

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ КРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
КОНОТОПСЬКИЙ ІНСТИТУТ

Кафедра електронних
приладів і автоматики

Кваліфікаційна робота бакалавра

Моделювання оптичних втрат фотоперетворювачів на базі CZTS/ZnO

Студент гр. ЕІ-81к

Д.О. Лебедко

Науковий керівник,
к.ф.-м.н., ст. викладач

М.М. Іващенко

Конотоп 2022

РЕФЕРАТ

Матеріал (CZTS) має перспективу широкого використання в таких галузях науки і техніки, як: газова сенсорика, матеріал для оптичних покриттів, фотокаталіз, тощо.

Значення такої важливої фізико-технічної характеристики матеріалу, як оптична ширини забороненої зони у CZTS, в залежності від фізико-технологічних умов отримання, може змінювати своє значення у доволі широких межах – від 1,7 до 4,2 еВ, що в свою чергу, надає інформацію про широкий спектр застосування даного матеріалу.

Метою даного дослідження було встановлення фізичних закономірностей вплив фізико-технологічних умов отримання тонких плівок CZTS, таких як, наприклад, температура випарника, на структурні, оптичні та електрофізичні характеристики.

Об'єктом дослідження були плівки сполук, отримані при різних технологічних умовах.

Предметом дослідження є структурні, оптичні та електрофізичні властивості плівок сполук.

Ключові слова: моделювання, плівки, напруга, струм, ефективність, ВАХ

ЗМІСТ

с.

ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПЛІВОК CZTS.....	5
1.1. Фізичні властивості плівок органічних сполук.....	5
1.2. Методи отримання конденсатів органічних плівок.....	7
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	14
2.1. Обладнання та методика одержання плівок.....	14
2.2. Морфологічні дослідження плівок.....	14
2.3 Методика дослідження оптичних властивостей плівок	15
2.4 Методика оптичних досліджень.....	18
РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ПІДКЛАДКИ НА ОСНОВНІ ФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВОК CZTS.....	21
3.1. Структурні властивості хімічно осаджених плівок CZTS.....	21
3.2. Вплив температури підкладки на структурні та оптичні властивості нанокристалічних плівок CZTS отриманих методом спреї- піролізу.....	26
ВИСНОВКИ.....	29
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	30
ДОДАТОК.....	33

ВСТУП

Проблеми екології, дефіцит ресурсів та глобальна енергетична криза, спонукають науковців шукати нові способи вироблення енергії. У зв'язку з цим набула широкого розповсюдження сонячна енергетика. Перевагою даного способу отримання енергії є її відновлюваність, екологічність і дешевизна, тому що в основі її роботи лежить фотоперетворення сонячного випромінювання, що є загальнодоступним ресурсом.

Останнім часом кількість виробленої енергії за допомогою сонячних елементів (СЕ) зростає. За даними Європейської асоціації фотоелектричної промисловості (EASE) за рік однією такою електростанцією виробляється більше 35 ГВт фотоелектричної енергії. Причому кількість, продуктивність і потужність таких підприємств збільшується, що пов'язано з покращенням технологій та дослідженням нових матеріалів.

Розвиток геліоенергетики порушує такі питання, які потребують технічного вирішення, при цьому необхідно, щоб було збережено або покращено технічні характеристики сонячних елементів.

Тонкі плівки привернули велику увагу у зв'язку з їх специфічними фізичними властивостями. Їх велика ширина забороненої зони вказує на сумісність їх з оптоелектронними пристроями, заснованих на тонкоплівкових технологіях. Перевага використання таких сполуки проявляється в одночасно високій електричній провідності і оптичній прозорості. Наприклад, в сонячних елементах, плоских дисплеях та інших оптичних пристроях цей показник є одним з найголовніших. Матеріал CZTS є перспективним, для застосування у СЕ у якості віконного шару через свої специфічні характеристики.

Метою даної роботи є дослідження впливу температури підкладки на структурні характеристики плівок CZTS при різних фізико-технологічних умовах конденсації

РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПЛІВОК CZTS

1.1. Фізичні властивості плівок органічних

Триоксид бісмуту (CZTS) останнім часом викликає поширений інтерес дослідників як матеріал з широкою можливістю варіювання оптичної ширини забороненої зони E_g [1], яка суттєво залежить від фізико-технологічних умов отримання та кристалографічної модифікації матеріалу.

Виходячи з вищенаведеного, можна сказати наступне – плівки органічних, завдяки своєму гнучкому діапазону E_g , відповідно, має унікальні оптичні характеристики, такі як спектри пропускання, поглинання та відбивання, спектри заломлення та оптичного ослаблення (екстинції), значення реальної та уявної складових оптичної діелектричної сталої тощо [2].

Методи отримання конденсатів органічних сполук

Використання CZTS в сучасній техніці та технології можна розділити на два основних напрями. Перший - використання CZTS у складі композиційних матеріалів; другий напрям - використання CZTS у якості простої речовини. Широке застосування ультрадисперсний CZTS знайшов у фотокаталізі. Для покращення його властивостей використовують концепцію «інженерії забороненої зони». Її розвивають у трьох основних напрямках: перший – контроль ширини забороненої зони шляхом задання морфології синтезуємих часток, другий – синтез метастабільної фази β -CZTS, яка, в залежності від умов отримання, має значення ширини забороненої зони на 0,25-0,30 eV менше, ніж у α -CZTS, третій – декорування частинок CZTS різноманітними наночастинками або, навпаки, використання CZTS у якості декоруючої домішки. Для синтезу ультрадисперсного порошку CZTS різної морфології використовують стандартні методи нанотехнології. Так, в роботі [5] були отримані нановолокна CZTS з використанням метода осадження та гідротермальної обробки. На першому етапі шляхом взаємодії нітрату

бісмуту та сульфату натрію синтезувалися волокна $\text{Bi}_2\text{O}(\text{OH})\text{SO}_4$ (Рис. 1.2а), які були переведені в оксид вісмуту шляхом взаємодії з гідроксидом натрію в гідротермальних умовах (Рис. 1.2б). Фотокаталітичні випробування показали, що отриманий CZTS у багато разів перевищує за каталітичною активністю традиційний TiO_2 .

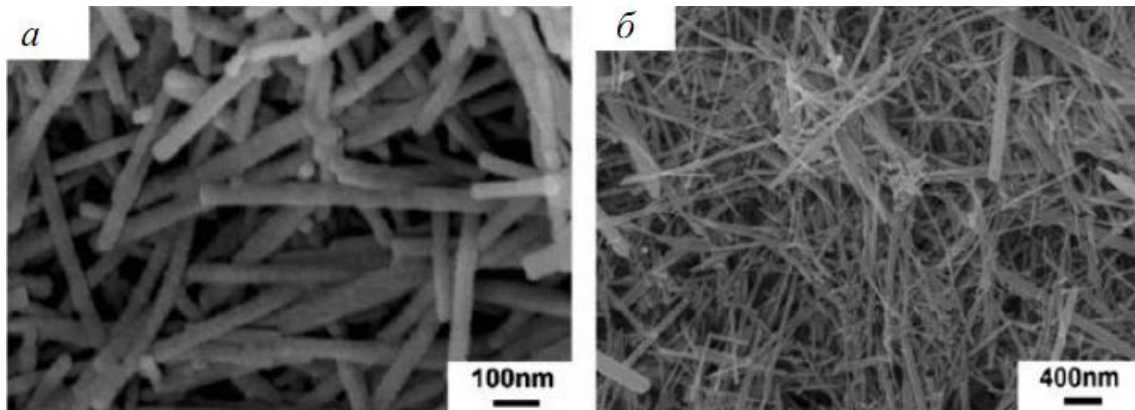


Рис. 1.2 – ПЕМ-мікрофотографії плівок $\text{Bi}_2\text{O}(\text{OH})\text{SO}_4$ (а) і CZTS (б) [5].

