

**Государственное научное учреждение
«ИНСТИТУТ ФИЗИКИ имени Б.И. СТЕПАНОВА
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»**

Объект авторского права
УДК 543.421/.424

**МАЗАНИК
Александр Васильевич**

**СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР И
ТОНКИХ ПЛЕНОК ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ И
СЕНСОРИКИ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук
по специальности 01.04.05 – оптика

Минск, 2025

Работа выполнена в Белорусском государственном университете.

Научный консультант: **Стрельцов Евгений Анатольевич**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии и электрохимии химического факультета Белорусского государственного университета

Официальные оппоненты: **Зенькевич Эдуард Иосифович**, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры технической физики факультета информационных технологий и робототехники Белорусского национального технического университета

Лазарук Сергей Константинович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий научно-исследовательской лабораторией «Интегрированные микро- и наносистемы» учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Войтехович Сергей Владимирович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред учреждения Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»

Оппонирующая организация: **Учреждение образования «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы»**

Защита состоится 18 марта 2025 г. в 14³⁰ часов на заседании совета по защите диссертаций Д 01.05.01 при Институте физики НАН Беларуси по адресу: 220072, Минск, пр.-т Независимости, 68-2, тел. ученого секретаря совета: 270-87-98, m.parkhots@ifanbel.bas-net.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики НАН Беларуси.

Автореферат разослан «17» февраля 2025 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций,
канд. физ.-мат. наук



М.В. Пархоц

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день фотовольтаика (прямое преобразование солнечной энергии в электричество) является важным элементом мировой энергетики. Суммарная мощность установленных фотовольтаических систем превысила 1 ТВт. Кроме того, солнечная энергия может быть использована для фотоэлектролиза и фотокатализа.

В настоящее время на рынке фотоэлектрических преобразователей доминируют моно- и поликристаллический кремний. Вместе с тем, в силу непрямых оптических переходов кремний характеризуется сравнительно малым коэффициентом поглощения света, что влечет за собой необходимость использования достаточно толстых (сотни микрон) слоев и, соответственно, повышает материалоемкость технологии. Малые значения коэффициента поглощения требуют достижения высоких значений диффузионной длины неосновных носителей заряда в базовой области, что накладывает жесткие требования к содержанию рекомбинационно-активных центров и одновременно делает кремниевые солнечные элементы (СЭ) достаточно уязвимыми к внешним воздействиям (например, радиационному). Кроме того, ширина запрещенной зоны кремния (1,1 эВ) несколько меньше значения, соответствующего максимально достижимой эффективности фотоэлектрического преобразования (1,4–1,5 эВ в зависимости от спектрального состава падающего солнечного излучения).

Широкое распространение получили тонкопленочные фотопреобразующие структуры, где в качестве поглощающего и буферного слоев используются соответственно теллурид и сульфид кадмия – прямозонные полупроводники с высокими коэффициентами поглощения. Однако токсичность кадмия и его соединений является существенным недостатком фоточувствительных структур данного типа.

Другие хорошо известные соединения, дихалькогениды меди-индия-галлия (CuInS_2 , CuInSe_2 , CuGaS_2 и др.), также применяемые в коммерческих солнечных элементах, содержат достаточно редкие и дорогие индий и галлий, что ограничивает перспективы их широкомасштабного применения. Прямозонные полупроводники со структурой кестерита $\text{Cu}^{+1}_2\text{Zn}^{+2}\text{Sn}^{+4}\text{X}^{-2}_4$ (X – S, Se) не содержат редких и токсичных элементов. Однако эти материалы характеризуются малыми значениями энергии образования собственных точечных дефектов (в первую очередь, антиструктурных) и, соответственно, их большой концентрацией. Это приводит к существованию протяженных хвостов плотности электронных состояний и, как следствие, низким значениям напряжения холостого хода.

Солнечные элементы на основе органо-неорганических перовскитов вида $APbX_3$ (A – метиламмоний, формаидин или цезий, X – галоген), среди которых наиболее известным является соединение $CH_3NH_3PbI_3$, начиная с 2009 года демонстрируют быстрый рост эффективности фотоэлектрического преобразования энергии, которая в настоящее время превысила 26 %. Достоинствами данных материалов являются относительная простота синтеза (поглощающий слой, как правило, получают методом центрифугирования раствора с последующим прогревом при температуре не выше 100 °C), высокий коэффициент поглощения света (достаточно использовать слои толщиной не более 0,5 мкм), возможность достижения ширины запрещенной зоны, соответствующей максимальной эффективности фотоэлектрического преобразования, посредством изменения составов катионной и анионной подрешеток. Кроме того, данные материалы характеризуются малой глубиной залегания энергетических уровней собственных точечных дефектов. В результате последние не действуют как центры безызлучательной рекомбинации, вследствие чего время жизни носителей заряда может достигать значений порядка 10^{-6} с, а диффузионная длина – порядка 10^{-6} м, то есть превышать толщину поглощающего слоя. Однако серьезной проблемой органо-неорганических перовскитов является их недостаточная стабильность по отношению к влаге, кислороду, повышенным температурам и свету. Первые три проблемы могут быть эффективно решены посредством инкапсуляции и обеспечения эффективного теплоотвода. Повышение фотостабильности является более сложной задачей и требует оптимизации не только состава поглощающего слоя, но и функциональных слоев (электронно- и дырочнотранспортных, контактных) и интерфейсов между ними. Очевидно, что решение данной задачи невозможно без глубокого понимания сущности фотоиндуцированных процессов, протекающих в перовскитных солнечных элементах.

Эффект размерного квантования энергии электронов при переводе халькогенидных полупроводников в наноразмерное состояние позволяет управлять их электронными спектрами и, соответственно, оптическими, фотоэлектрическими и фотоэлектрохимическими свойствами, расширяя круг их возможных применений. Получены солнечные элементы на основе пленок, сформированных квантовыми точками (КТ) халькогенидов металлов, а также гетероструктур КТ с широкозонными полупроводниковыми оксидами металлов (TiO_2 , ZnO , WO_3 и др.). Однако в таких системах не до конца решены проблемы фотостабильности и физико-химической инженерии твердотельных гетерограниц.

Резюмируя, можно заключить, что на сегодняшний день, несмотря на имеющееся многообразие полупроводниковых материалов для солнечной

энергетики, остаётся актуальным целый ряд научных направлений, а именно, поиск новых экологичных прямозонных полупроводниковых соединений, дальнейшее исследование механизмов фотогенерации, транспорта и рекомбинации фотозарядов в солнечных элементах, а также развитие методов неразрушающего *in situ* и *operando* контроля методами оптической спектроскопии. Такие исследования открывают возможность создания систем нового поколения, удовлетворяющих критериям высокой эффективности фотоэлектрического преобразования солнечной энергии, экономичности, экологичности и стабильности в реальных условиях эксплуатации.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с научными программами (проектами), темами. Работа выполнена в НИЛ энергоэффективных материалов и технологий кафедры энергофизики физического факультета Белорусского государственного университета. Тема работы соответствует п. 1. «Энергетика», п. 6. «Электроника и фотоника» и п. 8. «Многофункциональные материалы и технологии» Перечня приоритетных направлений научных исследований Республики Беларусь на 2016–2020 годы, утвержденного постановлением № 190 Совета Министров Республики Беларусь от 12.03.2015, а также приоритетному направлению научной, научно-технической и инновационной деятельности на 2021–2025 гг. «4. Машиностроение, машиностроительные технологии, приборостроение и инновационные материалы: лазерные, плазменные, оптические технологии и оборудование; микро-, опто- и СВЧ-электроника, фотоника, микросенсорика» (перечень утвержден Указом Президента Республики Беларусь от 07.05.2020 № 156).

Работа проводилась в рамках выполнения следующих программ и отдельных проектов:

1. «Исследование электромагнитных процессов в наноструктурах и композитных материалах с целью создания на их основе новых элементов для опто- и радиоэлектроники», Государственная программа научных исследований (ГПНИ) Республики Беларусь «Электроника и фотоника», задание 1.2.05, ГР № 20115402, 2011–2013 гг., ответственный исполнитель.

2. «Новые методы улучшения параметров светоизлучающих и фоточувствительных полупроводниковых наноструктур (планарные нанокристаллы, наночастицы и плазмонные структуры)», ГПНИ «Электроника и фотоника», задание 2.2.19.1, ГР № 20142121, 2014–2015 гг., ответственный исполнитель.

3. «Экологичные высокоэффективные фотовольтаические элементы и фотодетекторы на основе наноструктурированных оксидных и сульфидных соединений висмута и меди», ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника», задание 1.2.02, ГР № 20162088, 2016–2020 гг., руководитель.

4. «Исследование и разработка малотоксичных и фотостабильных материалов для солнечной энергетики», ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», задание 2.2.3, ГР № 20211914, 2021–2025 гг., руководитель.

5. “Stable Next-Generation Photovoltaics: Unraveling degradation mechanisms of organic and perovskite solar cells by complementary characterization techniques”, COST action MP1307, <http://stabilenextsol.eu/partners/>, 2014–2018 гг., участник.

6. «Исследование процессов фотодеградации органических солнечных элементов», белорусско-израильский научно-исследовательский проект, договор № Ф16МС-15 с Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (БРФФИ), ГР № 20162960, 2016–2018 гг., руководитель.

7. «Нестационарные оптические процессы в компенсированном карбиде кремния и халькогенидных 2D полупроводниках», белорусско-литовский научно-исследовательский проект, договор № Ф17ЛИТГ-009 с БРФФИ, ГР № 20171090, 2017–2018 гг., руководитель.

8. «Архитектура и стабильность дырочно-транспортного слоя в перовскитных солнечных элементах», белорусско-китайский научно-исследовательский проект, договор № Ф20ПТИ-019 с БРФФИ, ГР № 20201377, 2020–2022 гг., руководитель.

Цель, задачи, объект и предмет исследования. *Целью* работы являлось установление механизмов процессов, протекающих при взаимодействии оптического излучения с наноструктурами и тонкими пленками на основе полупроводниковых бинарных и сложных халькогенидов, органо-неорганических перовскитов, оксидных и сложнооксидных соединений, для создания перспективных солнечных элементов, фотодетекторов и сенсорных систем.

Для достижения поставленной цели решались следующие *задачи*:

1. Разработка методологии характеристики ансамблей полупроводниковых наночастиц и наноструктурированных пленок комплексом оптических методов (спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), спектроскопии поглощения, фотолюминесценции (ФЛ), фототока) с целью установления свойств данных объектов в зависимости от условий синтеза, материала подложки и др.

