок, фуллеренов и оксида графена в качестве фотовольтаических материалов [9-11]. Демонстрировалось также фотогенерирование носителей тока в индивидуальных графеновых слоях [12]. Также растет интерес к пленкам графитизированного нит-

¹ Статья посвящена памяти выдающегося электрохимика Владимира Сергеевича Багоцкого, 100-летний юбилей которого отмечается в 2020 г.

рида углерода, приготовленным методом термического отжига или сольвотермального синтеза [13, 14].

В настоящей работе мы исследовали возможность построить полностью углеродную солнечную батарею, используя обогащенный азотом нитрид углерода (CN_x) в качестве фотовольтаического материала. Нитрид углерода – чрезвычайно высокопрочный и химически инертный материал, который демонстрирует устойчивость по отношению к термической и химической деградации [15]. Допирование углерода азотом приводит к образованию полупроводника *n*-типа, благодаря замещению атомов углерода азотом и переходу избыточных электронов азота на π^* -орбитали решетки графитизированного *sp*²-углерода [16, 17]. Содержание азота в CN_x определяет энергию запрещенной зоны Е₂, и приводит к переходу от полуметаллического графитоподобного материала [18], практически не имеюшего запрешенной зоны. к полупроводниковому материалу с широкой запрещенной зоной (2.7 эВ) при высоком содержании азота в пленках, например g-C₃N₄ [19]. Вышепривеленные особенности делают нитрил углерода привлекательным кандидатом в фотовольтаические материалы для полностью углеродных солнечных батарей [20, 21].

Недавно было показано, что пленки нитрида углерода, полученные напылением в вакууме [22, 23] и с помощью реакций в растворе [24], можно комбинировать с сопряженными полимерами для того, чтобы получить повышенные фототок и напряжение разомкнутой цепи. Однако оказалось, что сами по себе пленки CN_x, если их получают определенным способом, обладают фотопроводимостью, но не показывают фотовольтаического эффекта [22]. Это наблюдение было подтверждено и другими авторами [25, 26]. В целом ряде недавних работ, описывающих фотоэлектрохимические и фотокаталитические свойства графитизированного нитрида углерода [13, 14, 27], также речь идет только о фотопроволимости и фотокаталитическом поведении этих материалов (рост тока при освещении), в противоположность фотовольтаическому эффекту (появление фотонапряжения при освещении). Возникновение фотовольтаического эффекта существенно для полностью углеродной солнечной батареи, так как без фотовольтаического эффекта батарея сможет генерировать ток, но не мощность. В настоящей работе мы впервые обнаружили хорошо выраженный фотовольтаический эффект в обогащенном азотом CN_r, который согласуется с поведением полупроводника *n*-типа. Были изготовлены и протестированы прототипы твердофазных ячеек типа диода Шоттки с использованием CN_x в качестве фотоактивного материала. Полученные результаты показывают, что

обогащенный азотом нитрид углерода — перспективный материал для создания полностью углеродной солнечной батареи фотовольтаического типа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изготовление ячеек на основе CN_x

Измерения проводились с ячейками на основе CN_x, полученными на проводящем оксиде индия—олова (ITO) на стеклянной подложке путем последовательного осаждения тонких слоев поли(3,4-этилендиокситиофена) и алюминия, служившего вторым контактом.

Очистка подложки. В твердофазных ячейках использовали стеклянные пластинки, покрытые оксидом индия—олова (Delta Technologies, Ltd.) с поверхностным сопротивлением 8—12 Ом. Перед использованием эти подложки очищались в ультразвуковом поле последовательно в мыльной воде, деионизированной воде, ацетоне и этаноле. Электроды сушили в газообразном азоте и помещали в печь при 90°С, чтобы удалить остатки растворителей.

Нанесение поли(3,4-этилендиокситиофена) методом ротационного отложения. Перед нанесением на подложку раствор 1.3% по весу поли(3,4этилендиокситиофена) (PEDOT) (Sigma—Aldrich, квалификация "conductive") фильтровали сквозь 0.45 мкм-шприцевой фильтр. Пленку толщиной 40 нм получали, нанося раствор методом ротационного отложения в течение 90 с при скорости вращения 3000 об/мин. Толщину пленки определяли методом AFM по изображению царапины на поверхности пленки. Пленки отжигали при температуре 150°C на горячей плитке в токе Ar, чтобы удалить остаточную воду.