Широко відомим способом синтезу різних нановолокон є MOCVD (хімічне газофазне осадження з використанням метал-органічного прекурсора) метод. В роботі [6] отримані нановолокна CZTS з використанням триметилбісмуту та кисню в якості вихідних матеріалів. Показано, що змінюючи мольне відношення O_2/Ar у зоні реакції, можна впливати на фазовий склад порошку та контролювати співвідношення α - та β -фаз. Аналогічна робота була проведена авторами статті [7], де було повідомлено про отримання волокон CZTS схожої структури. Гідротермальний метод синтезу відрізняється особливою гнучкістю при заданні форми ультрадисперсних часток. При зміні умов синтезування, можна моделювати форму часток у широкому діапазоні. Так, у роботі [8] була отримана наступна ієрархічна структура: «мікроквітки» α -CZTS, розміром 25-30 мкм (Рис. 1.3а), які склалися зі стрижнів розмірами 100-300 нм (Рис. 1.3б). З використанням фотолюмінесценції було показано, що дана структура має доволі високий рівень дефектності.

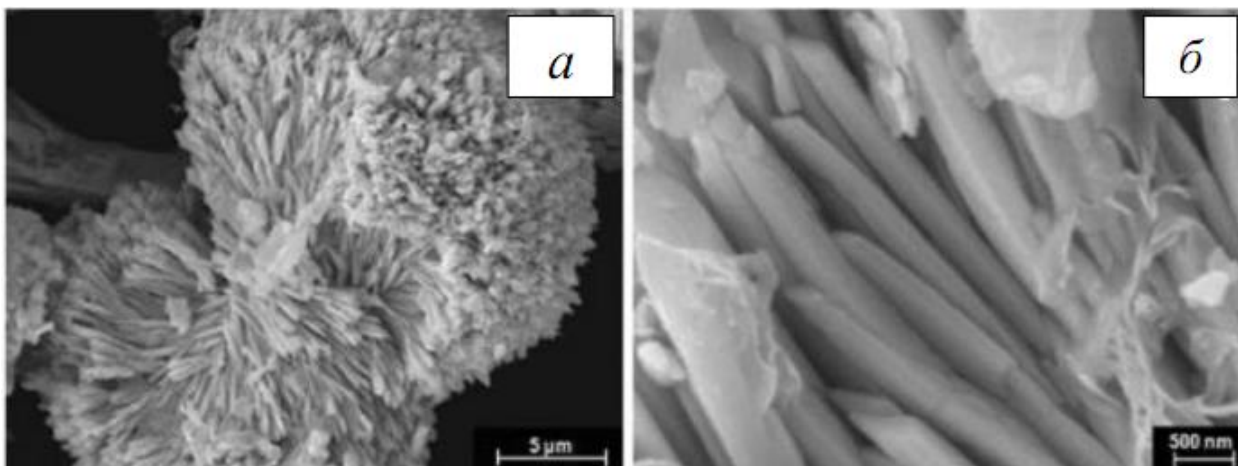


Рис. 1.3 - ПЕМ мікрофотографії «мікроквітів» (а) та нанострижнів (б) CZTS [8].

Важливим для розуміння закономірностей зміни морфології у ході отримання ультрадисперсного CZTS є результати, отримані в роботі [9]. В ній був досліджений ріст наночастинок в ході операції титрування нітрату бісмуту гідроксидом натрію, в ході якого були синтезовані основні нітрати бісмуту. Розмір та форма отриманих часток визначались співвідношенням NO_3^- та OH^- в розчині. Було встановлено, що нітрат-іони сприяють зростанню часток вздовж кристалографічної вісі [001], при цьому утворюються частинки витягнутої форми, в цей же час гідроксид-іони подавляють ріст вздовж даного напрямку, що призводить до формування плоских «двовірних» частинок. Автори роботи [10] також досліджували залежність морфології часток нанопорошку CZTS від умов синтезу в ході осадження гідроксидом натрію, однак на відміну від [9] у даному випадку був використаний поліетиленгліколь в якості дисперсанта. Були отримані сферичні частинки CZTS, що мали достатньо малий розподіл за розмірами у порівнянні з частинками, отриманими у більшості інших робіт. Шляхом зміни концентрації поліетиленгліколю та нітрату бісмуту можна змінювати параметри розподілу за розміром у дуже широкому діапазоні. Дослідження отриманих частинок методом УФ-спектроскопії показало значне зміщення у синій області спектру у порівнянні з масивним оксидом бісмуту. В роботі [11] досліджений вплив молекулярної маси поліетиленгліколю на фізико-

хімічні властивості ультрадисперсного порошку CZTS, отриманого при осадженні. Бул використаний поліетиленгліколь з молекулярною масою 1000, 4000 та 6000. Чіткої залежності форми частинок від молекулярної маси поліетиленгліколю не було знайдено, поглинання порошоків у видимій і УФ-області спостерігалось практично ідентичним. Однак, криві окислення малахітового зеленого у присутності отриманих порошоків CZTS значно відрізнялись. Після 150 хв. високу активність у каталітичному окисненні показав CZTS, отриманий з використанням ПЕГ-1000, з меншою активністю проявив себе CZTS, отриманий з використанням ПЕГ-6000, найнижча активність спостерігалася у CZTS, отриманого з використанням ПЕГ-4000, хоча уже після 300 хв. окислення концентрація малахітового зеленого була однаковою у всіх випадках. В роботі [12] представлений спосіб отримання наночасток CZTS методом лазерної абляції. Особливістю даного методу є висока його продуктивність, але одночасно з цим в отриманому CZTS спостерігається широкий розподіл за розмірами частинок, що потребує спеціальної стадії розділення на фракції при використанні. Авторами показано, що при збільшенні часу абляції поглинання світла порошком збільшується і дана залежність має лінійний характер. Одним з основних напрямків інженерії забороненої зони CZTS є направлений синтез β -фази, так як вона має менше значення ширини забороненої зони і більшу активність у фотокаталізі в порівнянні з α -фазою. β -фаза є метастабільною, тому для її отримання часто використовують нестандартні прийоми синтеза. Так, в роботі [13] прекурсор, отриманий за стандартною методикою, з використанням етиленгліколю, був підданий мікрохвильової обробки і прожарений при температурі 300-350°C. Отримані частинки CZTS мали розміри 50-250 нм. Показано, що відпалений при 300°C ультрадисперсний порошок повністю складався з β -фази, яка при підвищенні температури відпалення трансформувалася в α -фазу з більш низькою каталітичною активністю. Автори [14] використовували сольвотермальний метод з подальшим відпаленням для отримання β -CZTS. Були отримані наносфери

комплексу оксиду вісмуту і етиленгліколю. Для отримання β -CZTS необхідний каталізатор, в цій якості була використана *D*-фруктоза. Були отримані високодисперсні сфери з розмірами 50-200 нм. Встановлено, що умови синтезу не мають значного впливу на фізико-хімічні властивості отриманого β -CZTS. Однак, як і в попередній роботі, показано, що при термообробці при температурі вище 300°C відбувається різке зниження поглинання у видимій області і каталітичної активності внаслідок зменшення частки β -фази. Набагато краще вдалося стабілізувати β -CZTS авторам роботи [15]. Використовуючи метод електроформування прекурсора на основі поліакрилонітрилу і нітрату бісмуту, вдалося отримати волокна β -CZTS після відпалювання при 500°C. Після відпалювання волокон при 550 і 600°C масова частка α -фази становила 14,4 і 23,3%, відповідно. Однак невелике збільшення частки δ - фази призводило до значного збільшення ширини забороненої зони і різкого зниження каталітичної активності. Ієрархічна структура β -CZTS була отримана авторами статті [16]. Методом електроосадження, в ході якого контролювали температуру і швидкість нагріву, вдалося отримати «мікроквітки», що склалися з лусочок, товщиною близько 10 нм (Рис. 1.4). Методом лазерного осадження були отримані плівки, що складаються з суміші β - і δ -CZTS [17]. При цьому було встановлено, що основним параметром, що впливає на морфологію плівок, є тиск кисню в зоні реакції. Воно визначає розмір часток, з яких сформована плівка оксиду вісмуту, і ширину забороненої зони, так як саме тиск кисню визначало динаміку фазових переходів.