2. Проведение оптической диагностики инкапсулированных фоточувствительных структур с учетом проблемности применения широкого круга традиционных методов характеризации и анализа (микроскопии, дифрактометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и др.), а также фоточувствительных структур, контактирующих с растворами электролитов.

3. Определение закономерностей фотоиндуцированных изменений рабочих характеристик перовскитных солнечных элементов в условиях имитации их жизненного цикла (освещение – нахождение в темноте), а также фотоэлектрохимических систем; установление факторов, ответственных за эти изменения, и разработка методов подавления фотоиндуцированной деградации рабочих параметров.

4. Увеличение электропроводности пленок диоксида олова наноструктурированным оксидом графена при сохранении высокого светопропускания.

5. Развитие подходов к улучшению оптических и фотоэлектрохимических свойств халькогенидных и оксидных полупроводниковых материалов посредством подавления в них безызлучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда.

6. Установление закономерностей радиационного воздействия на фотоэлектрические свойства полупроводниковых пленок халькогенидов кадмия.

7. Установление фундаментальных оптических, электрофизических, фотоэлектрических и фотоэлектрохимических свойств нетоксичных полупроводниковых соединений висмута (ванадат, оксогалогениды, оксосульфид), перспективных для создания солнечных элементов нового поколения, фотокатализа и сенсорики.

Объектами исследования являлись тонкие, в том числе, наноструктурированные пленки халькогенидов кадмия CdX ($X = S, Se, Te$), гетероструктуры CdS с широкозонными оксидами (In_2O_3, TiO_2 и ZnO), диоксид олова, модифицированный наноструктурированным оксидом графена, гибридные органо-неорганические перовскиты составов $MAPbI_3$, $Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI_{2.7}Br_{0.3}$ и $Cs_{0.05}MA_{0.14}FA_{0.81}PbI_{2.55}Br_{0.45}$ (MA – метиламмоний, FA – формамидин) и солнечные элементы на их основе, дисульфид таллия-индия $TlInS_2$, полупроводниковые соединения меди (Cu_2O) и висмута ($BiVO_4, BiOI, BiOBr, Bi_{10}O_6S_9, CuBi_2O_4$).

Предметом исследования являлись оптические, электрофизические, фотоэлектрические и фотоэлектрохимические свойства указанных выше объектов, их стабильность, а также корреляция этих свойств с условиями синтеза и структурой.

Научная новизна полученных результатов определяется

- установлением особенностей спектров КРС ансамблей наночастиц и наноструктурированных пленок сульфида и селенида кадмия и определенными из них корреляциями между условиями синтеза и свойствами данных объектов;

- установлением закономерностей и общности влияния облучения высокоэнергетичными частицами (электроны, протоны) на электрофизические и фотоэлектрические свойства пленок халькогенидов кадмия;

- установлением закономерностей изменения оптических и (фото)электрохимических свойств пленок SnO_2 при их модифицировании наноструктурированным оксидом графена;

- разработанной комплексной методикой оптической диагностики фотоиндуцированных процессов в перовскитных солнечных элементах и установленной спецификой протекания этих процессов в зависимости от условий изготовления данных солнечных элементов;

- нахождением способов подавления безызлучательной рекомбинации носителей заряда в кристаллах TlInS_2 и Cu_2O , приводящих к увеличению интенсивности фотолуминесценции и квантовой эффективности фототока;

- установлением корреляций между структурой и фотоэлектрическими свойствами полупроводниковых соединений висмута, перспективных для солнечной энергетики и сенсорики.

Положения, выносимые на защиту.

1. Установленные особенности спектров комбинационного рассеяния света для наноструктурированных пленок CdS , сформированных на поверхности широкозонных оксидов (In_2O_3 , ZnO , TiO_2): (i) корреляция между квантовой эффективностью фототока и шириной однофононной линии, демонстрирующая максимальную степень разупорядоченности наночастиц, сформированных на подложках In_2O_3 ; (ii) соответствующий увеличению энергии фононов сдвиг однофононной линии для наночастиц, сформированных на поверхности ZnO , указывающий на их эпитаксиальный рост; (iii) резкое (вплоть до порядка величины) увеличение интенсивности однофононной линии с увеличением числа циклов ионного наслаивания от 10 до 20 при формировании наночастиц вследствие ослабления эффекта размерного квантования энергии электронов и перехода от нерезонансного к резонансному рассеянию, демонстрирующее наибольшую скорость роста наночастиц CdS на подложке ZnO .

2. Выявленная общность радиационных воздействий (облучение электронами с энергией 1 МэВ, протонами с энергией несколько сотен электрон-вольт) на фотоэлектрические и электрофизические свойства полупроводниковых пленок $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$. Облучение приводит к формированию мелких до-

норных центров, обратимому в случае облучения протонами (релаксация с постоянной времени около 500 ч при хранении в лабораторных условиях вследствие распада формируемых гидридов серы) и необратимому в случае облучения электронами. Замещение серы селеном приводит к повышению радиационной стойкости пленок, в частности, при $x = 0,2$ на два порядка величины уменьшается скорость введения донорных центров, а значение фотопроводимости сохраняется вплоть до флюенсов $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

3. Установленные закономерности влияния легирования пленок SnO_2 наночастицами оксида графена (с массовой долей от 0,01 до 80 %) на их структуру, оптические и электрофизические свойства: оксид графена однородно распределен в пленках в виде частиц толщиной около 10 углеродных слоев; термообработка пленок в аргоне при температуре 400 °C приводит к его восстановлению, что сопровождается введением точечных дефектов в углеродные частицы, их частичной эксфолиацией с уменьшением толщины до 2–3 углеродных слоев при увеличении электропроводности и сохранении высокого светопропускания (свыше 85 %) в области длин волн 400–1100 нм.

4. Метод локального анализа фотоиндуцированных процессов в гибридных органо-неорганических перовскитах и перовскитных солнечных элементах, основанный на использовании конфокального спектрометра (использование лазерного луча для возбуждения спектров комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции, генерации фототока / фотоЭДС и мониторинга их фотоиндуцированной эволюции во времени), а также установленные закономерности фотоиндуцированных процессов в этих объектах, состоящие в сохранении фазового состава и конкуренции фотогенерации и фотодеактивации центров безызлучательной рекомбинации носителей заряда, причем доминированию последней способствуют использование поглощающего перовскитного слоя сложного состава ($\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}_{2.7}\text{Br}_{0.3}$ или $\text{Cs}_{0.05}\text{MA}_{0.14}\text{FA}_{0.81}\text{PbI}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$), Spiro-OMeTAD как материала дырочно-транспортного слоя, отсутствие тыльного золотого контакта.

5. Введение редкоземельных элементов (Er, Eu) в расплав или электролит осаждения в процессе роста кристаллов TlInS_2 и Cu_2O соответственно, либо использование тартрат-анионов при электрохимическом синтезе Cu_2O подавляет безызлучательную рекомбинацию, что проявляется в увеличении интенсивности (вплоть до двух порядков величины) и времени затухания экситонной фотолюминесценции, а также фототока в системе « Cu_2O -электролит». Наблюдаемый эффект связан с формированием в материалах центров геттерирования рекомбинационно-активных примесей при введении редкоземельных элементов и укрупнением

зеренной структуры при использовании тартрат-анионов вследствие подавления прогрессивного зародышеобразования при электроосаждении.

6. Тонкие пленки полупроводниковых соединений висмута (оксоиодида, оксобромида, оксосульфида) имеют нанопластинчатое строение и характеризуются субнаносекундным временем жизни неравновесных носителей заряда при их коэффициенте диффузии менее 10^{-2} см²/с, что приводит к резкому падению фотопроводимости при переходе от поперечной (протекание тока поперек плоскости пленки) к продольной геометрии эксперимента (протекание тока в плоскости пленки) и одновременно открывает экспериментально подтвержденные на примере оксосульфида возможности создания «слепых» резистивных сенсоров относительной влажности RH с высокой чувствительностью (увеличение электропроводности до трех порядков величины при увеличении RH от 5 до 85 %) и быстрым (менее секунды) откликом.

Личный вклад соискателя ученой степени в результаты диссертации. Представленные в диссертации основные результаты и основанные на них выводы получены соискателем лично. Постановка цели и задач исследования осуществлялась совместно с научным консультантом д.х.н. профессором Стрельцовым Е.А., которому автор выражает особую признательность за возможность повышать уровень своих профессиональных компетенций в ходе выполнения совместных научных проектов. Также автор выражает искреннюю благодарность соавторам публикаций: д.х.н. академику Кулаку А.И. и к.х.н. Позняку С.К. за высокопродуктивные дискуссии в ходе анализа полученных результатов и работы над совместными статьями, проф. Кацу Е.А. и к.ф.-м.н. Хенкину М.В. за измерение рабочих параметров перовскитных солнечных элементов при естественном освещении в суровых климатических условиях пустыни Негев, а также обсуждение полученных результатов, к.х.н. Малащенко Н.В. за синтез наноструктурированных пленок $A^{IV}B^{VI}$, $BiVO_4$, $Bi_2O_3/CuBi_2O_4/CuO$ и установление их фотоэлектрохимических свойств, к.х.н. Бондаренко Е.А. за синтез пленок SnO_2 -оксид графена, Cu_2O и оксосульфида висмута, к.х.н. Козыревичу М.Е. за синтез пленок $BiOI$ и $Bi-OBi$ и установление их фотоэлектрохимических свойств, к.х.н. Рабчинскому С.М. за синтез пленок $CdTe$, Dr. V. Grivickas и Dr. P. Ščajev за проведение экспериментов методами времяразрешенной ФЛ и динамических дифракционных решеток, д.ф.-м.н. Гайдуку П.И. за исследования наноструктурированных пленок CdS методами просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции, а также плодотворные дискуссии, Dr. Yu. Galagan и Dr. Jing Wei за изготовление перовскитных солнечных элементов, к.ф.-м.н. Свито И.А. и к.ф.-м.н. Ксеневицу В.К. за выполнение

измерений электрофизических характеристик пленок оксосульфида висмута. Все указанные материалы и структуры формировались согласно программам, разработанным автором. Остальные соавторы принимали участие в исследованиях, не вошедших в диссертацию.