Вакуумное осаждение нитрида углерода и алюминия. Для высокочастотного магнетронного напыления нитрида углерода и алюминия была использована специально изготовленная система для вакуумного осаждения. Эта вакуумная система была присоединена непосредственно к перчаточному боксу с отдельной загрузочной камерой для помещения в нее подложек. На мишень накладывали отрицательный потенциал, в то время как подложка была заземлена. Расстояние от подложки до мишени составляло 7 см. Температуру подложки не контролировали; было известно, что при мощностях осаждения, использованных в настоящей работе, температура подложки не должна превышать 100°С [28]. Основное давление перед осаждением не превышало 2×10^{-6} торр. В качестве газов при напылении нитрида углерода и алюминия использовались высокочистые аргон и азот. Источником углерода служила углеродная мишень диаметром 5 см (Goodfellow, чистота 99.997%); источником алюминия — алюминиевая

мишень диаметром 2.5 см (Kurt J. Lesker, чистота 99.9995%). Общее давление в камере во время осаждения изменялось от 7.5 до 37.5 мторр, а мощность осаждения - от 25 до 150 Вт. Парциальное давление азота изменялось путем варьирования расхода газов – азота и аргона. Все пленки осаждали за 20 мин. Пленки CN, для фотовольтаических измерений осаждали при мощности 25 Вт в плазме чистого азота. Согласно нашим данным, полученным методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (ХРЅ) (см. ниже), они содержали около 40% азота, что соответствует стехиометрии C:N приблизительно CN_{0.7}. Высокочастотное магнетронное напыление алюминия (для того, чтобы осадить алюминиевый электрод на поверхность нитрида углерода) проводили в плазме чистого аргона при мощности осаждения 25 Вт и давлении 15 мторр.

Отжиг пленок нитрида углерода. Пленки нитрида углерода отжигали в специально изготовленной печи с независимо устанавливаемой температурой над подложкой и под ней для того, чтобы обеспечить равномерный нагрев подложки. Печь находилась в перчаточном боксе, который был присоединен непосредственно к вакуумной системе, так что образцы не подвергались воздействию окружающей атмосферы в ходе отжига. Пленки отжигались при температуре 150°С в течение 60 мин, затем удалялись из печи и остывали до комнатной температуры в перчаточном боксе в течение нескольких часов.

Характеризация ячеек

Изготовленные твердофазные ячейки помещались в герметичный держатель, внутри которого поддерживалась атмосфера аргона, как и в перчаточном боксе, без контакта образцов с атмосферным воздухом перед измерениями. Герметичный держатель содержал электрические игольчатые контактные разъемы, обеспечивающие соединение ячейки с внешней измерительной цепью, а также кварцевое оптическое окно для освещения образца при фотовольтаических измерениях. Такая установка позволяла производить измерения в атмосфере инертного газа. Измерения на твердофазных ячейках проводили с помощью потенциостата/гальваностата PAR 263A (Princeton Applied Research), соединенного с частотным анализатором Solartron 1250 для измерений импеданса. Напряжение прикладывалось к контакту с ITO/PEDOT: PSS относительно Al-контакта. Стационарные измерения проводили с помощью компьютерной программы CorrWare 3.1; измерения импеданса – программы ZPlot (версия 2.8) (Scribner Associates, Inc.). Источником света служил лазерный диод (LD1510, Power Technology) с длиной волны света 405 нм, мощностью 20 мВт и

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 10 2020

интенсивностью освещения $2 \times 10^{17} \text{ c}^{-1} \text{ см}^{-2}$ (что эквивалентно 90 мВт см⁻²).