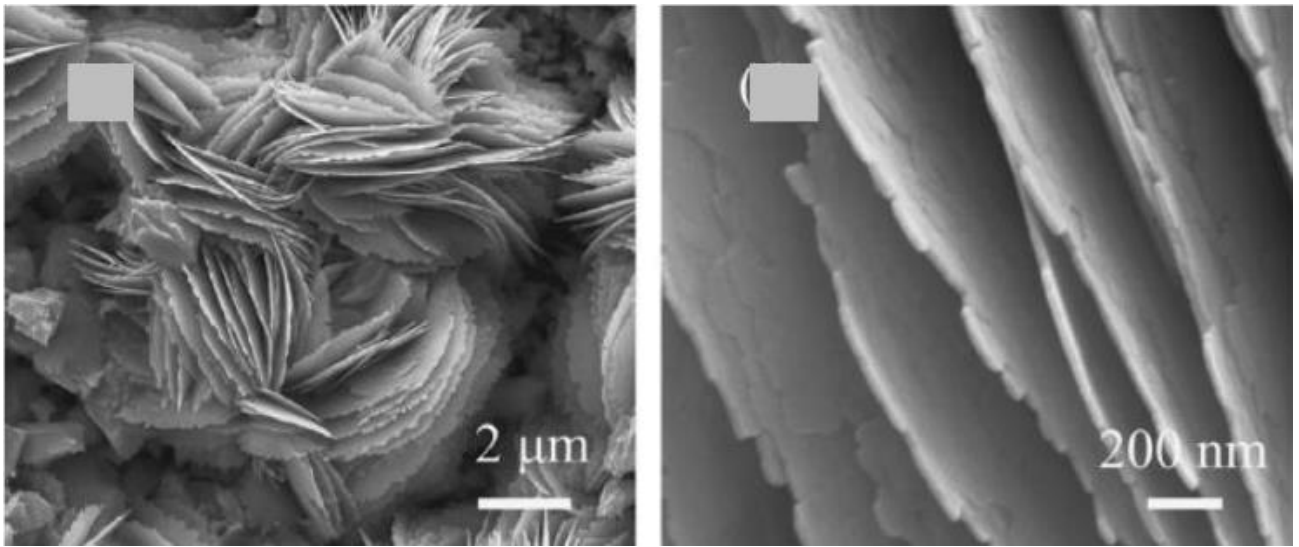


Рис. 1.4 – Ієрархічна структура β -CZTS, отриманого методом електроосадження [17].

Третім методом інженерії забороненої зони є легування, і окремим випадком легування може бути декорування частинок CZTS або декорування їм наночастинок інших оксидів. Особливо поширеним на даний час елементом для CZTS є CeO_2 , оскільки утворений гетероперехід здатний на наявність безлічі унікальних властивостей [18]. Безліч робіт присвячено синтезу та дослідженню таких композитів, і основним їх завданням є контроль морфології одержуваних часток. Методом співосадження був отриманий композит $(1-x) \text{CeO}_{2-x} / 2\text{CZTS}$ [19] з розміром кристалітів 10-20 нм в залежності від вмісту CZTS. Встановлено, що зі збільшенням частки CZTS підвищується каталітична активність системи в конверсії метану і CO. В роботі [18] отримано CeO_2 , декорований CZTS з використанням гідротермального методу в середовищі етиленгліколю і етанолу. Встановлено, що наявність етанолу в реакційній суміші є основним параметром, який впливає на декорування та формування пористої ієрархічної структури. Автори припустили, що формування описаної структури визначалося тиском парів етанолу в ході синтезу, і його зміна контролювало взаємне розчинення прекурсорів. На Рис. 1.5а представлена мікрофотографія, отримана методом ПЕМ, порошку CZTS / CeO_2 ,

синтезованого без етанолу, і на Рис. 1.5б - в присутності етанолу.

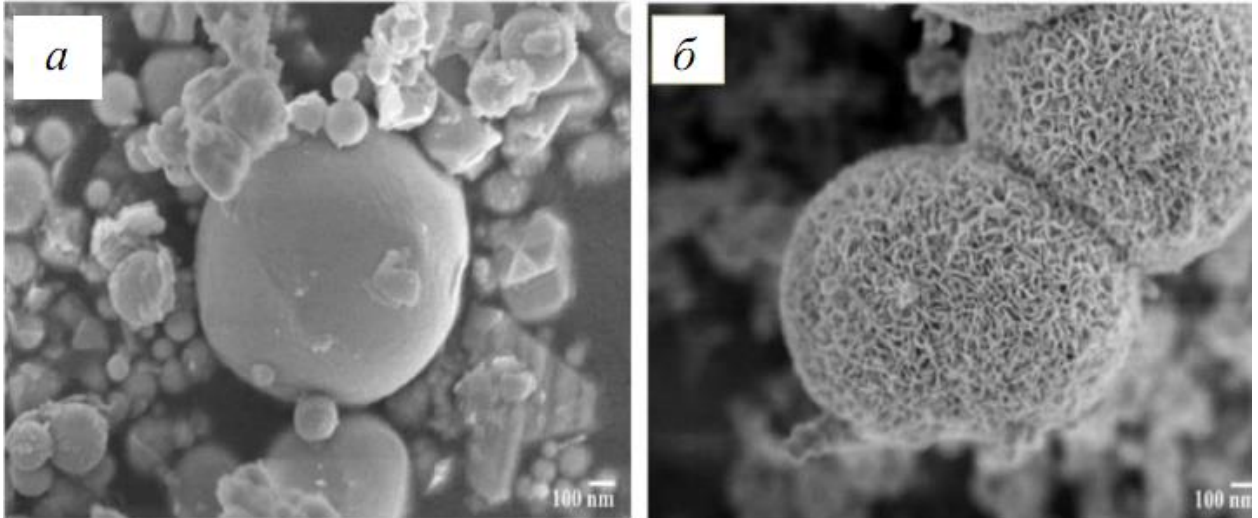


Рис. 1.5 - ПЕМ мікрофотографії шихти CZTS/CeO₂, отриманої без етанолу (а), та за його присутності (б) [18].

На мікрофотографіях видно, що при наявності етанолу в реакційній суміші поверхню частинок оксиду церію покрита пластинами оксиду вісмуту, а при його відсутності поверхню частинок ZnO чиста. Показано, що отриманий в першому випадку композит виявляв більш інтенсивне поглинання у видимій області, ніж окремі його складові (Рис 1.6).

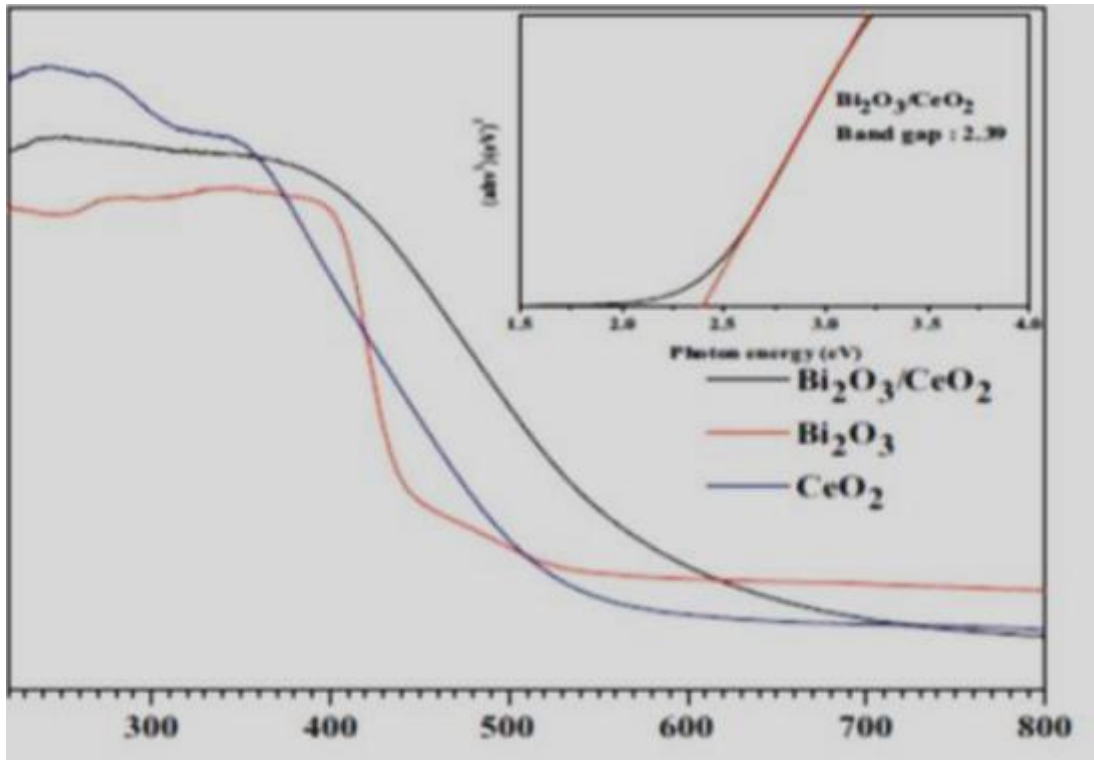


Рис. 1.6 - УФ-спектри поглинання композитів, отриманих у статті [18].