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов. Результаты проведенных исследований докладывались на следующих конференциях: E-MRS 2012 Fall Meeting, Warsaw University of Technology, September 17–21, 2012; International Conference Nanomeeting–2013, Minsk, Belarus, May 24–27, 2013; Годичное собрание научного совета МААН по проблеме «Функциональные материалы электронной техники», Москва, 9–12 октября 2013 года; Joint Belarus-Korea Symposium on the Physics of Functional Nanomaterials and Nanodevices, Minsk, Belarus, June 17–19, 2014; IV Международная научная конференция «Наноструктурные материалы – 2014: Беларусь, Россия, Украина», Минск, 7–10 октября 2014 г.; E-MRS-2015 Spring Meeting, Symposium N: Synthesis, processing and characterization of nanoscale multi functional oxide films V, Lille, France, May 11–15, 2015; E-MRS-2015 Spring Meeting, Symposium B: Materials for applications in water treatment and water splitting, Lille, France, May 11–15, 2015; 4th Korea-Belarus Science Forum 2015, Seoul, Korea, November 17, 2015; Belarus-Swedish Workshop “Novel materials for energy conversion and storage”, Minsk, June 8–9, 2016; Международная научно-техническая конференция «Современные электрохимические технологии и оборудование», Минск, 24–25 ноября 2016 г.; 21st Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, 23–26 April, 2017, Szeged, Hungary; 10th International Summit on Stability of Organic and Perovskite Solar Cells (ISOS-10), October 18–20, 2017, Malta; 8-ая международная конференция по химии и химическому образованию «Свиридовские чтения-2018», Минск, 10–13 апреля 2018 г.; International Conference on Perovskite Solar Cells, Photonics and Optoelectronics (NIPHO19), Jerusalem, Israel, February 25–27, 2019; II международная научно-техническая конференция «Опто-, микро- и СВЧ-электроника – 2022», Минск, 21–23 сентября 2022 г.; 15-я Международная научно-техническая конференция «Приборостроение–2022», Минск, 16–18 ноября 2022 г., а также на научных семинарах кафедры энергофизики БГУ, лаборатории нанооптики Института физики им. Степанова НАН Беларуси, лаборатории наноэлектромагнетизма НИУ «Институт ядерных проблем» БГУ, Helmholtz-Zentrum (Берлин), РНПУП «Институт энергетики НАН Беларуси», ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению».

Результаты были использованы при выполнении задания 58 «Разработать и изготовить научно-учебный аналитический комплекс для исследова-

ния динамики люминесценции и фотопоглощения полупроводниковых структур в широком интервале температур» подпрограммы «Научно-учебное оборудование» ГНТП «Национальные эталоны и высокотехнологичное исследовательское оборудование» (договор между Белорусским государственным университетом и ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника» № 058-БГУ/58 от 31.12.2021, Мазаник А.В. – руководитель).

Результаты исследования были использованы при выполнении (совместно с кафедрой физики полупроводников и наноэлектроники БГУ) трех международных контрактов (№ LB0607D от 20.03.2017, ГР20170560; № LB0607D2 от 05.04.2018, ГР20180867; № LB0607D3 от 18.03.2019, ГР20191137) с Вильнюсским университетом (БГУ – исполнитель, Мазаник А.В. – руководитель).

Результаты исследования нашли широкое применение в учебном процессе БГУ. В частности, они использовались при чтении разработанных автором лекционных курсов «Современные методы исследования материалов», «Оптические и неравновесные процессы в конденсированных средах», «Основы твердотельной электроники», «Опто- и микроэлектроника», «Фотовольтаика», «Гелиоэнергетика», «Методы преобразования энергии», в лабораторных практикумах «Материалы и устройства современной энергетики», «Диагностика материалов энергетики» для студентов физического факультета Белорусского государственного университета, а также при чтении разработанного автором лекционного курса “Basics of Solid-State Electronics” для студентов Совместного института БГУ и Даляньского политехнического университета. Результаты могут быть включены в программы аналогичных учебных дисциплин других учреждений высшего образования.

Результаты исследования были использованы в учебном процессе БГУ в ходе выполнения дипломных и курсовых работ, магистерских диссертаций.

Результаты исследования вошли в учебные материалы, разработанные автором в ходе выполнения международных образовательных проектов в рамках программ Европейского союза Tempus (проект 530379-TEMPUS-1-2012-1-LVTEMPUS-JPCR «Разработка тренинг-сети для улучшения образования в области энергоэффективности (ЭНЕРГИЯ)», БГУ – бенефициар) и Erasmus+ (грант 561525-EPP-1-2015-1-LV-EPPKA2-SBHE-JP «Совершенствование магистерского образования в области физических наук в белорусских университетах», БГУ – бенефициар) [52].

Опубликованность результатов диссертации. По результатам исследований, изложенных в диссертации, опубликовано 52 научные работы, в том числе 31 статья в рецензируемых научных журналах общим объемом 15,4 авторских листа, 2 статьи в иных научных изданиях, 7 статей в сборни-

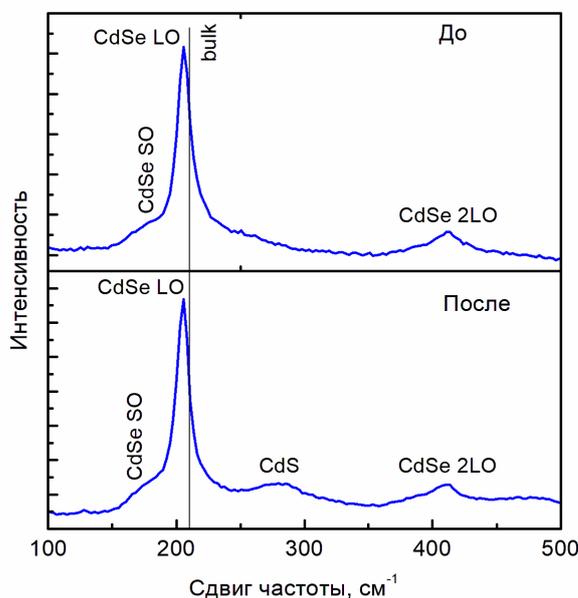
ках материалов и трудов научных конференций, 11 тезисов докладов конференций, 1 учебное пособие.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из перечня условных обозначений и сокращений, введения, общей характеристики работы, аналитического обзора, шести оригинальных глав, заключения, списка использованных источников. Общий объем диссертации составляет 262 страницы. В работе приведено 140 рисунков, занимающих 69 страниц, 12 таблиц на 4 страницах. Список использованных источников состоит из библиографического списка, содержащего 397 наименований на 38 страницах, и списка публикаций соискателя, содержащего 52 наименования на 7 страницах.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Первая глава содержит анализ современного состояния фотовольтаики. Рассматривается достигнутый уровень эффективности фотоэлектрического преобразования для солнечных элементов различных типов, приводятся их преимущества и недостатки, отмечаются нерешенные задачи, на основании чего формулируются цель и задачи диссертационного исследования.

Вторая глава посвящена анализу тонких наноструктурированных пленок



Возбуждение 532 нм / 60 мкВт
Рисунок 1 – Спектры КРС наноструктурированных пленок CdSe до (верхняя панель) и после (нижняя панель) погружения в раствор Na₂S в метаноле

на основе халькогенидов кадмия и широкозонных оксидов методом спектроскопии КРС. В первую очередь, необходимо отметить исключительно высокую обнаружительную способность данного метода. В частности, можно отчетливо детектировать линию, положение которой соответствует поверхностным оптическим (surface optical, SO) фононам CdS, в результате адсорбции монослоя ионов S²⁻ на поверхности наночастиц CdSe (рисунок 1). Заметный (на 5 см⁻¹) низкоэнергетичный сдвиг линии, соответствующей рассеянию на продольных оптических (longitudinal optical, LO) фононах

CdSe по сравнению с ее положением для массивного материала (показано вертикальной стрелкой на рисунке) обусловлен пространственным ограничением (конфайнментом) фононов.

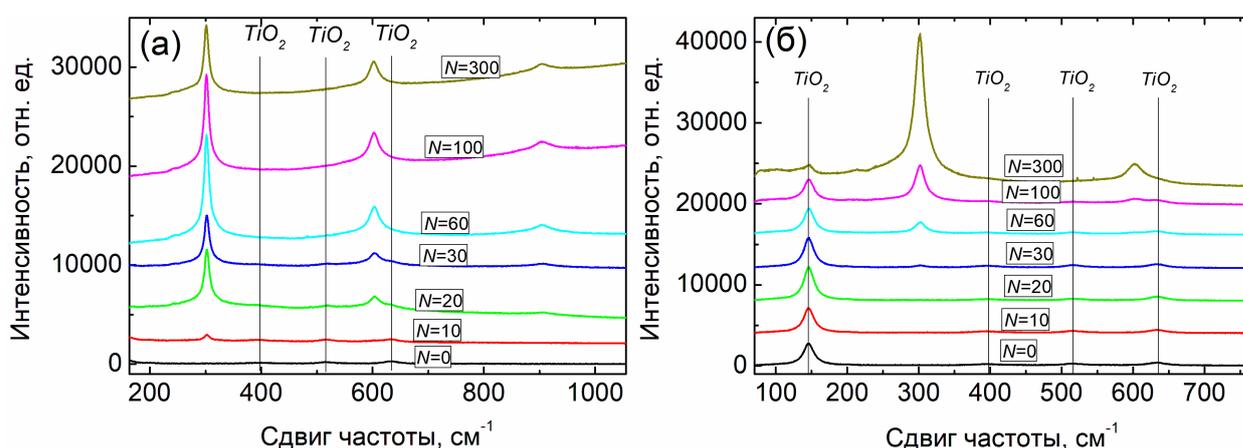
В системах «широкозонный оксид / халькогенид кадмия» наночастицы CdS химически формировали на поверхности пленок ZnO и In₂O₃, которые, в свою очередь, были выращены на стеклянных подложках, покрытых проводящими слоями FTO или ITO, а также на поверхности нанотрубок TiO₂, полученных посредством анодирования металлического титана. Формирование CdS на поверхности пленок широкозонных оксидов (ZnO, TiO₂, In₂O₃) проводилось методом ионного наслаивания (в англоязычной литературе – SILAR – Successive Ion Layer Absorption and Reaction) посредством попеременного погружения подложки в водные растворы Cd(NO₃)₂ и Na₂S с промежуточной промывкой в дистиллированной воде после каждого погружения. Цикл осаждения повторялся 5–300 раз.