XPS-анализ

Анализы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выполнялись на спектрометре Kratos Axis Ultra в монохроматическом излучении Al K_{α} (15 мA, 14 кВ). XPS-спектры были исправлены на заряд по главной линии спектра C1s (занесенный углерод), установленной на уровне 284.8 \pm 0.2 эВ. Анализ спектров проводили, пользуясь компьютерной программой Casa-XPS (версия 2.3.14). Спектры N1s обрабатывались на основе смешанной Гаусс–Лорентцевой формы линии GL(30) полушириной 1.5 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что структура и тип связей в вакуумно-напыленном нитриде углерода в высокой степени зависят от состава плазмы и других параметров осаждения, таких как мощность осаждения или напряжение на мишени, парциальное давление азота, расстояние между подложкой и мишенью, температура подложки и напряжение на ней, общее давление в плазме [28]. Большая часть осажденных в вакууме пленок CN_x, описанных в литературе, содержала очень небольшое количество азота и имела хорошую электропроводность. В нашей предшествующей работе [22] мы использовали напыление постоянным током и нашли, что рост содержания азота в плазме до 50% приводит к улучшению полупроводниковых свойств пленок CN_x, что должно благоприятствовать появлению фотовольтаического эффекта. Однако, используя напыление на постоянном токе, нельзя приготовить пленки при содержании азота в плазме выше 50%, потому что такие пленки быстро отслаиваются от поверхности подложки. В настоящей работе использовано высокочастотное магнетронное напыление и детально исследовано влияние более высоких содержаний азота. Показано, что пленки, приготовленные в чисто азотной плазме, имеют более низкую электронную проводимость и более широкую запрещенную зону по Тауку.

Рисунок 1 показывает график зависимости плотность темнового тока—напряжение для набора пленок нитрида углерода, приготовленных при мощностях осаждения 25, 50, 100 и 150 Вт и парциальных давлениях азота, лежащих в интервале от 1% N_2 до 100% N_2 . Видно, что пленки, осажденные при наименьшей мощности 25 Вт, явно демонстрируют заметное снижение проводимости с ростом содержания азота в плазме. Однако эта тенденция выражена гораздо слабее для пленок, выращенных при более высоких мощностях



Рис. 1. Темновые графики J-V пленок CN_{χ} , приготовленных при общем давлении 1 Па и мощности (а) 25, (б) 50, (в) 100 и (г) 150 Вт; содержание азота в плазме указано на рисунках.

осаждения, а пленки, приготовленные при мощности 150 Вт, практически не показали какоголибо изменения проводимости с ростом содержания азота в плазме. Пленки, выращенные при мощности 25 Вт при разряде в чисто азотной плазме без добавки аргона, имели гораздо меньшую проводимость по сравнению с любой другой исследованной пленкой.

На рис. 2 показаны графики плотность тока– напряжение для трех различных пленок нитрида углерода, приготовленных при мощности осаждения 25 Вт и содержании азота в плазме 1, 50 и 100% N₂. Видно, что при низком содержании азота материал CN_x демонстрирует чисто омическое поведение. Однако, при более высоких содержаниях азота пленки начинают переходить от омического поведения к полупроводниковому, что сопровождается и заметным уменьшением проводимости. Однако темновые кривые J-V не дают никаких указаний на полупроводниковое поведение *n*-типа, ожидавшееся от допирования азотом, и остаются симметричными, указывая на поведение "собственного" или компенсированного полупроводника.

На рис. 3 приведены графики плотность тока-напряжение для ячеек на основе свежеприготовленных пленок CN_x, снятые в темноте и при освещении. Эти ячейки имели строение ITO/PEDOT:PSS/CN_x/Al. Основываясь на работах выхода для CN_x , ITO/PEDOT:PSS и Al, а также на предполагаемом полупроводниковом (*n*-типа) характере обогащенного азотом CN_x, мы ожидали, что эти ячейки продемонстрируют выпрямление тока в темноте и фотовольтаический эффект при освещении. Считалось, что на границе раздела CN_x/Al образуется обогащенный слой (значения работы выхода для CN_r составляют, в зависимости от свойств пленок, 4.3-5.1 эВ [29, 30], а для Al -4.2 эВ [31]). У PEDOT:PSS работа выхода ниже (5.2 эВ) [32], чем у CN_x, и потому можно ожидать образования на этой границе раздела барьера Шоттки. На рис. 4 приведена зонная диаграмма, иллюстрирующая вышеприведенное обсуждение.



Рис. 2. Темновые J-V кривые для пленок CN_x, приготовленных при мощности осаждения 25 Вт, общем давлении 1 Па и содержании азота (a) 1, (б) 50, (в) 100% N₂.