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПЛІВОК ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

2.1 Дослідження морфології поверхні зразків

Морфологія поверхні плівок може бути досліджена методами оптичної та растрової мікроскопії. Середній розмір зерен D в шарах може бути визначений за методом Джефріса за формулою $D = k_0 \sqrt{S / M^{-2} n_z}$, де k_0 – коефіцієнт форми зерна; S – площа ділянки на мікрознімку; M – збільшення; n_z – кількість зерен на обраній ділянці. Крім цього, у ряді випадків можуть бути побудовані гістограми розподілу зерен за розміром, що дозволить більш детально оцінити їх усереднений розмір та морфологічні особливості досліджуваних плівок [25]. Механізм росту та товщина плівок d можуть бути визначені методом фрактографії шляхом фотографування сколу плівки [25].

2.2 Рентгеноструктурні дослідження конденсатів

Структурні дослідження плівок CZTS можуть бути виконані на рентгенівському дифрактометрі у Ni-фільтрованому K_α випромінюванні мідного анода при наступних параметрах роботи рентгенівської трубки: $U = 30$ кВ; $I = 20$ мА. Знімання повинно проводитись в діапазоні кутів 2θ від 20 до 80° , де 2θ – брегівський кут. При дослідженнях має проводитися фокусування рентгенівського проміння за Брегом-Брентано. Фазовий аналіз проводиться шляхом співставлення міжплощинних відстаней та відносних інтенсивностей від досліджуваних зразків та еталона [25].

Якість текстури плівок може бути оцінена за методом Харріса [19-20, 25]. Даний метод особливо прийнятний у випадку дослідження плоских зразків з віссю текстури, яка орієнтована по нормалі до їх поверхні. Полюсна густина визначається за наступною формулою:

$$C_i = \frac{(I_i / I_{0i})}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i / I_{0i})}, \quad (2.1)$$

де I_i, I_{0i} – інтегральні інтенсивності i -го дифракційного піку для плівкового зразка та для еталону;

N – кількість ліній, присутніх на рентгенограмі [25].

Далі можуть бути побудовані залежності $C_i - (hkl)_i$ та $C_i - \varphi$, де φ - кут між віссю текстури та перпендикуляром до кристалографічних площин, яким відповідають відбивання на дифрактограмах, (hkl) , тобто, індекси Міллера. Ці кути розраховуються за стандартною процедурою [21]. Вісь текстури має ті індекси, яким відповідає найбільше значення C_i [25].

Орієнтаційний фактор може бути визначений з наступного виразу:

$$f = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (C_i - 1)^2}, \quad (2.2)$$

В якості еталону неструктурованого зразка може бути використана або відпалена шихта CZTS, або еталонний зразок [25].

Розрахунок сталої a кубічної фази (для γ та δ модифікацій оксиду бісмуту) може бути проведений за положенням $K_{\alpha 1}$ складової усіх найбільш інтенсивних ліній матеріалу з використанням наступного співвідношення:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}, \quad (2.3)$$

де λ - довжина рентгенівського випромінювання;

2.3. Методики вивчення субструктури конденсатів [25]

Рентгенографічний метод може бути також використаний для визначення середнього розміру ОКР L та рівня мікродеформацій ε у плівках за напівшириною дифракційних ліній. Для розділення уширення, зумовленого фізичними (β) та інструментальними (b) ефектами, можуть бути застосовані апроксимації профілю рентгенівської лінії функціями Коші та Гауса [22, 25]. Подальше розділення внесків від дисперсності ОКР та мікродеформацій здійснюється графічним методом Холла, оскільки ці

параметри по різному залежать від кута дифракції. Виходячи з цього, будуються графіки у координатах $\beta \cos \theta / \lambda - (4 \sin \theta / \lambda)$ та $(\beta \cos \theta / \lambda)^2 - (4 \sin \theta / \lambda)^2$. Перетин прямих з віссю ординат дозволяє знайти значення $1/L$ у випадку апроксимації Коші та $1/L^2$ – апроксимації Гауса. Тангенс кута нахилу відповідних прямих до осі абсцис визначається рівнем мікродеформацій у плівках [23, 25].

Таким чином, задача дослідження субструктури плівок оксиду бісмуту зводиться до вимірювання фізичного уширення двох порядків відбивань від площин з кратними індексами Міллера. Розрахунок параметрів субструктури проводився за уширенням дифракційних піків (111)-(222) та (200)-(400) кубічної фази [25].

Крім описаного, рівень мікродеформацій та розмір ОКР може бути визначений методом апроксимації з поданням рентгенівської лінії потрібною згорткою [22, 25]. Параметри субструктури плівок у цьому випадку можуть бути визначені з використанням наступних співвідношень:

$$L = \frac{\lambda}{\cos \theta_1} \cdot \frac{tB_1 - cB_2}{t\beta_1^2 - \beta_2^2}, \quad (2.4)$$

$$\varepsilon^2 = \frac{c\beta_1^2 B_2 - \beta_2^2 B_1}{16tg^2 \theta_1 (cB_2 - tB_1)}, \quad (2.5)$$

де $t = \frac{tg^2 \theta_2}{tg^2 \theta_1}$; $c = \frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2}$; $\beta_i = \sqrt{(B_i)^2 - (b_i)^2}$;

θ_1 та θ_2 – дифракційні кути пари ліній, що аналізуються;

B , b , β – виміряне, інструментальне та фізичне уширення відповідних рентгенівських ліній [25].

Згідно з [23], за величиною мікрореформації та середнім розміром ОКР можна оцінити середню густину дислокацій у плівках халькогенідів.

Усереднена густина дислокацій, що утворюють межі блоків, може бути визначена за наступного співвідношення:

$$\rho_L = \frac{3n}{L^2}, \quad (2.6)$$

де n – кількість дислокацій на кожній з шести граней блоку.

У випадку, коли дислокації розташовані переважно всередині субзерен, густину дислокацій можна отримати з виразу:

$$\rho_\varepsilon = \frac{4}{F} \left(\frac{2\varepsilon}{d_0} \right)^2, \quad (2.7)$$

де F – число, що враховує, у скільки разів зростає енергія дислокації при взаємодії з іншими дислокаціями;

d_0 – період ґратки матеріалу у відповідному напрямі [25].

Прийнявши $n = F = 1$ за співвідношеннями (2.6), (2.7) можна оцінити нижню межу ρ_L та верхню межу ρ_ε

Таким чином, співвідношення (2.6) – (2.7) дозволяють зробити оцінку концентрації дислокацій, які знаходяться в об'ємі ОКР, на їх межах та загальну концентрацію [25].

Всі процедури з обробки профілю дифракційних ліній: вилучення фону, згладжування, розділення K_α дублету – проводяться з використанням традиційного програмного забезпечення дифрактометра, а саме – пакету прикладних програм DIFWIN [25].