Спектры КРС измерялись при комнатной температуре с помощью конфокального спектрометра Nanofinder HE (LOTIS ТП, Беларусь–Япония). В качестве источника возбуждения использовался один из двух твердотельных лазеров, работающих на длинах волн 473 нм ($h\nu_{bl} = 2,62$ эВ) и 532 нм ($h\nu_{gr} = 2,33$ эВ). Обратнорассеянный свет диспергировался дифракционной решеткой 1800 мм⁻¹, что обеспечивало спектральное разрешение не хуже 1 см⁻¹, и детектировался охлаждаемой кремниевой ПЗС-матрицей. Время накопления сигнала составляло 120 с. Спектральная калибровка выполнялась с помощью встроенной газоразрядной лампы, обеспечивая погрешность определения сдвига частоты (рамановского сдвига) менее 1 см⁻¹.

Пример спектров КРС для ансамблей наночастиц CdS, сформированных на поверхности широкозонного оксида, приведен на рисунке 2. Как показали эксперименты, вне зависимости от материала широкозонного полупроводника, после реализации процесса SILAR в исследованном спектральном интервале наблюдается четко выраженная линия ~300 см⁻¹, соответствующая рассеянию на LO фононах CdS, а также два ее обертона (~600 см⁻¹ и ~900 см⁻¹). Поскольку ширина запрещенной зоны In₂O₃, TiO₂ и ZnO существенно превышает энергию фотонов, использованных для возбуждения спектров, сигналы от широкозонных полупроводников имеют малую интенсивность по сравнению с сигналом CdS и практически незаметны при использованном низком уровне возбуждения (исключением является TiO₂, интенсивность линий которого несколько выше по сравнению с In₂O₃ и ZnO).

Аппроксимация спектров КРС в окрестности LO линии CdS одной кривой Лоренца приводит к заметному расхождению между экспериментальными и теоретическими контурами. Наряду с наиболее интенсивной LO линией при-

сутствуют дополнительные компоненты в областях как меньших, так и больших сдвигов частоты. Наблюдаемое низкоэнергетичное плечо в спектрах КРС наночастиц CdS связано с рассеянием на поверхностных оптических фононах. Природа составляющих в спектрах КРС в области сдвигов, превышающих положение LO линии, чаще всего связывается с колебаниями нескоординированных атомов на поверхности наночастиц либо с двухфотонными процессами.



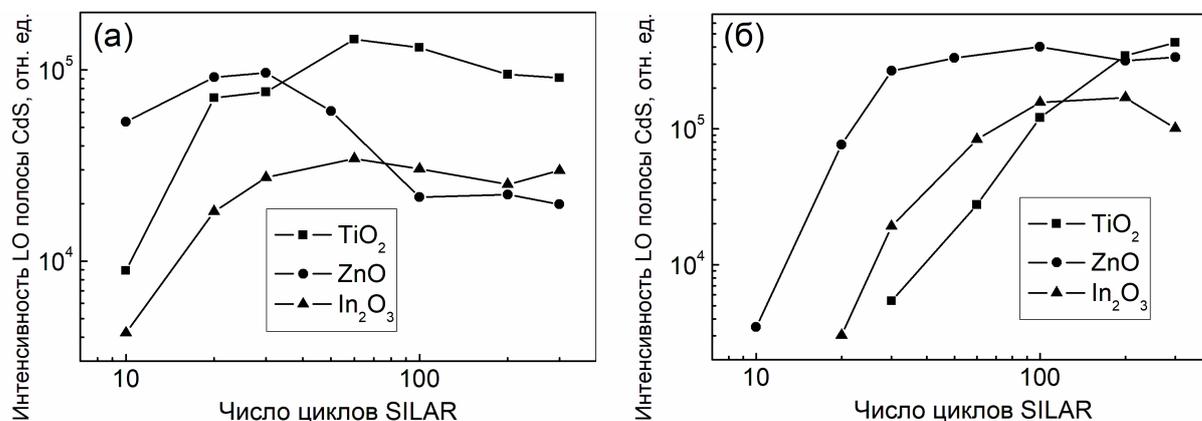
Возбуждение 473 нм / 25 мкВт (а) и 532 нм / 200 мкВт (б).
 Линии, связанные с TiO_2 , отмечены вертикальными линиями.

Кривые сдвинуты вдоль вертикальной оси

Рисунок 2 – Спектры КРС пленок TiO_2/CdS

Зависимости интенсивности LO линии CdS от числа циклов SILAR N , представленные на рисунке 3, демонстрируют немонотонный характер: резкий рост сигнала в области малых N с последующим слабым уменьшением. При увеличении длины волны возбуждающего излучения резкое увеличение интенсивности сигнала наблюдается при больших значениях N . Данный результат находится в согласии с зависимостями $E_g(N)$, полученными из спектров квантовой эффективности фототока. Действительно, интенсивность сигнала в спектрах КРС достигает максимума, если энергия возбуждающего кванта равна ширине запрещенной зоны E_g полупроводника. Для малых значений N , вследствие эффекта размерного квантования энергии электрона, ширина запрещенной зоны CdS превышает энергию возбуждающих квантов $h\nu$. Увеличение числа циклов осаждения N приводит в этом случае не только к росту количества CdS в пленках, но и к повышению вероятности комбинационного рассеяния, поскольку ширина запрещенной зоны наночастиц приближается к значению $h\nu$ вследствие ослабления эффекта размерного квантования. Следовательно, для ранних стадий осаждения методом SILAR интенсивность сигнала возрастает быстрее, чем количество CdS. Вследствие ослабления эффекта размерного квантования в наночастицах CdS, при боль-

ших N энергия фотона начинает превышать значение E_g , и интенсивность сигнала уменьшается. При использовании для возбуждения зеленого (532 нм) лазера E_g достигает значения $h\nu_{gr}$ при больших N (по сравнению со случаем возбуждения лазером 473 нм), что находится в согласии с представленными экспериментальными результатами.



Возбуждение 473 нм / 25 мВт (а) и 532 нм / 200 мВт (б)

Рисунок 3 – Интенсивность LO линии CdS в зависимости от числа циклов SILAR

Резкий рост интенсивности LO линии CdS для пленок ZnO/CdS наблюдается при меньших N по сравнению с пленками In₂O₃/CdS и TiO₂/CdS (рисунок 3). Этот результат находится в согласии с зависимостями $E_g(N)$, которые показывают наиболее быстрое ослабление эффекта размерного квантования с увеличением N именно для структур ZnO/CdS, что указывает на большую скорость роста CdS на поверхности ZnO по сравнению с In₂O₃ и TiO₂.

Как видно из рисунка 4, пленки In₂O₃/CdS и TiO₂/CdS характеризуются близким положением LO линии CdS, которое практически не зависит как от числа циклов осаждения, так и от энергии возбуждающих квантов. В то же время, для пленок ZnO/CdS положение LO линии смещено на несколько обратных сантиметров в область больших сдвигов частоты; при малых значениях N оно превышает положение LO линии массивного CdS (302–305 см⁻¹) и монотонно смещается в область меньших значений с увеличением N . Данный результат указывает на присутствие напряжений сжатия в наночастицах CdS (вследствие рассогласования параметров решетки для CdS и ZnO) и релаксацию этих напряжений с ростом размера наночастиц в пленках ZnO/CdS.

Пленки ZnO/CdS характеризуются значительно большей (на 10–20 см⁻¹) шириной LO линии CdS при $N < 100$ по сравнению с пленками TiO₂/CdS и In₂O₃/CdS. Это находится в согласии с присутствием упругих деформаций в наночастицах сульфида кадмия, синтезированных на поверхности ZnO. Действительно, спектральная ширина однофононной линии в спектре КРС увеличивается с уменьшением средней длины свободного пробега фонона, кото-

рая определяется процессами рассеяния на дефектах и распада (превращения в два других фонона). Вклад последнего механизма в уширение линии в спектре КРС возрастает с увеличением ангармонизма колебаний. Очевидно, что влияние ангармонизма более существенно в деформированной решетке, что и приводит к наблюдаемой в экспериментах большой ширине LO линии CdS для пленок CdS/ZnO при $N < 100$ и ее уменьшению с ростом N вследствие релаксации напряжений.

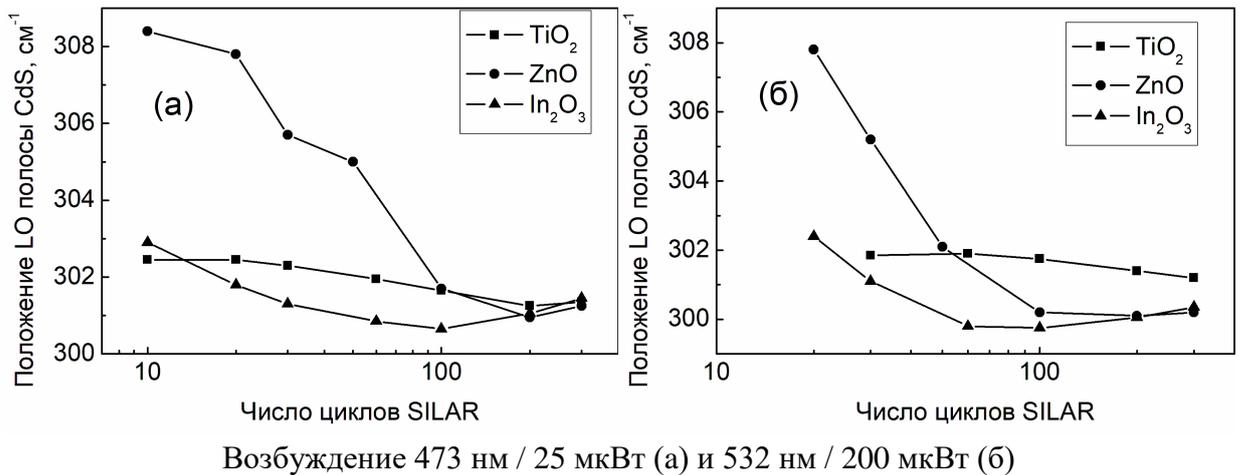


Рисунок 4 – Положение LO линии CdS в зависимости от числа циклов SILAR

Ширина LO полосы CdS для пленок In₂O₃/CdS больше по сравнению с пленками TiO₂/CdS. Это согласуется с результатами фотоэлектрохимических измерений, которые показывают большее влияние рекомбинационных процессов в случае наночастиц, синтезированных на поверхности оксида индия (меньшие значения квантовой эффективности, падение квантовой эффективности при меньших значениях N).