Однако, как видно из рис. 3. оба графика демонстрируют скорее фотопроводимость, чем фотовольтаический эффект, указывая на то, что оба контакта для свежеприготовленного CN_x являются инжектирующими. Освешение просто приводит к росту концентрации носителей заряда и таким образом повышает проводимость, но не дает фотовольтаического эффекта. Следует отметить, что на этих пленках знак темнового тока и фототока при освещении один и тот же, что характерно для поведения фотопроводников, причем ток при освещении пропорционален темновому току, следуя закону Ома. Кривые Ј-V остаются симметричными как в темноте, так и при освещении (рис. 2), что указывает на поведение, характерное для собственного или компенсированного полупроводника.

На рис. 5 представлены графики ток-напряжение в темноте и при освещении для ячеек той



Рис. 3. Графики плотность тока-напряжение при освещении (1) и в темноте (2) пленок CN_x , приготовленных при мощности осаждения 25 Вт в 100%-ной по азоту плазме при давлении 1 Па.



PEDOT:PSS CN_x Al

Рис. 4. Схематическая зонная диаграмма нашего устройства, показывающая положение энергии Ферми и границ энергетических зон, согласно литературным данным [29–32].

же структуры, что и на рис. 3, но с пленками CN_x , отожженными после их осаждения при температуре 150°С в течение 60 мин. Видно, что термический отжиг способствует изменениям в электронной структуре нитрида углерода, которые приводят к появлению хорошо выраженного фотовольтаического эффекта. Следует отметить, что напряжение разомкнутой цепи отрицательно, в то время как плотность тока короткого замыкания положительна, что отражает свойства полупроводника *n*-типа.

"Переключение" с поведения фотопроводника на фотовольтаическое после термического отжига было продемонстрировано также измерениями переходных токов короткого замыкания и переходных напряжений разомкнутой цепи на фотопроводящих и "фотовольтаических" пленках, как показано на рис. 6 и 7. На рис. 6а даны зависимости плотности тока от напряжения на элементе с неотожженной фотопроводящей (кривые 1 и 2) и отожженной "фотовольтаической" (кривые 3 и 4) пленками в темноте и при освещении. Отметим, что токи отложены в логарифмической шкале для того, чтобы подчеркнуть гораздо более высокую проводимость фотопроводящей пленки по сравнению с "фотовольтаической". Более того, фотовольтаический эффект отчетливо наблюдается на отожженных пленках, как явствует из сдвига напряжения минимума тока к отрицательным значениям при освещении, что соответствует отрицательному напряжению разомкнутой цепи полупроводниковой ячейки.

Рисунок 66 показывает переходные фототоки, полученные в условиях, очень близких к условиям разомкнутой цепи, при напряжении на элементе — 5 мВ. Для фотопроводящей пленки нитрида углерода (кривая 2 на рис. 66) видно, что даже в темноте все же наблюдается небольшой отрицательный фоновый ток. При освещении ток возрастает по абсолютной величине, явно демонстрируя рост концентрации носителей тока в



Рис. 5. Графики ток-напряжение при освещении (1) и в темноте (2) для термически отожженной пленки CN_x , осажденной при мощности 25 Вт в 100%-ной азотной плазме при давлении 3 Па.

пленке. Важно, что знак тока остается тем же самым в темноте и при освещении, что характерно для фотопроводника. Однако, у отожженной пленки (кривая *I* на рис. 6б) фоновый ток фактически равен нулю при напряжении 0 В, благодаря образованию запирающего контакта в диоде Шоттки. При освещении наблюдается заметный рост плотности тока. Знак фототока положительный, что указывает на фотогенерирование и экстракцию неосновных носителей (дырок) при освещении. Это — проявление фотовольтаического поведения.

На рис. 7а показаны переходные фототоки, измеренные при напряжении -25 мВ на пленке с фотовольтаическим поведением. Кривые явно свидетельствуют об изменении знака тока при освещении. В темноте ток небольшой, но отрицательный, что указывает на остаточную проводимость и неидеальный характер барьера Шоттки. Знак тока говорит об экстракции основных носителей (электронов) на контакте при отрицательном смещении. При освещении ток меняет знак вследствие фотовольтаического эффекта. Теперь на контакте происходит экстракция генерированных светом неосновных носителей – дырок. В отсутствие фотовольтаического эффекта неосновные носители не генерировались бы и ток не менял бы свой знак, что и наблюдается на рис. 66, кривая 2. Для фотопроводящих пленок ток при освещении всегда имеет тот же знак, что и в темноте, потому что в этом случае ток просто пропорционален проводимости пленки, которая возрастает при освещении.