2.4 Методики дослідження оптичних властивостей плівок CZTS

Оптичні дослідження напівпровідникових плівок можуть бути проведені на спектрофотометрі в діапазонах довжин хвиль: $\lambda = (300-900)$ нм; Для покращення результатів вимірювань може бути використана двопробенева схема, що дасть можливість усунути вплив на кінцеві результати прозорості скляної підкладки. Знімаються спектральні залежності коефіцієнта відбиття $R(\lambda)$ та пропускання $T(\lambda)$ [25]. Для вимірювання спектрів відбиття світла може бути використана приставка для забезпечення подвійного відбиття світла від поверхні експериментальних зразків при зніманні, з урахуванням його відбиття від контрольного зразка [25].

Відомо, що з урахуванням багатократного відбиття світла від поверхонь всередині зразка, для оптичного пропускання шарів справедливий вираз [25]:

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)}, \quad (2.8)$$

Звідси може бути визначений коефіцієнт поглинання матеріалу [25]:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{-(1-R^2) + \left((1-R)^4 + 4T^2 R^2 \right)^{1/2}}{2TR^2} \right), \quad (2.9)$$

або

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{R^2} \left(-\frac{(1-R)^2}{2T} + \left(\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right)^{1/2} \right) \right). \quad (2.10)$$

Для визначення оптичної ширини забороненої зони E_g матеріалу справедливим буде використати наступне співвідношення, справедливе для прямозонних матеріалів [25]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (2.11)$$

де A – деяка константа, яка залежить від ефективної маси носіїв заряду у матеріалі;

$h\nu$ – енергія оптичних квантів.

З цього рівняння випливає, що екстраполяція лінійної частини графіка $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ на вісь енергій дозволяє визначити ширину забороненої зони напівпровідника [25].

За спектрами відбиття світла $R(\lambda)$, в області слабого поглинання випромінювання можуть бути розраховані спектри заломлення $n(\lambda)$ та екстинкції $k(\lambda)$ плівок. Загальновідомо, що ці коефіцієнти пов'язані між собою формулою Френеля [25]:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (2.12)$$

де $k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}$.

Розрахувавши спектральні залежності k , можна знайти відповідні залежності $n(\lambda)$:

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2}. \quad (2.13)$$

Із значень коефіцієнтів заломлення та екстинкції можна визначити реальну ε_1 та уявну ε_2 частини оптичної діелектричної сталої плівок за наступними співвідношеннями [25]:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (2.14)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk, \quad (2.15)$$

де $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = (n+ik)^2$.

РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ПІДКЛАДКИ НА ОСНОВНІ ФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВОК ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

3.1 Структурні властивості хімічно осаджених плівок CZTS

Крім плівок CZTS, синтезовані шари твердих розчинів. Знімки поверхні зразків CZTS до і після відпалу представлені на рис 3.1.

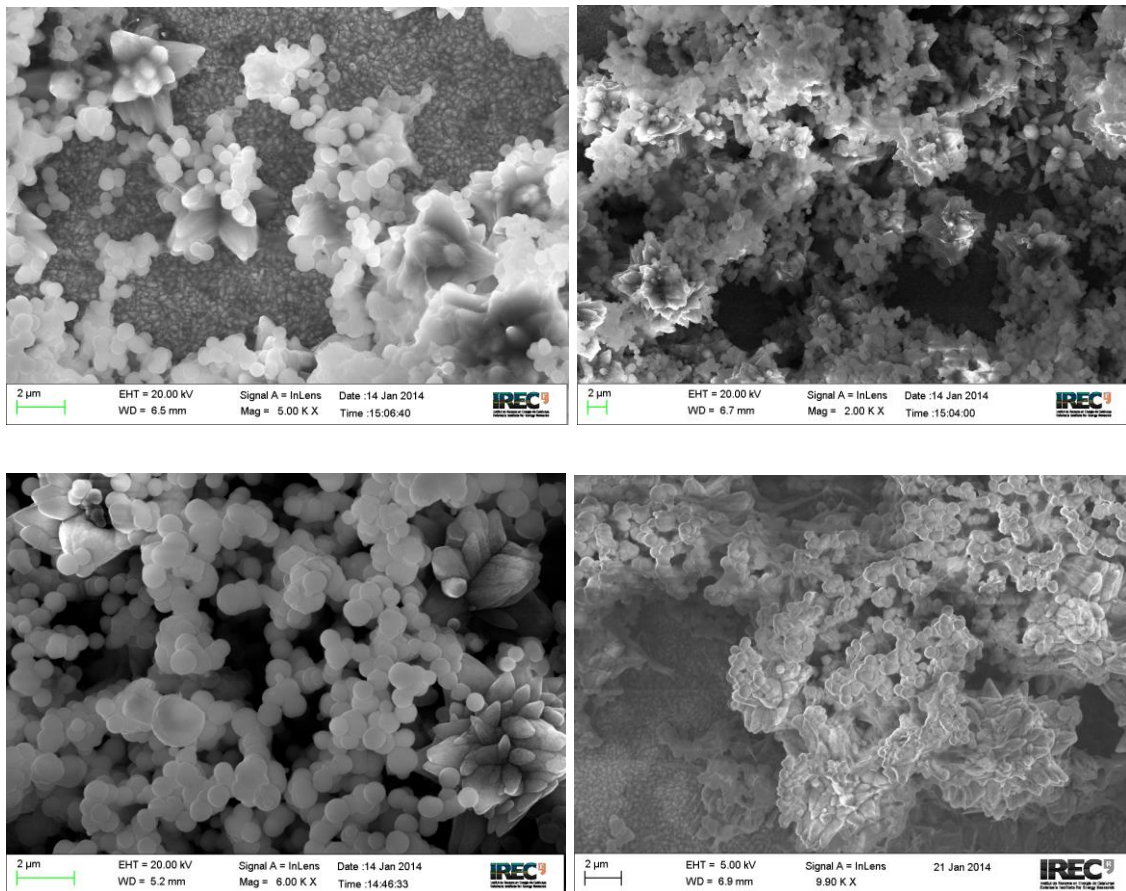


Рисунок 3.1 – Електронно–мікроскопічне зображення поверхні свіже отриманих плівок CZTS синтезованих при різному часі , хв: 30 (а); 60 (б); 120 (с) і плівки після відпалу при часі осадження 60 хв (г)

Як видно з рисунка, при тривалості осадження 30 хв (рис. 3.1 а) на підкладці відбувається формування острівців твердого розчину, збільшення тривалості осадження до 60 хв (рис. 3.1 б) приводить до зарощування проміжків між ними, і при 120 хв до формування високопористих

лабіринтових структур (рис. 3.15 в). Відпалювання синтезованих конденсатів (рис. 3.1 г) при $T = 723$ К в атмосфері сірки приводить до зрощення наноточок з діаметром 0,5–0,7 мкм в пористі агрегати.

На рис. 3.2 представлені спектри EDAX від конденсатів синтезованих при тривалості осадження 60 хв до (Рис. 3.2 а) та після їх відпалювання (Рис. 3.2 б). Як видно з рисунків, на спектрах крім елементів, що належать плівкам, зафіксовані сторонні елементи, що належать FTO та підкладці, оскільки досліджені плівки були тонкими та високопористими.