Анализ соотношения интенсивностей линий, связанных с SO и LO фононами CdS, показал, что максимальные значения I_{SO}/I_{LO} характерны для пленок In₂O₃/CdS. Это находится в согласии с отмеченными выше максимальными значениями спектральной ширины LO полосы CdS и наиболее заметным вкладом рекомбинационных процессов для наночастиц CdS, сформированных на поверхности In₂O₃. Слабая зависимость отношения I_{SO}/I_{LO} от числа циклов осаждения CdS согласуется со слабой зависимостью ширины LO линии CdS от данного параметра, а также результатами рентгенодифракционного анализа, которые показывают, что даже при $N = 300$ размер областей когерентного рассеяния для CdS, оцененный по формуле Шеррера, не превышает 10 нм.

Был выполнен совместный анализ спектров КРС и ФЛ наноструктурированных пленок CdSe, сформированных методом химического осаждения при различных температурах (3, 30 и 80 °C). Было установлено, что увеличе-

ние температуры осаждения приводит к увеличению размеров наночастиц CdSe и повышению степени их структурного совершенства, что проявляется в красном сдвиге полосы межзонной ФЛ и увеличении ее интенсивности, исчезновении в спектрах ФЛ низкоэнергетичной составляющей, соответствующей излучательной рекомбинации через уровни в запрещенной зоне, уменьшении ширины однофононной линии в спектре КРС. Сохранение ее интенсивности обусловлено конкурирующим влиянием роста степени структурного совершенства пленок и ухода от оптимальных условий резонансного рассеяния.

В третьей главе рассматриваются закономерности влияния облучения высокоэнергетичными частицами (электроны, протоны) на электрические и фотоэлектрические свойства пленок халькогенидных полупроводниковых соединений кадмия, полученных ионно-плазменным распылением.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) было установлено, что пленки характеризуются гранулярной структурой с плотной упаковкой зерен; рентгенодифракционный анализ показал их однофазный состав.

Как показали эксперименты, для пленок $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ наиболее важным эффектом радиационного воздействия является введение мелких доноров, в качестве которых выступают вакансии серы. Замещение серы селеном в твердых растворах $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ приводит к повышению радиационной стойкости: при $x = 0,2$ на два порядка величины уменьшается скорость введения донорных центров, а значение фотопроводимости сохраняется вплоть до флюенсов $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (рисунок 5). При облучении пленок протонами увеличение электропроводности связано с формированием гидридов серы и является медленно обратимым при хранении пленок в темноте в лабораторных условиях (моноэкспоненциальная релаксация с постоянной времени около 500 ч).

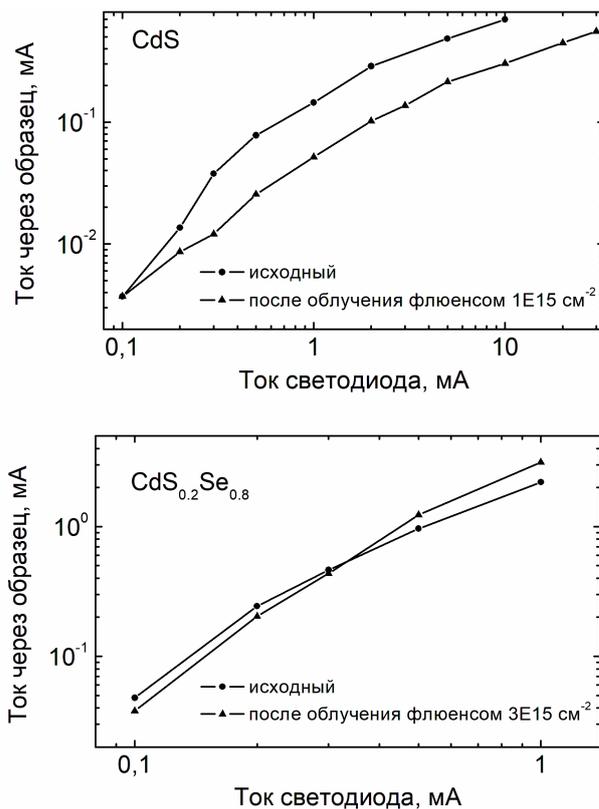


Рисунок 5 – Люкс-амперные характеристики исходных и облученных электронами (энергия 1 МэВ) пленок CdS и CdS_{0.2}Se_{0.8}

Экспериментально была продемонстрирована высокая радиационная стойкость пленок CdTe, полученных методом электрохимического осаждения, по отношению к облучению высокоэнергетичными (6 МэВ) электронами. В частности, интересным результатом является некоторое уменьшение энергии Урбаха, определенной из спектров фотоЭДС, в результате радиационного воздействия.

Глава 4 посвящена управлению электрофизическими и оптическими свойствами SnO₂ – широкозонного оксида (ширина запрещенной зоны $E_g = 3,54$ эВ), представляющего интерес для создания прозрачных проводящих слоев. Для многих практических применений необходимо добиваться повышения электропроводности диоксида олова при сохранении его прозрачности. Нами было использовано легирование SnO₂ наноструктурированными высокопроводящими формами углерода.

Исследовались композиционные пленки на основе SnO₂ и оксида графена (ОГ) с массовым содержанием углеродной фазы w_C в диапазоне от 0,01 % до 80 %, полученные нанесением на вращающиеся подложки (FTO или стекло) совместных коллоидных растворов с различной массовой долей SnO₂ и ОГ. Толщина пленок по данным электронной микроскопии составляла несколько сотен нанометров. С целью восстановления ОГ, введенного в объем матрицы SnO₂, пленки прогревались при 400 °С в атмосфере Ar в течение 1 ч.

Исследования методами СЭМ и атомной силовой микроскопии показали, что пленки SnO₂/ОГ, осажденные из коллоидного раствора, не содержат выраженных неоднородностей ни до, ни после термообработки.

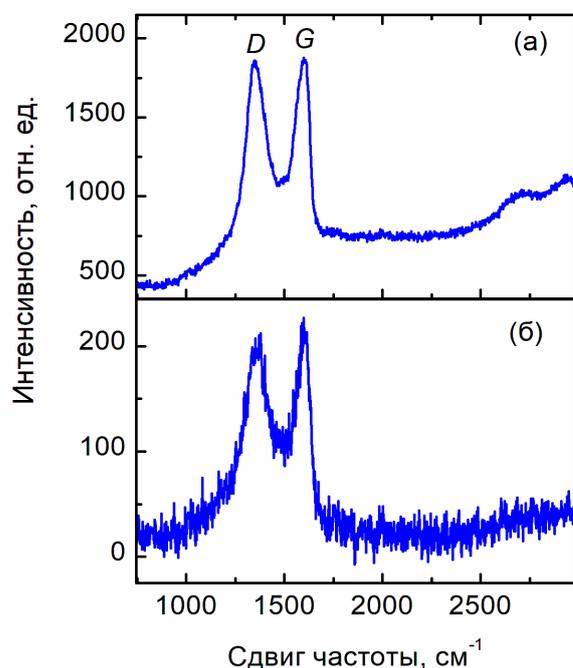
В спектрах КРС композитных пленок (рисунок 6) наблюдаются характерные для любых графитоподобных материалов D и G линии, а также три линии в области сдвигов частоты свыше 2500 см⁻¹: 2D линия, D+G линия, а также линия, положение которой позволяет связать ее с обертоном G линии либо с валентными колебаниями ОН-групп.

Как показали эксперименты, термообработка композиционных пленок видоизменяет их спектры КРС, приводя к (i) уменьшению сигнала; (ii) небольшому (на 2–5 см⁻¹) смещению G линии в область больших сдвигов частоты; (iii) заметному увеличению ширины D линии при сохранении ширины G линии; (iv) увеличению в 1,3–1,4 раз отношения интенсивностей D и G линий A_D/A_G . Все отмеченные закономерности указывают на повышение дефектности ОГ в процессе его восстановления в результате отрыва функциональных групп. В то же время, форма спектров КРС отожженных пленок существенно отличается от спектров аморфного углерода, что указывает на сохранение кристаллической структуры углеродной фазы. Увеличение ширины D линии при сохранении

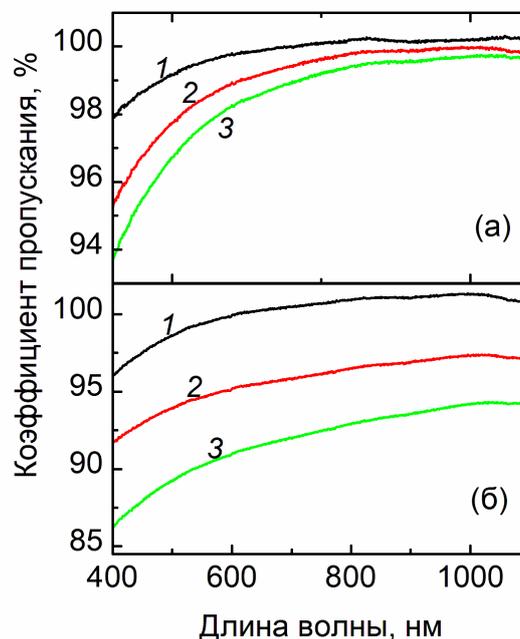
ширины G линии после отжига означает резкое увеличение рассеяния коротковолновых фононов, ответственных за формирование D линии, в то время как рассеяние длинноволновых фононов, соответствующих G линии, после отжига не изменяется. Следовательно, наблюдаемое увеличение значений A_D/A_G указывает в первую очередь на увеличение концентрации точечных дефектов вследствие удаления функциональных групп в процессе термообработки.

Для установления электрофизических свойств пленок определялось их удельное сопротивление, и исследовались процессы анодного окисления восстановителей (аскорбиновой кислоты). Эксперименты показали монотонное уменьшение удельного сопротивления с концентрацией углеродной фазы в пленках. Электрохимический процесс характеризуется резким ростом темного тока с увеличением содержания углеродной фазы. Установленная способность частиц восстановленного оксида графена (ВОГ) выступать в роли центров анодной реакции делает такие системы перспективными для электрокаталитических приложений.

Как видно из рисунка 7, прогрев пленок $\text{SnO}_2/\text{ОГ}$ приводит к некоторому уменьшению светопропускания, которое, тем не менее, превышает 85 % во всем исследованном спектральном диапазоне.