Фотовольтаический эффект можно наблюдать, непосредственно измеряя напряжение разомкнутой цепи элемента в темноте и при освещении. В случае фотопроводимости, в пленке без прикладывания внешнего напряжения отсутству-



Рис. 6. (а) Кривые плотность тока-напряжение для неотожженного фотопроводящего (кривые 1 и 2) и отожженного "фотовольтаического" (кривые 3 и 4) элементов в темноте (светлые квадраты) и при освещении (залитые квадраты). (б) Плотность фототока для фотовольтаической (кривая 1) и фотопроводящей (кривая 2) пленок CN_x при напряжении – 5 мВ. Условия осаждения: общее давление 5 Па, 100%-ная азотная плазма.

ет электрическое поле, поэтому носители тока не разделяются и напряжение на элементе не меняется. В случае фотовольтаического эффекта свет генерирует пары электрон—дырка, которые разделяются в слое пространственного заряда в пленке, создавая этим фотонапряжение.

На рис. 76 показаны переходные напряжения разомкнутой цепи для свежеприготовленной пленки CN_x (кривая *1*) и отожженной пленки CN_x при освещении (кривая *2*). Напряжение разомкнутой цепи свежеприготовленной пленки CN_x не изменяется при освещении, как и ожидалось для фотопроводящего материала. Однако, на отожженной пленке CN_x наблюдалось существенное изменение напряжения разомкнутой цепи, равное приблизительно -60 мВ. Для других пленок

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 10 2020



Рис. 7. (а) Плотность фототока и (б) переходное фотонапряжение для фотопроводящей (кривая *I*) и фотовольтаической (кривая *2*) пленок CN_x . Переходный фототок измеряли при -25 мВ для пленки CN_x на графике (а). Условия осаждения: общее давление 5 Па, 100%-ная азотная плазма.

были получены и более высокие напряжения разомкнутой цепи, до -120 мВ, как показано на рис. 5 и 6. Это – явное указание на фотовольтаический эффект. Отрицательный знак фотонапряжения отражает сдвиг квазиуровня Ферми для дырок при освещении фотовольтаического слоя CN_x . Это опять-таки указывает на поведение отоженных пленок, как полупроводника *n*-типа. В сочетании с изменением знака фототока эти результаты демонстрируют образование фотовольтаического материала *n*-типа и заставляют думать о перспективе его применения для создания солнечных батарей.

Устойчивое фотонапряжение, необходимое для использования в фотовольтаических приборах, было получено в результате образования слоя пространственного заряда в барьере Шоттки на границе раздела PEDOT:PSS/CN_x для отожженных пленок (см. рис. 4), где один контакт инжек-



Рис. 8. Графики Найквиста для импеданса фотовольтаической и фотопроводящей (врезка) пленок CN_x. Условия осаждения: общее давление 5 Па, 100%-ная азотная плазма.

тирующий, а другой — запирающий. Это подтверждается измерениями импеданса твердофазных ячеек с отожженными и не отожженными пленками. На рис. 8 представлены графики Найквиста для импеданса фотовольтаической (большеформатный спектр) и фотопроводящей (спектр во врезке) пленок CN_x. Видно, что у фотовольтаической пленки присутствует емкостное запирающее поведение, свидетельствующее об образовании неинжектирующей границы раздела, в то время как спектр импеданса фотопроводящей пленки демонстрирует Рэндлсовское поведение, характерное для устройств с двумя инжектирующими контактами.

Для того чтобы понять природу изменений электронной структуры и поведения пленок CN_x после термической обработки, мы провели измерения методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) на отожженных и неотоженных пленках. В табл. 1 представлены данные элементного анализа пленок, полученные из XPS-спектров.