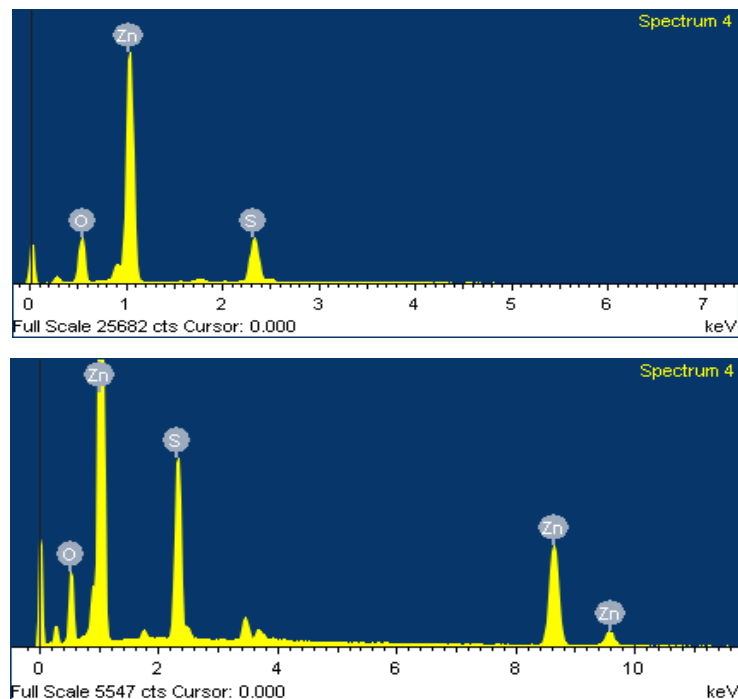


Рисунок. 3.2 – Типові спектри EDAX від плівок, отриманих при тривалості 60 хв до (а) і після відпалу (б) в атмосфері S

У таблиці 3.1 представлені результати визначення елементного складу шарів методом EDAX. Як видно з таблиці, у міру збільшення тривалості осадження шарів атомна концентрація сірки в зразках збільшується. До аналогічного ефекту приводить відпалювання зразків у атмосфері сірки.

Таблиця 3.1 – Хімічний склад конденсатів CZTS синтезованих при різному час осадження до і після відпалу

Концентрація C , at. %	τ , хв			
	До відпалу			Після відпалу
	30	60	120	60
O	61,35	58,25	22,79	41,10
S	9,86	12,26	14,06	20,66
Zn	28,79	29,49	63,15	38,24

Фазовий аналіз показав (рис.3.3), що на дифрактограмах від отриманих зразків домінують лінії на кутах $31,85^{\circ}$, $36,35^{\circ}$, $66,55^{\circ}$, які зміщені відносно положення відбивань від площин (100), (101), (200) гексагональної фази оксиду цинку.

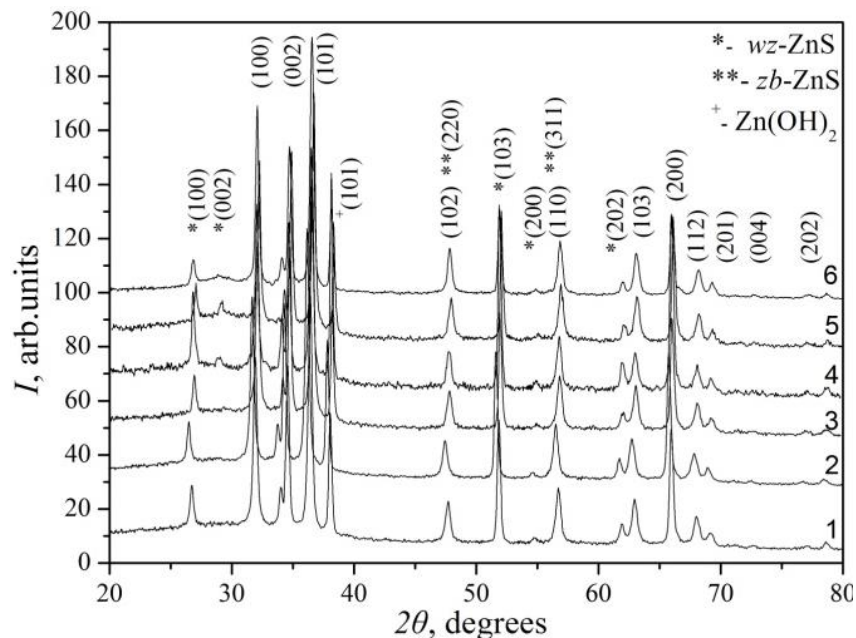


Рисунок 3.3 – Дифрактограми від плівок CZTS синтезованих при різному часі τ , хв: 30 (1); 45 (2); 60 (3); 4 – 90; 5 – 120; 6 – 60 (після відпалу)

Це свідчить про формування твердого розчину CZTS гексагональної модифікації, який має відмінні від CZTS значення сталих ґратки a , c . Також, на дифрактограмах присутні досить інтенсивні лінії, що відповідають відбиванням від площин (100), (002), (103) вюрцитної фази сульфїду цинку.

На деяких дифрактограмах на малих кутах був зареєстрований пік від сторонньої фази $Zn(OH)_2$ [17, JCPDS 002–124], що може бути результатом вбудовування атомів прекурсорів в процесі хімічної реакції в кристалічну ґратку конденсату. Аналіз літературних джерел свідчить, що відпалювання конденсатів у вакуумі приводить до розкладання даної сполуки.

Розрахунок полюсної густини синтезованих шарів твердих розчинів показав, що конденсати мають слабо виражену ($f = 1,94 - 2,30$ ум.од.) аксіальну текстуру росту [2]. Така текстура є не типовою для плівок оксиду цинку, де в основному спостерігається текстура росту [002]. До зміни текстури плівок може вести вбудовування атомів сірки у кристалічну структуру оксиду цинку. Як видно з рис. 3.4 якість текстури росту конденсатів слабо залежить від тривалості їх осадження.

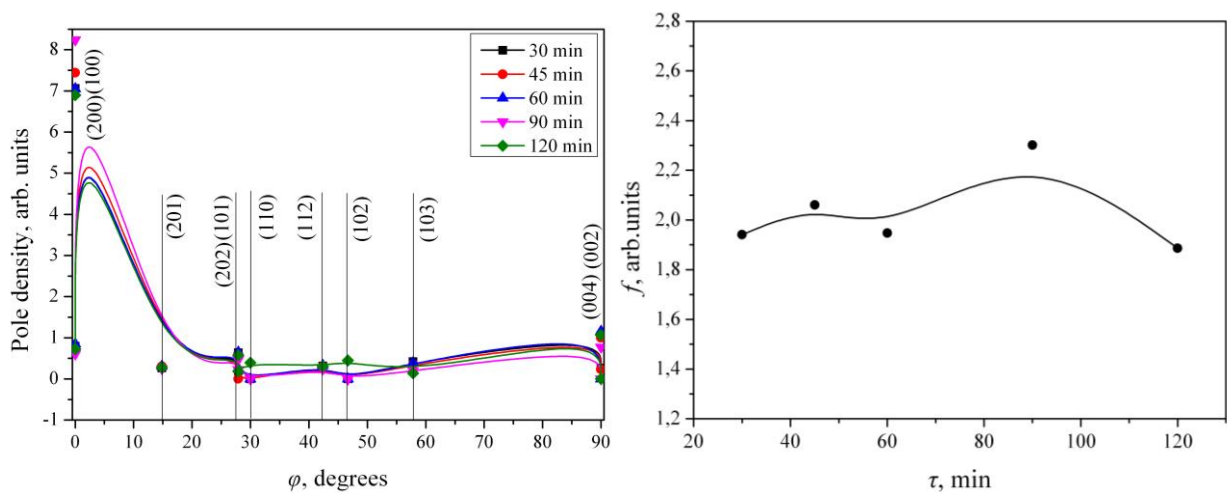


Рисунок 3.4 – Залежність полюсної густини P_i від кута ϕ між віссю текстури і нормаллю до площини відбиття для плівок синтезованих при різній тривалості τ (а), залежність орієнтаційного фактору f від τ (б)

На рис. 3.5. представлені залежності значень сталих ґратки матеріалу від тривалості осадження плівок. Пунктирною лінією на рисунку відзначені довідкові дані для оксиду цинку [17, JCPDS 79–0205].