Массовая доля углеродной фазы 10 %
Рисунок 6 – Спектры КРС пленки $\text{SnO}_2/\text{ОГ}$ до (а) и после (б) отжига при 400 °С в течение 1 ч в Ar



Массовая доля углеродной фазы в пленках 0 % (1), 20 % (2), 40 % (3)
Рисунок 7 – Спектры пропускания пленок $\text{SnO}_2/\text{ОГ}$ до (а) и после (б) отжига при 400 °С в течение 1 ч в Ar

Глава 5 посвящена проблеме фотостабильности СЭ на основе гибридных органо-неорганических перовскитов (ГОНП). Как отмечалось во Введении, наиболее актуальная задача перовскитной фотовольтаики – повышение фотостабильности перовскитных солнечных элементов (ПСЭ).

Инкапсуляция ПСЭ делает проблемным применение широкого круга методов анализа, используемых в материаловедении (сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию, сканирующую зондовую микроскопию, дифрактометрию, методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и т.д.). Это делает актуальной разработку методики исследования ПСЭ, позволяющей устанавливать процессы, протекающие в них в условиях имитации жизненного цикла (при освещении и последующем нахождении в темноте). Очевидно, что такая методика должна основываться на оптических методах анализа.

Автором была предложена методика исследования инкапсулированных объектов, основанная на использовании конфокальной спектроскопии. Возможные изменения фазового состава ПСЭ могут быть диагностированы посредством измерения спектров КРС и ФЛ; лазерный луч может быть также использован для возбуждения фототока или фотоЭДС; кроме того, методика позволяет отслеживать динамику изменения фотоэлектрических параметров и спектров КРС / ФЛ при непрерывном лазерном освещении. В сочетании с бесконтактным неразрушающим методом фотоиндуцированных динамических дифракционных решеток, позволяющим определять время жизни и коэффициент диффузии носителей заряда, предложенный подход предоставляет обширную информацию о процессах, протекающих в ПСЭ при световом воздействии и в темноте.

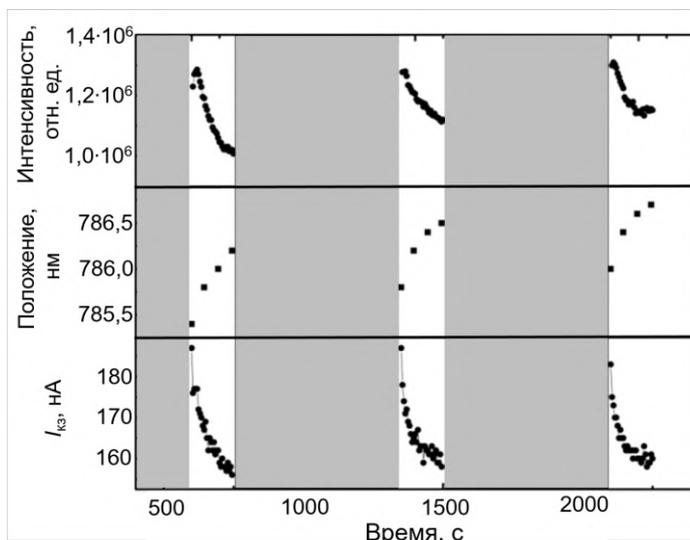
Использованная схема формирования контактов при изготовлении исследованных солнечных элементов позволяла фокусировать лазерный луч в областях с наличием / отсутствием лицевого и тыльного контактов. Кроме того, для исследования влияния интерфейсов были изготовлены контрольные структуры с разными комбинациями функциональных слоев.

Исследованные пленки перовскитного слоя характеризуются резким краем поглощения и наличием в спектрах пропускания интерференционных полос. В спектрах ФЛ наблюдается единственная полоса, соответствующая межзонной излучательной рекомбинации электронно-дырочных пар. Положение края поглощения и полосы ФЛ могут эффективно управляться составом как катионной, так и анионной подрешеток. Картирование спектров ФЛ в плоскости пленок показало высокую степень однородности химического состава (изменение положения центра масс полосы ФЛ в пределах $\pm 1,5$ нм).

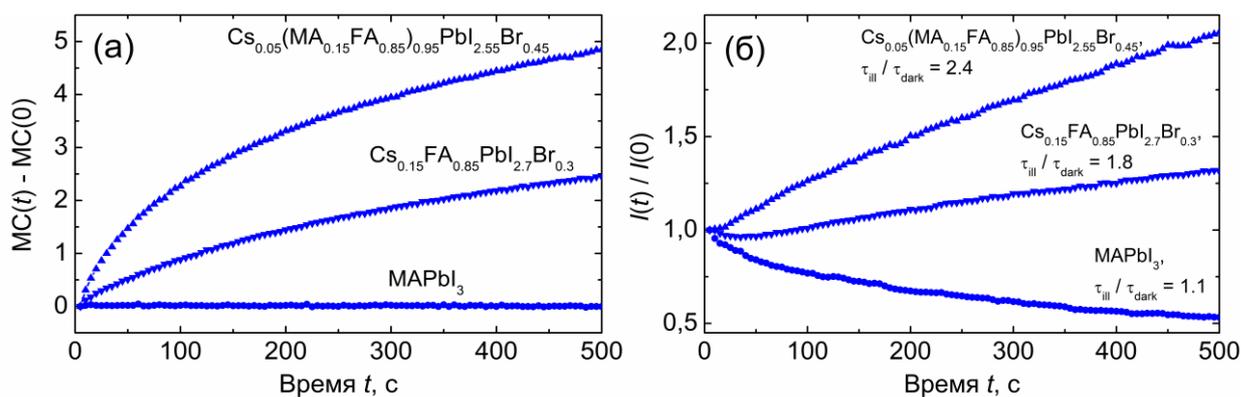
В качестве примера реализации описанной выше методики анализа фотоиндуцированных процессов в ГОНП на рисунке 8 приведены кинетики изменения интенсивности и положения центра масс полосы ФЛ, а также тока короткого замыкания при непрерывном воздействии лазерным излучением из области собственного поглощения (532 нм, 0,6 мкВт) на ПСЭ на основе перовскита сложного состава.

Можно видеть, что непрерывное лазерное воздействие приводит к монотонному уменьшению фототока и интенсивности полосы ФЛ, а также к ее красному сдвигу. Это означает, что уменьшение фототока не связано с ухудшением экстракции неравновесных носителей заряда из перовскита в транспортные слои, а обусловлено фотоиндуцированным формированием центров безызлучательной рекомбинации, которое является доминирующим процессом, протекающим при освещении ПСЭ в областях с тыльным золотым контактом. Красный сдвиг полосы ФЛ наблюдается только для перовскитов сложных составов (рисунок 9а) и обусловлен формированием в пленках случайного потенциального рельефа вследствие дрейфа ионов, что приводит к преимущественной излучательной рекомбинации носителей в областях с меньшими локальными значениями E_g .

Представляет безусловный интерес установление факторов, ответственных за фотоиндуцированную деградацию рабочих параметров ПСЭ, а также нахождение способов ее подавления. Проведенные эксперименты, в частности, показали, что использование перовскитов сложного состава приводит к доминированию фотоиндуцированной деактивации центров безызлучательной рекомбинации. Это подтверждается ростом интенсивности полосы ФЛ при непрерывном лазерном воздействии, а также увеличением времени жизни неравновесных носителей заряда при наличии фоновой подсветки белым светом (рисунок 9б).



Серой заливкой выделены временные интервалы, соответствующие выдерживанию в темноте
Рисунок 8 – Кинетики изменения интенсивности и положения центра масс полосы ФЛ, а также тока короткого замыкания при лазерном воздействии на ПСЭ на основе $\text{Cs}_{0.05}(\text{MA}_{0.15}\text{FA}_{0.85})_{0.95}\text{PbI}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$



Возбуждение области без лицевого и тыльного контактов; на рисунке (б) приведены отношения значений времени жизни, определенного методом времяразрешенной ФЛ при наличии (τ_{ill}) и отсутствии (τ_{dark}) фоновой засветки

Рисунок 9 – Влияние состава перовскитного слоя на кинетики положения центра масс полосы ФЛ (а) и ее интенсивности (б) в структурах SnO₂/перовскит/Spiro-MeOTAD при непрерывном лазерном возбуждении (532 нм / 0,6 мкВт)

Для определения коэффициента амбиполярной диффузии носителей заряда на разных стадиях жизненного цикла ПСЭ использовался метод фотоиндуцированных динамических дифракционных решеток. Коэффициент амбиполярной диффузии D рассчитывался исходя из значений времени жизни (постоянной спада) решетки τ_G , определенных для различных периодов Λ в соответствии с известным соотношением

$$\frac{1}{\tau_G} = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_D} = \frac{1}{\tau} + \frac{4\pi^2 D}{\Lambda^2},$$

где $1/\tau$ и $1/\tau_D$ имеют смысл скорости разрушения решетки вследствие рекомбинации и диффузии носителей заряда соответственно.

Как показали эксперименты, для исходных пленок коэффициент диффузии носителей заряда составляет порядка $0,1 \text{ см}^2/\text{с}$, а время жизни – несколько десятков наносекунд, что соответствует диффузионной длине около $0,5 \text{ мкм}$. Таким образом, в исходных исследованных ПСЭ в формировании фототока принимают участие носители заряда, сгенерированные по всей толщине поглощающего слоя.

Было установлено, что для структур с неполным набором функциональных слоев вид кинетики ФЛ качественно зависит от вида и числа формирующих их элементов. Для пленок $\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}_{2.7}\text{Br}_{0.3}$ и структур $\text{SnO}_2/\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}_{2.7}\text{Br}_{0.3}$ интенсивность ФЛ увеличивается с течением времени, в то время как для структуры $\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}_{2.7}\text{Br}_{0.3}/\text{Spiro-MeOTAD}$ может наблюдаться обратный эффект. Данный результат показывает критиче-

скую роль интерфейса между перовскитом и дырочно-транспортным слоем в фотоиндуцированной генерации центров безызлучательной рекомбинации носителей заряда.

Методом фотоиндуцированных динамических дифракционных решеток было установлено, что после воздействия белым светом и последующего нахождения в темноте в течение нескольких недель наблюдается резкое (вплоть до порядка величины) уменьшение коэффициента диффузии для участков, содержащих тыльный золотой контакт. Это показывает критическую роль золота в необратимом фотоиндуцированном ухудшении рабочих характеристик ПСЭ.

В главе 6 рассмотрены новые подходы к подавлению безызлучательной рекомбинации носителей заряда в различных полупроводниковых материалах. Хорошо известно, что безызлучательная рекомбинация снижает эффективность функционирования любых систем, использующих солнечную энергию (фотовольтаических, фотоэлектрохимических, фотокаталитических), поэтому нахождение способов ее уменьшения является чрезвычайно актуальной задачей. Было экспериментально установлено, что использование редкоземельных элементов (Er, Eu) в процессе синтеза полупроводниковых материалов (TlInS_2 , Cu_2O) подавляет безызлучательную рекомбинацию в них.