Мы видим, что свежеприготовленные пленки содержат значительное количество кислорода. Кислород – известный допант *p*-типа для тонкопленочных углеродистых материалов [33]. Поэтому очень вероятно, что присутствие кислорода

Таблица 1. Состав пленок CN_x по данным спектров XPS для пленок, осажденных в 100%-ной азотной плазме при давлении 5 Па

	С1 <i>s</i> , ат. %	N1s, ат. %	О1 <i>s</i> , ат. %
Свежеприготовленные	54.0	39.4	6.10
Отожженные	56.4	37.6	5.20



Рис. 9. XPS-спектры высокого разрешения линии N1s для (а) свежеприготовленной фотопроводящей пленки CN_x и (б) термически отожженной фотовольтаической пленки CN_x . Условия осаждения: общее давление 5 Па, 100%-ная азотная плазма.

индуцирует допирование *p*-типа свежеприготовленных пленок CN_x , в результате чего эти пленки становятся компенсированными полупроводниками, а не полупроводниками *n*-типа. В компенсированных полупроводниках оба контакта могут быть инжектирующими, поэтому должна наблюдаться фотопроводимость, а не фотовольтаическое поведение. Это согласуется с нашими экспериментальными наблюдениями, описанными выше. В ходе отжига кислород частично удаляется из пленок, что уменьшает влияние *p*-допирования, и отожженные пленки демонстрируют запирающее поведение и хорошо выраженный фотовольтаический эффект, который и ожидался от полупроводникового материала *n*-типа.

Далее мы исследовали электронную структуру и характер связывания в пленках CN_x по XPSспектрам высокого разрешения N1s, представленным на рис. 9. Фитинг измеренных данных

	Пиридиновый N	Пиррольный N	Четвертичный N
Энергия связи, эВ	398.7 <u>+</u> 0.2	400.1 <u>+</u> 0.2	401.3 <u>+</u> 0.2
Свежеприготовленные (% площади)	58.15	30.62	11.23
Отожженные (% площади)	58.88	30.91	10.21

Таблица 2. Интерпретация площадей N1*s*-пиков в XPS-спектрах высокого разрешения для свежеприготовленных и отожженных пленок CN_x (условия осаждения – см. подпись к рис. 9)

проводили по трем обычно используемым на допированных азотом углеродистых материалах пикам, включающим пиридиновые, пиррольные и четвертичные конфигурации связывания [34]. В табл. 2 сведены полученные энергии связи и площади пиков для трех индивидуальных пиков.

Первое важное заключение, которое можно сделать на основе данных табл. 2 - это то, что пленки, исследованные в настоящей работе, содержат большую часть своего азота в форме пиридиновой или пиррольной конфигураций связывания, в то время как вклад четвертичного азота (замещающий азот в решетке графита) очень мал. Это оказалось до некоторой степени сюрпризом, так как в литературе влияние "азотного" допирования *n*-типа обыкновенно объясняют переносом дополнительного π-электрона от четвертичного азота к π^* -состоянию углерода, в то время как пиридиновая и пиррольная конфигурации не рассматриваются как допанты [16]. В этом контексте важно помнить, что пленки, которые проявляют полупроводниковые и фотовольтаические свойства, могут быть получены только при низкой мощности осаждения и высоком содержании азота в плазме. Более того, оказалось, что увеличение общего давления в камере для осаждения также благоприятно для придания пленкам фотовольтаических свойств (эти данные здесь не приводятся).

Все эти факты можно объяснить следующим образом: все три фактора, а именно низкая мощность осаждения, высокое содержание азота в плазме и повышенное давление в камере, скорее всего повышают число соударений и, следовательно, вероятность реакций между углеродом и азотсодержащими остатками в плазме. Более того, низкая мощность осаждения означает меньшую кинетическую энергию реагирующих частиц, что должно облегчать образование более сложных фрагментов, таких как пиридиновые и пиррольные остатки. благодаря замешению азотом в решетке графита. Поскольку эти пиридиновые и пиррольные остатки не приводят к *n*-допированию, результатом процесса является слабо допированный неграфитовый материал, который отличается более низкой проводимостью и сильнее выраженным полупроводниковым характером (сильно допированные полупроводники