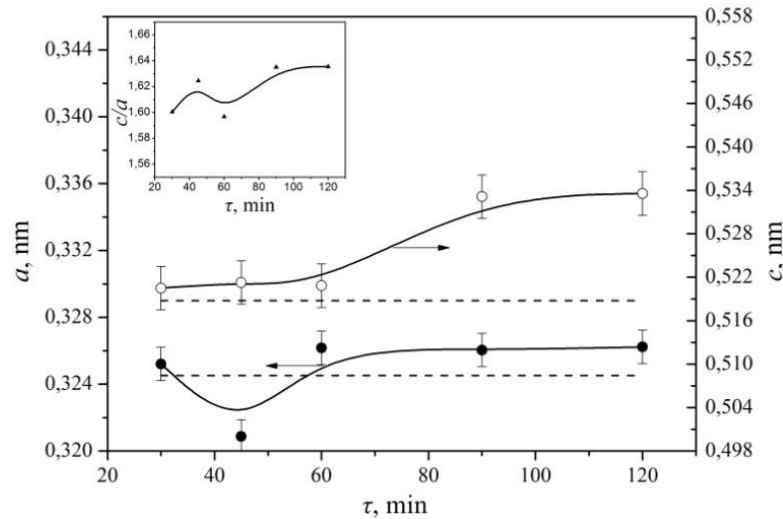


Рисунок 3.5 – Залежність постійних ґратки матеріалу a і c , та їх відношення c/a (на вставці) від часу синтезу плівок

Як видно з рисунка, значення періоду ґратки шарів великої товщини ($\tau = 60\text{--}120$ хв) перевищують значення наведені в довіднику для CZTS, що очевидно обумовлено присутністю в плівках атомів сірки, концентрація яких, як було встановлено раніше, збільшується в процесі синтезу шарів.

Залежності розмірів ОКР в напрямі перпендикулярному кристалографічним площинам (002), (101), (100), отримані з використанням виразу (5), від часу осадження плівок наведені на рис. 3.6.

З рис.3.6 видно, що розмір ОКР у плівках осаджених при різному часі синтезу є практично не змінним в усіх кристалографічних напрямках для яких розраховувалося L . Значення розмірів ОКР лежать в інтервалі $L_{(100)} = (32,8\text{--}33,1)$ нм, $L_{(002)} = (35,5\text{--}36,0)$ нм, $L_{(101)} = (37,6\text{--}38,0)$ нм. Ці значення дещо менші зафіксованих нами електроннографічно. Це свідчить про те, що кристаліти складають з декількох субзерен.

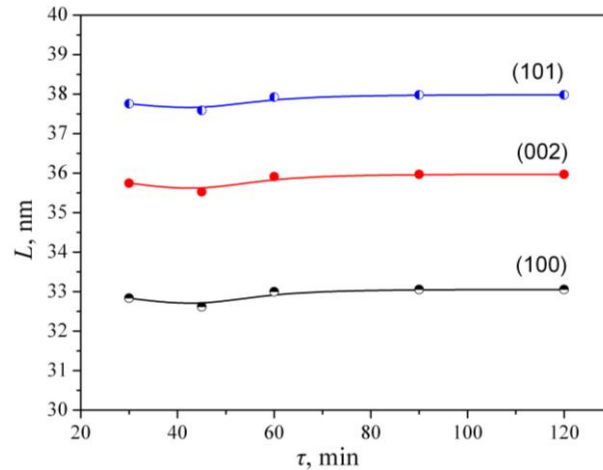


Рисунок 3.6 – Вплив тривалості синтезу плівок CZTS на розмір ОКР

3.2 Вплив температури підкладки на структурні та оптичні властивості нанокристалічних плівок CZTS отриманих методом спреї-піролізу

На рис. 3.7 представлені електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок оксиду бісмуту нанесених методом спреї-піролізу при різних температурах підкладки.

Як видно з рис. 3.7 при температурах вищих за 473 К на підкладці утворювалися суцільні нанокристалічні плівки, які мали добру адгезію до підкладки, а також характеризувалися відсутністю тріщин на поверхні. Середній розмір кристалітів у конденсатах складав $D = (25-27 \text{ нм})$. При збільшенні температури нанесення шарів до 673 К розмір зерен зростав. При цьому товщина плівок, яка визначалась методом фрактографії, становила $d = (0,8-1,2) \text{ мкм}$.

На вставках рис. 3.7 (в, г) наведені типові спектри EDAX від синтезованих шарів. Їх аналіз дозволив визначити елементний склад плівок CZTS. Результати отримані для шарів нанесених при різних температурах підкладки узагальнені у таблиці 3.2.

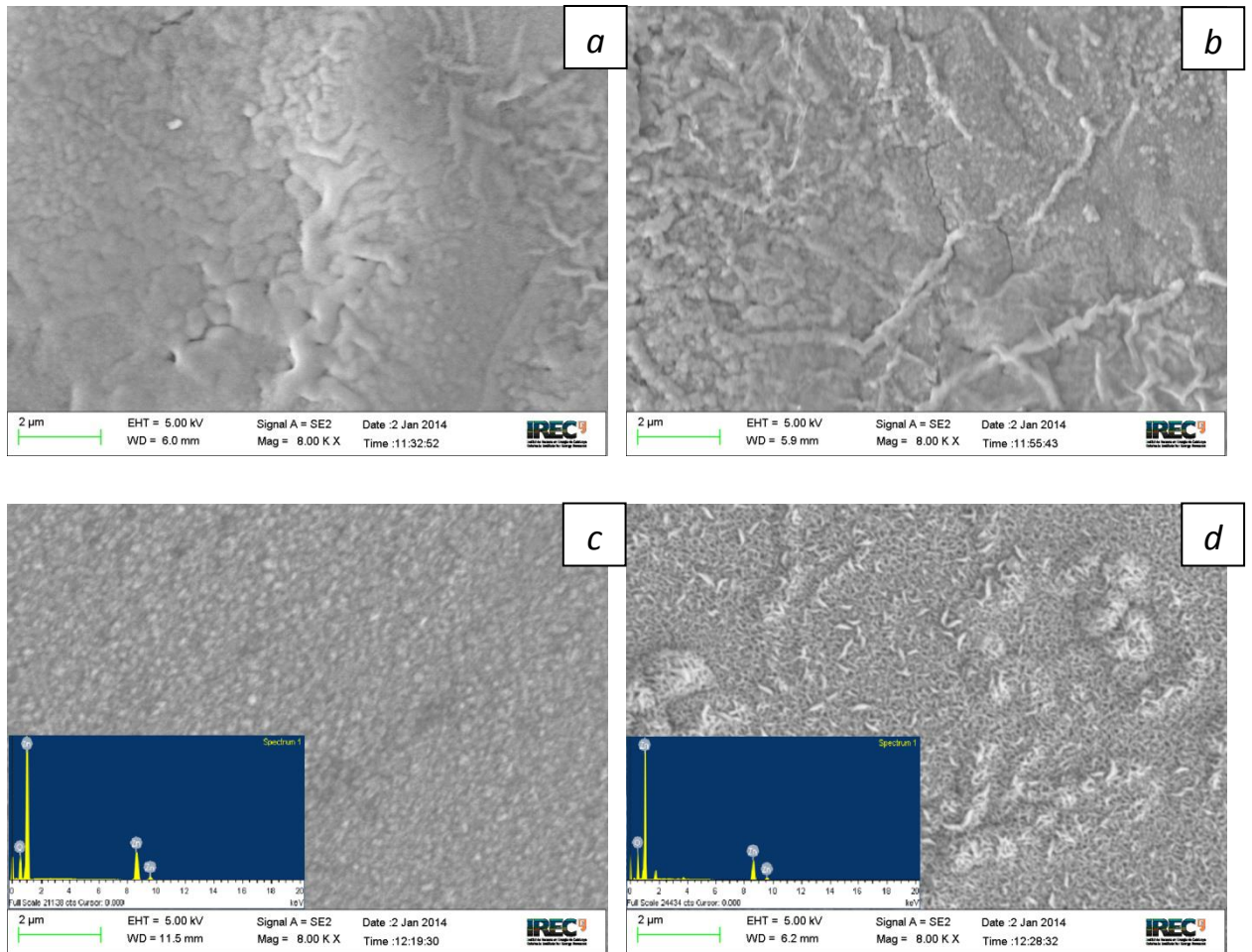


Рисунок 3.7 – Електронно–мікроскопічні знімки поверхні плівок CZTS, отриманих на неорієнтуючих підкладках при температурах T_s , К: 473 (a), 573 (b), 623 (c) та 673 (d). На вставці представлені спектри EDAX від плівок (c, d)

Таблиця 3.2 – Результати розрахунків сталих ґратки за методом Нельсона–Ріллі та елементний склад плівок CZTS нанесених при різних температурах підкладки