Кристаллы TlInS_2 были получены методом Бриджмена, в расплав добавлялись примеси (Ag, В или Er) с концентрацией 1 %. Пленки Cu_2O формировались методом электрохимического осаждения, в электролит добавлялся нитрат европия, концентрация катионов Eu^{3+} в растворе составляла от 0,5 до 10 % относительно концентрации Cu^{2+} .

На рисунках 10 и 11 представлены измеренные при комнатной температуре спектры ФЛ TlInS_2 и Cu_2O (стационарное возбуждение $\lambda_{\text{exc}}=473$ нм). Как видно, введение в расплав (электролит осаждения) редкоземельного элемента приводит к заметному увеличению интенсивности ФЛ, соответствующей излучательной рекомбинации электронно-дырочных пар (в случае Cu_2O , связанных в экситоны).

Как показал рентгенодифракционный анализ, при легировании редкоземельными элементами фазовый состав исследованных материалов сохраняется. В случае пленок Cu_2O , осажденных из европийсодержащих электролитов, на поверхности наблюдаются включения неправильной формы, которые, согласно рентгеноспектральному микроанализу, содержат европий и иные химические элементы, не наблюдаемые в других областях. Таким образом, была выдвинута гипотеза, что данные включения выступают как центры геттерирования рекомбинационно-активных примесей, что увеличивает время жизни неравновесных носителей заряда и проявляется в экспериментах

как увеличение интенсивности и времени затухания экситонной ФЛ, квантовой эффективности (вплоть до 100 %) и фототока (на 40 % по сравнению с контрольными пленками, осажденными без использования европия).

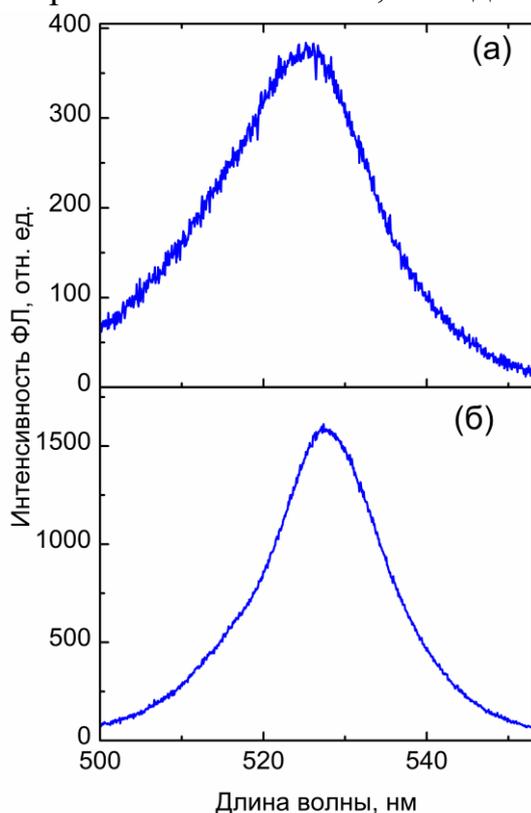


Рисунок 10 – Спектры ФЛ кристаллов TlInS₂: нелегированного (а) и легированного Ег (б)

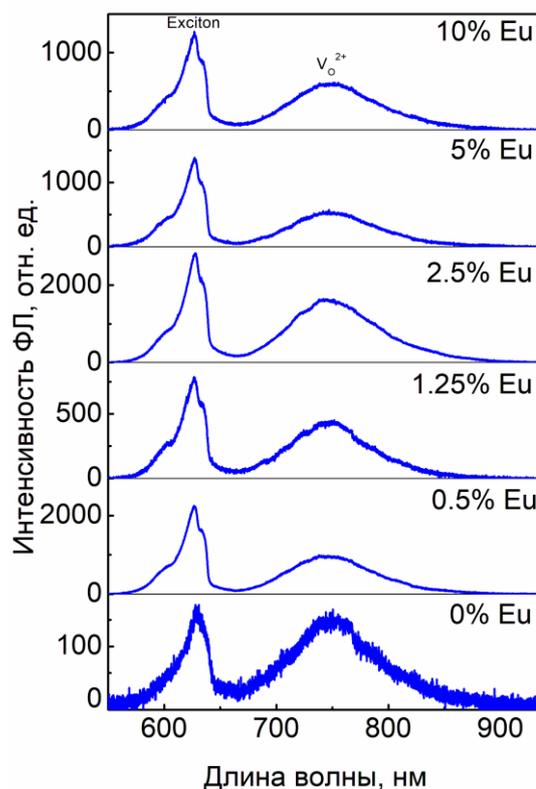


Рисунок 11 – Спектры ФЛ пленок Cu₂O, осажденных из электролитов с различным содержанием катионов Eu³⁺

Высокая стоимость редкоземельных элементов делает актуальным поиск альтернативных, более дешевых способов подавления безызлучательной рекомбинации. Применительно к Cu₂O данная задача была успешно решена посредством замены в электролите осаждения лактат-анионов на тартрат-анионы, выступающие в качестве лигандов в комплексах с катионами меди.

Как видно из рисунка 12, интенсивность ФЛ для «тартратных» пленок Cu₂O на два порядка величины больше, чем для пленок, осажденных с использованием наиболее часто применяемого электролита, содержащего лактат-анионы. Методами рентгеновской дифракции и спектроскопии КРС было показано, что пленки, осажденные с использованием «тартратного» электролита, характеризуются большим размером зерен, что приводит к уменьшению скорости безызлучательной рекомбинации носителей заряда. Более высокое оптическое качество пленок Cu₂O, полученных с использованием «тартратного» электролита, объясняется более прочными комплексами «медь – тартрат-анион». Это приводит к подавлению прогрессивного зародышеоб-

разования при электрокристаллизации и формированию более крупных зерен. Кроме того, более высокая буферная емкость тартратных комплексов обеспечивает постоянство уровня pH в диффузионном слое приэлектродной области, препятствуя формированию дефектов.

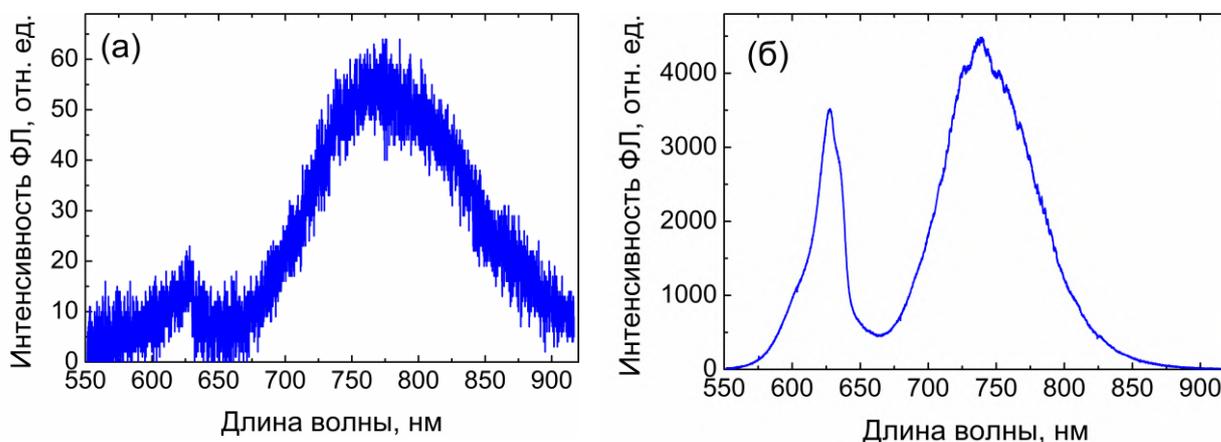


Рисунок 12 – Измеренные при комнатной температуре спектры ФЛ пленок Cu_2O , полученных электрохимическим осаждением из «лактатного» (а) и «тартратного» (б) электролитов (возбуждение 473 нм / 0,08 мВт)

В главе 7 рассмотрены структура, фотоэлектрические и фотоэлектрохимические свойства полупроводниковых соединений висмута, перспективных для солнечной энергетики и сенсорики (оксогалогенидов, оксосульфида, ванадата, висмутата меди). Интерес к полупроводниковым соединениям висмута обусловлен его сравнительной доступностью, невысокой токсичностью, большим сечением поглощения рентгеновских и гамма-квантов, возможностью синтеза из растворов.

Методом динамических дифракционных решеток было установлено, что пленки оксоиодида, оксобромида и оксосульфида висмута характеризуются субнаносекундным временем жизни, которое уменьшается с увеличением уровня возбуждения в силу возрастающего вклада нелинейных Оже-процессов в рекомбинацию (рисунок 13). Эксперименты показали, что время жизни носителей заряда в пленках BiOI может быть увеличено посредством термообработок в различных средах, причем максимальный эффект (увеличение в пять раз) наблюдается в случае термообработки в кислороде. Данный результат находится в согласии с результатами электрохимических экспериментов, демонстрирующими увеличение как анодного, так и катодного фототоков для пленок после термообработки в кислороде. Наноструктурированное строение пленок BiOI наследуется гетероструктурами $n\text{-Bi}_2\text{O}_3/p\text{-CuBi}_2\text{O}_4/p\text{-CuO}$, созданными посредством формирования наночастиц CuI на поверхности кристаллов BiOI и последующей термообработки.