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 10 2020

обычно имеют полуметаллический характер и слабо выраженные фотовольтаические свойства, в то время как пленки CN_x при низком общем содержании азота проявляют слабые полупроводниковые свойства из-за большого содержания проводящих графитовых остатков). Однако они не имеют фотовольтаических свойств из-за влияния р-допирования примесью кислорода. Согласно нашим XPS-данным, отжиг уменьшает содержание кислорода и способствует фотовольтаическому эффекту, уменьшая влияние компенсации р-типа. Он также несколько снижает содержание четвертичного азота в пленках, что также должно способствовать проявлению полупроводниковых свойств. Однако эти изменения относительно слабые: возможно поэтому и наблюдаемый нами фотовольтаический эффект весьма слабый (наблюдались фотонапряжения до 200 мВ и фототоки до 10 мкA см $^{-2}$). Для того чтобы улучшить фотовольтаические свойства. необходимо найти альтернативные подходы, которые бы позволили еще больше снизить содержание кислорода и усилить полупроводниковые свойства пленок CN_y. В то же время в настояшей работе впервые дано свидетельство о существовании хорошо выраженного и устойчивого фотовольтаического эффекта в углеродистом материале.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые приготовлены нитриды углерода, демонстрирующие фотовольтаический эффект и свойства полупроводника *n*-типа. Это стало возможным благодаря увеличению содержания азота в пленках при использовании разряда в азотной плазме при повышенном давлении и низкой мошности осаждения - создавать фотопроводящие СN_x-материалы. Однако свежеприготовленные пленки не дают фотовольтаического эффекта. Фотовольтаические пленки CN_x были приготовлены термическим отжигом свежеприготовленных пленок, который приводит к образованию полупроводникового материала *п*-типа. Роль отжига заключается в уменьшении содержания кислорода в пленках. Стехиометрия полученных пленок нитрида углерода (CN_{0.7}), определенная методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, показывает, что эти материалы содержат большое количество азота, в частности в пиридиновой и пиррольной конфигурациях. Эти результаты ясно показывают, что обогащенный азотом нитрид углерода — перспективный фотовольтаический материал для создания полностью углеродных солнечных батарей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа поддержана Канадским научным Советом по естественным наукам и технологии (NSERC), в частности его Программой "Engage", Канадским инновационным фондом/Инновационным Трастом Онтарио (CFI/OIT) и Фондом научного развития Университета Восточного Онтарио. Дж.К.Б. благодарит Программу аспирантских грантов Онтарио.

конфликт интересов

Авторы декларируют отсутствие конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Wang, G., Xing, W., and Zhuo, S., *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 92, p. 269.
- He, M., Jung, J., Qiu, F., and Lin, Z., J. Mater. Chem., 2012, vol. 22, no. 46, p. 24254.
- Kwon, W., Kim, J.M., and Rhee, S.W., J. Mater. Chem. A, 2013, vol. 1, no. 10, p. 3202.
- Liu, J., Xue, Y., and Dai, L., J. Phys. Chem. Lett., 2012, vol. 3, no. 14, p. 1928.
- Zhang, D.W., Li, X.D., Li, H.B., Chen, S., Sun, Z., Yin, X.J., and Huang, S.M., *Carbon*, 2011, vol. 49, no. 15, p. 5382.
- Yin, Z., Sun, S., Salim, T., Wu, S., Huang, X., He, Q., Lam, Y.M., and Zhang, H., ACS Nano, 2010, vol. 4, no. 9, p. 5263.
- Zheng, Q., Fang, G., Cheng, F., Lei, H., Qin, P., and Zhan, C., J. Phys. D: App. Phys., 2013, vol. 46, no. 13.
- Salvatierra, R.V., Cava, C.E., Roman, L.S., and Zarbin, A.J.G., *Adv. Functional Mater.*, 2013, vol. 23, no. 12, p. 1490.
- Bernardi, M., Lohrman, J., Kumar, P.V., Kirkeminde, A., Ferralis, N., Grossman, J.C., and Ren, S., ACS Nano, 2012, vol. 6, no. 10, p. 8896.
- Jain, R.M., Howden, R., Tvrdy, K., Shimizu, S., Hilmer, A.J., McNicholas, T.P., Gleason, K.K., and Strano, M.S., *Adv. Mater.*, 2012, vol. 24, no. 32, p. 4436.
- Tung, V.C., Huang, J.H., Kim, J., Smith, A.J., Chu, C.W., and Huang, J., *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, no. 7, p. 7810.
- 12. Freitag, M., Low, T., Xia, F., and Avouris, P., *Nature Photonics*, 2013, vol. 7, no. 1, p. 53.