T_s , К	1-ша ітерація			5-а ітерація			C_{Zn} , ат. %	C_{O} , ат. %	γ	E_g , eВ
	a , нм	c , нм	c/a	a , нм	c , нм	c/a				
473	0,32524	0,52002	1,5989	0,32543	0,51957	1,5966	41,8	58,2	1,39	3,30
523	0,32496	0,51880	1,5965	0,32554	0,51507	1,5822	42,3	57,7	1,36	3,27
573	0,32461	0,51906	1,5990	0,32494	0,51693	1,5908	42,6	57,4	1,35	3,24
623	0,32483	0,52095	1,6038	0,32477	0,52111	1,6046	44,3	55,7	1,26	3,18
673	0,32524	0,52002	1,5989	0,32543	0,51957	1,5966	44	56	1,27	3,21
Довідник	$a = 0,3253$ нм; $c = 0,5213$ нм, $c/a = 1,6025$ [107, JCPDS № 01-089-1397], $E_g = 3,37$ eВ [3-5]									

Як видно з таблиці 3.2, плівки нанесені у всьому дослідженому інтервалі T_s мають деякий надлишок кисню над цинком. При цьому стехіометрія конденсатів покращується при підвищенні температури підкладки ($\gamma = 1,39 - T_s = 473$ К, $\gamma = 1,26 - T_s = 623$ К). Домішки пов'язані з забрудненням плівок матеріалами прекурсорів у шарах не виявлені. Аналогічні результати отримані авторами роботи [18].

ВИСНОВКИ

Під час написання дипломної роботи я засвоїв методику роботи з літературними джерелами, засвоїв технології роботи з академічними виданнями та їх електронними версіями.

Було встановлено, що на морфологічні, структурні, субструктурні, оптичні та електрофізичні властивості моно-, полікристалів, шихти, масивних зразків та тонких плівок оксиду вісмуту суттєвий вплив мають такі фізико-технологічні параметри їх отримання, як:

- Технологія одержання матеріалу;
- Температура випарування матеріалу;
- Температура відпалювання;
- Температура підкладки;
- Тиск парціальних газів у вакуумній камері;
- Присутність домішок тощо.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. T.N. Soitah, Y. Chunhui, Y. Yong, N. Yinghua, S. Liang, Properties of CZTS thin films prepared via a modified Pechini route, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 1372 – 1377.
2. H.T. Fan, X.M. Teng, S.S. Pan, C. Ye, G.H. Li, L.D. Zhang, Optical properties of δ - CZTS thin films grown by reactive sputtering, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 231916(3).
3. S. Condurache-Bota, N. Tigau, A.P. Rambu, G.G. Rusu, G.I. Rusu, Optical and electrical properties of thermally oxidized bismuth thin films, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 10545 – 10550.
4. M. Vila, C. Diaz-Guerra, J. Piqueras, α -CZTS microcrystals and microrods: Thermal synthesis, structural and luminescence properties, *J. Alloy Compd.* 548 (2013) 188 – 193.
5. H. Kim, C. Jin, S. Park, W.I. Lee, I.-J. Chin, C. Lee, Structure and optical properties of Bi_2S_3 and CZTS nanostructures synthesized via thermal evaporation and thermal oxidation routes, *Chem. Eng. J.* 215-216 (2013) 151 – 156.
6. D. Shan, J. Zhang, H.-G. Xue, Y.-C. Zhang, S. Cosnier, S.-N. Ding, Polycrystalline bismuth oxide films for development of amperometric biosensor for phenolic compounds, *Biosens. Bioelectron.* 24 (2009) 3671 – 3676.

7. X. Liu, W. Bian, C. Tian, Morphology, structure and optical properties of 3D CZTS hierarchical architectures, *Mater. Lett.* 112 (2013) 1 – 4.
8. A. Iljinas, S. Burinskas, J. Dudonis, Synthesis of bismuth oxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering, *Acta Phys. Pol. A* 120(1) (2011) 60 – 62.
9. Y.D. Shen, Y.W. Li, W.M. Li, J.Z. Zhang, Z.G. Hu, J.H. Chu, Growth of CZTS ultrathin films by atomic layer deposition, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 3449 – 3456.
10. I.M. Chernenko, K.V. Chasovsky, V.F. Katkov, δ -phase CZTS films stabilization at 300 K, *Physics and Chemistry of Solid State* 3(3) (2002) 531 – 534 (in Ukrainian).
11. H.T. Fan, S.S. Pan, X.M. Teng, C. Ye, G.H. Li, L.D. Zhang, δ - CZTS thin films prepared by reactive sputtering: fabrication and characterization, *Thin Solid Films* 513 (2006) 142 – 147.
12. C.L. Gomez, O. Depablos-Rivera, P. Silva-Bermudez, S. Muhl, A. Zeinert, M. Lejeune, S. Charvet, P. Barroy, E. Camps, S.E. Rodil, Opto-electronic properties of bismuth oxide films presenting different crystallographic phases, *Thin Solid Films* 578 (2015) 103 – 112.

13. L.-C. Tien, Y.-H. Liou, Synthesis of CZTS nanocones over large areas by magnetron sputtering, *Surf. Coat. Tech.* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.01.072>.
14. P. Lunca Popa, S. Sonderby, S. Kerdsongpanya, J. Lu, N. Bonanos, P. Eklund, Highly oriented δ - CZTS thin films stable at room temperature synthesized by reactive magnetron sputtering, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 046101(3).
15. X. Yang, X. Lian, S. Liu, C. Jiang, J. Tian, G. Wang, J. Chen, R. Wang, Visible light photoelectrochemical properties of β - CZTS nanoporous films: a study of the dependence on thermal treatment and film thickness, *Appl. Surf. Sci.* 282 (2013) 538 – 543.
16. R. Yuvakkumar, S.I. Hong, Structural, compositional and textural properties of monoclinic α -CZTS nanocrystals, *Spectrochim. Acta* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2015.02.093>.
17. T. Takeyama, N. Takahashi, T. Nakamura, S. Itoh, Microstructure characterization of δ - CZTS thin film under atmospheric pressure by means of halide CVD on c-sapphire, *J. Cryst. Growth* 275 (2005) 460 – 466.
18. J.-H. Eom, H.-J. Jung, J.-H. Han, J.-Y. Lee, S.-G. Yoon, Formation of bismuth nanocrystals in CZTS thin films grown at 300 K by pulsed laser deposition for thermoelectric applications, *ECS Journal of Solid State Science and technology* 3(10) (2014) P315 – P319.

19. B.L. Zhu, X.Z. Zhao, Study on structure and optical properties of CZTS thin films prepared by reactive pulsed laser deposition, *Opt. Mater.* 29 (2006) 193 – 198.
20. E. Bartonickova, J. Cihlar, K. Castkova, Microwave-assisted synthesis of bismuth oxide, *Processing and Application of ceramics* 1(1-2) (2007) 29 – 33.
21. X. Ji-Yong, T. Mo-Tang, C. Cui, J. Sheng-Ming, C. Yong-Ming, Preparation of α - CZTS from bismuth through low-temperature oxidation, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 22 (2012) 2289 – 2294.
22. K. Laurent, G.Y. Wang, S. Tusseau-Nenez, Y. Leprince-Wang, Structure and conductivity studies of electrodeposited δ - CZTS, *Solid State Ionics* 178 (2008) 1735 – 1739.
23. L. Leontie, M. Caraman, M. Alexe, C. Harnagea, Structural and optical characteristics of bismuth oxide thin films, *Surf. Sci.* 507-510 (2002) 480 – 485.
24. R.B. Patil, J.B. Yadav, R.K. Puri, V. Puri, Optical properties and adhesion of air oxidized vacuum evaporated bismuth thin films, *J. Phys. Chem. Solids* 68 (2007) 665 – 669.
25. Іващенко М.М. Структурні, оптичні та електрофізичні властивості плівок CdSe та ZnSe і гетеропереходів на їх основі: дис. канд. фіз.-мат. наук: 01.04.01 / Іващенко Максим Миколайович. – Суми, 2014. – 163 с.