- Wei, X., Qiu, Y., Duan, W., and Liu, Z., *RSC Advances*, 2015, vol. 5, no. 34, p. 26675.
- 14. Xie, X., Fan, X., Huang, X., Wang, T., and He, J., *RSC Advances*, 2016, vol. 6, no. 12, p. 9916.
- 15. Wang, Y., Wang, X., and Antonietti, M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, vol. 51, no. 1, p. 68.
- 16. Robertson, J. and Davis, C.A., *Diamond Rel. Mater.*, 1995, vol. 4, no. 4, p. 441.
- 17. Rodil, S.E. and Muhl, S., *Diamond Rel. Mater.*, 2004, vol. 13, nos. 4–8, p. 1521.
- 18. McCreery, R.L., *Chem. Rev.*, 2008, vol. 108, no. 7, p. 2646.
- Zhang, J., Grzelczak, M., Hou, Y., Maeda, K., Domen, K., Fu, X., Antonietti, M., and Wang, X., *Chem. Sci.*, 2012, vol. 3, no. 2, p. 443.
- Ramuz, M.P., Vosgueritchian, M., Wei, P., Wang, C., Gao, Y., Wu, Y., Chen, Y., and Bao, Z., *ACS Nano*, 2012, vol. 6, no. 11, p. 10384.
- Yin, Z., Zhu, J., He, Q., Cao, X., Tan, C., Chen, H., Yan, Q., and Zhang, H., *Adv. Energy Mater.*, 2014, vol. 4, no. 1.
- Byers, J.C., Billon, F., Debiemme-Chouvy, C., Deslouis, C., Pailleret, A., and Semenikhin, O.A., ACS App. Mater. Interfaces, 2012, vol. 4, no. 9, p. 4579.
- Byers, J.C., Tamiasso-Martinhon, P., Deslouis, C., Pailleret, A., and Semenikhin, O.A., *J. Phys. Chem. C*, 2010, vol. 114, no. 43, p. 18474.
- Xu, J., Brenner, T.J.K., Chabanne, L., Neher, D., Antonietti, M., and Shalom, M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 2014, vol. 136, no. 39, p. 13486.
- 25. Aono, M., Harata, T., Kitazawa, N., and Watanabe, Y., *Japanese J. Appl. Phys.*, 2016, vol. 55, no. 1.
- 26. Gupta, R.K., Al-Ghamdi, A.A., El-Tantawy, F., Farooq, W.A., and Yakuphanoglu, F., *Mater. Lett.*, 2014, vol. 134, p. 149.
- Zhang, Y., Schnepp, Z., Cao, J., Ouyang, S., Li, Y., Ye, J., and Liu, S., *Sci. Reports*, 2013, vol. 3.
- 28. Kaltofen, R., Sebald, T., and Weise, G., *Thin Solid Films*, 1996, vol. 290–291, p. 112.
- Miyaji, M.A, Tison, Y., Giusca, C.E., Stolojan, V., Watanabe, H., Habuchi, H., Henley, S.J., Shannon, J.M., and Silva, S.R.P., *Carbon*, 2011, vol. 49, no. 15, p. 5229.
- Yang, F., Kuznietsov, V., Lublow, M., Merschjann, C., Steigert, A., Klaer, J., Thomas, A., and Schedel-Niedrig, T., *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, p. 6407.
- Michaelson, H.B., J. App. Phys., 1977, vol. 48, no. 11, p. 4729.
- Huang, J., Miller, P.F., Wilson, J.S., De Mello, A.J., De Mello, J.C., and Bradley, D.D. C., *Adv. Functional Mater.*, 2005, vol. 15, no. 2, p. 290.
- 33. Yeh, T.F., Syu, J.M., Cheng, C., Chang, T.H., and Teng, H., *Adv. Functional Mater.*, 2010, vol. 20, no. 14, p. 2255.
- 34. Wang, H., Maiyalagan, T., and Wang, X., *ACS Catalysis*, 2012, vol. 2, no. 5, p. 781.