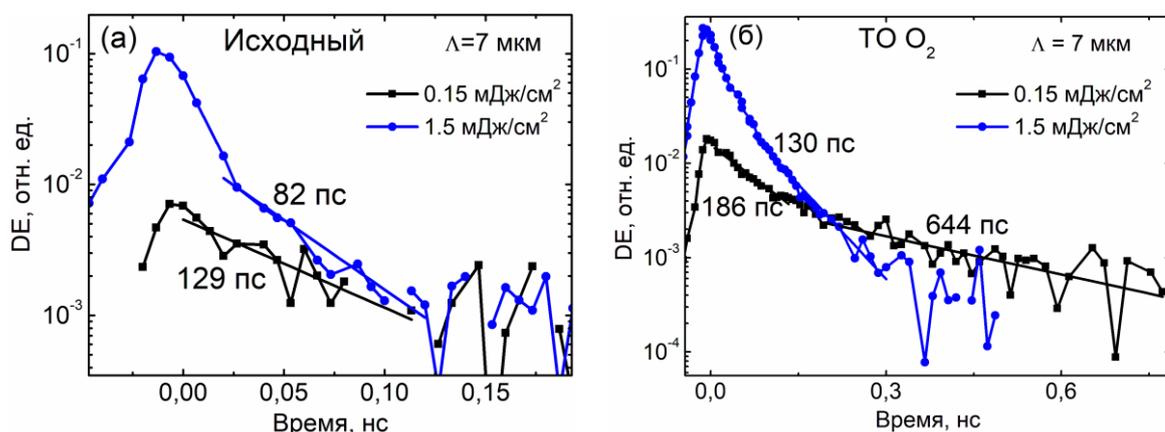


Рисунок 13 – Кинетики спада эффективности дифракции для пленок BiOI при плотности энергии в импульсе 0,15 и 1,5 мДж/см²: исходная пленка (а), после прогрева в атмосфере кислорода (б)

В ходе выполнения автором научных проектов совместно со специалистами кафедры электрохимии последним методом химического осаждения было синтезировано новое полупроводниковое соединение – оксосульфид висмута (ОСВ) $\text{Bi}_{10}\text{O}_6\text{S}_9$. Согласно сканирующей электронной микроскопии, данный материал образован пластинчатыми кристаллами толщиной около нескольких десятков нанометров. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения и дифрактометрия демонстрируют его кристаллическую структуру. Ширина запрещенной зоны, определенная из спектров фототока, составляет 1,38 эВ (прямые электронные переходы), что близко к оптимальному значению для фотоэлектрического преобразования энергии. В водных электролитах полупроводник проявляет высокую фотопроводимость при протекании тока поперек плоскости пленки (квантовая эффективность фототока до нескольких тысяч процентов).

Рыхлая структура пленок ОСВ способствует рассеянию и рекомбинации носителей заряда на границах между пластинчатыми нанокристаллами, что делает материал малоприменимым для создания твердотельных фоторезистивных или фотовольтаических структур, в которых протекание тока происходит в плоскости пленки. Это подтверждают люкс-амперные характеристики (зависимость фототока от интенсивности падающего света) пленок оксосульфида висмута при пропускании тока в плоскости пленки и воздействии светом из области собственного поглощения, которые позволили оценить квантовую эффективность фототока всего лишь в пределах 1 %.

В то же время, слоистая структура оксосульфида висмута обеспечивает большое соотношение «поверхность / объем» и служит предпосылкой к созданию на его основе сенсоров, например, газов или относительной влажности. Для создания сенсорных структур на поверхности пленок ОСВ с

помощью серебряной пасты формировались два параллельных контакта на расстоянии 0,3 мм. Образец помещался в камеру с регулируемой влажностью и подключался к источнику-измерителю Keithley 2450, от которого подавалось постоянное напряжение 20 В и которым измерялась сила тока. Фиксировалась зависимость силы тока через образец от относительной влажности в камере (рисунок 14).

Как показали эксперименты, изменение относительной влажности от 5 до 85 % приводит к уменьшению сопротивления пленок вплоть до трех порядков величины с его последующим небольшим восстановлением. Уменьшение сопротивления сразу после напуска паров связано с диссоциативной адсорбцией молекул воды и возникающей ионной проводимостью по поверхности пластинчатых кристаллитов.

Последующее уменьшение тока обусловлено акцептированием свободных электронов из пленки *n*-типа молекулярным кислородом, растворенным в адсорбированной воде, что находится в согласии с увеличением сопротивления пленок при увеличении относительной влажности до сравнительно небольших значений (менее 50 %). Пленки демонстрируют достаточно быстрый отклик на изменения относительной влажности (рисунок 14), что в совокупности с их высокой чувствительностью показывает их перспективность для создания соответствующих сенсоров.

Развитая при исследовании пленок CdTe методика определения ширины запрещенной зоны E_g из спектров фотоЭДС (фототока) была применена для пленок ванадата висмута BiVO_4 – перспективного фотокатализатора. Использование данной методики позволило, в частности, установить значения E_g для BiVO_4 : $E_{gi} = 2,44$ эВ (непрямые оптические переходы), $E_{gd} = 2,63$ эВ (прямые оптические переходы), что на 0,1–0,2 эВ превышает значения, полученные из спектральной зависимости коэффициента поглощения либо функции Кубелки-Мунка. Наблюдаемое расхождение обусловлено тем, что форма спектров пропускания и отражения определяется не только фундаментальным поглощением света, но и другими механизмами.

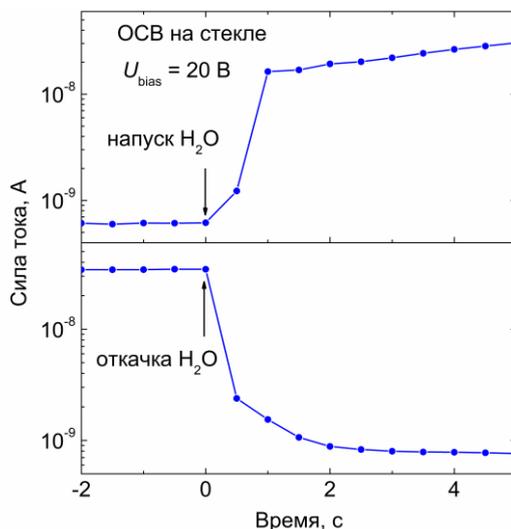


Рисунок 14 – Участки хроноамперограммы для пленки ОСВ при подаче постоянного напряжения непосредственно после напуска и откачки паров воды

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), обнаружительная способность которого позволяет детектировать атомные монослои, охарактеризованы наноструктурированные пленки на основе халькогенидов кадмия. Установлены и обоснованы корреляции между спектрами КРС наноструктурированных пленок CdS, условиями синтеза сульфида и материалом подложки (In_2O_3 , TiO_2 , ZnO): (i) найдена корреляция между квантовой эффективностью фотоэлектрического преобразования для наноструктурированных пленок CdS и шириной однофононной линии в их спектрах КРС, демонстрирующая максимальную степень разупорядоченности пленок, сформированных на подложках In_2O_3 ; (ii) обнаружен сдвиг однофононной линии, соответствующий увеличению энергии продольных оптических (LO) фононов для пленок CdS, выращенных на поверхности ZnO , что связано с эпитаксиальным ростом CdS на поверхности материала, имеющего гексагональную решетку с меньшим межатомным расстоянием; (iii) наблюдается резкий (на порядок величины) рост интенсивности однофононной LO линии CdS при увеличении числа циклов ионного наслаивания от 10 до 20 при формировании пленок CdS, что демонстрирует релаксацию эффекта размерного квантования энергии электрона и переход от нерезонансного к резонансному рассеянию и указывает на то, что скорость роста наночастиц CdS максимальна на подложке ZnO .

Выявлены корреляции между спектрами КРС и фотолюминесценции (ФЛ) наноструктурированных пленок CdSe, сформированных методом химического осаждения при различных температурах (3, 30 и 80 °C). Увеличение температуры кристаллизации приводит к увеличению размеров наночастиц CdSe и повышению степени их структурного совершенства, что проявляется в красном сдвиге полосы межзонной ФЛ и увеличении ее интенсивности, исчезновении в спектрах ФЛ низкоэнергетичной составляющей, соответствующей излучательной рекомбинации через уровни в запрещенной зоне. Одновременно уменьшается ширина однофононной линии в спектре КРС при сохранении ее интенсивности; последнее обусловлено конкурирующим влиянием роста степени структурного совершенства пленок CdSe и ухода от оптимальных условий резонансного рассеяния.

Таким образом, экспериментально показано, что спектроскопия КРС является эффективным неразрушающим способом анализа фотопреобразующих структур на основе ансамблей полупроводниковых наночастиц, чувствительным к их размеру (что, в первую очередь, связано с различной степенью проявления эффекта размерного квантования энергии электронов,

определяющего характер рассеяния – резонансный или нерезонансный), степени разупорядоченности (что проявляется в ширине однофононной линии), степени взаимодействия с подложкой (что проявляется в сдвиге однофононной линии вследствие деформации наночастиц) [8, с. 258; 9, с. 58–59; 11, с. 147–148; 12, с. 2256–2261; 16, с. 2–4; 23, с. 933; 32; 36; 39; 41; 43; 47].

2. Установлена общность влияния облучения высокоэнергетическими (1 МэВ) электронами и ионами водорода (300 эВ) на электрофизические свойства тонких поликристаллических пленок твердых растворов $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ разного состава, полученных ионно-плазменным распылением. Указанные воздействия приводят к повышению электропроводности пленок, причем данный эффект наиболее ярко выражен в материалах с максимальным содержанием серы, вакансии которой выступают в качестве мелких донорных центров. Их образование в случае гидрогенизации пленок связано с образованием гидридов серы и является обратимым (релаксация с постоянной времени 500 ч) при комнатных температурах. В то же время, пленки, облученные электронами, проявляют долговременную стабильность при хранении в лабораторных условиях. При замещении серы селеном ($x = 0,2$) на два порядка величины уменьшается скорость введения донорных центров, а значение фотопроводимости сохраняется вплоть до флюенсов $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ [1, с. 512; 2, с. 592; 3, с. 203; 4, с. 14; 34; 35].

3. Методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального, рентгенодифракционного анализа и спектроскопии КРС установлено, что для композитных пленок SnO_2 /оксид графена (ОГ), приготовленных с использованием коллоидных растворов ОГ и SnO_2 , с массовой долей ОГ в диапазоне от 0,01 до 80 % последний равномерно распределен в пленках в виде частиц толщиной около 10 углеродных слоев. Методами термogravиметрического и рентгеноструктурного анализа, а также спектроскопии КРС показано, что термообработка пленок в аргоне при температуре 400 °С приводит к восстановлению ОГ, что сопровождается введением точечных дефектов в углеродные частицы, их частичной эксфолиацией и уменьшением толщины до 2–3 углеродных слоев при достижении электропроводности, в несколько раз превышающей электропроводность контрольных пленок SnO_2 , и сохранении высокого светопропускания (свыше 85 %) в области длин волн 400–1100 нм во всем изученном диапазоне составов [13, с. 62–66; 44; 46; 47].

4. Разработан и апробирован оригинальный метод локального неразрушающего исследования фотоиндуцированных процессов в инкапсулированных фоточувствительных структурах, основанный на использовании конфокальной спектроскопии. Метод предполагает использование лазерного луча конфокального спектрометра (i) для генерации фототока (фотоЭДС), (ii) для

возбуждения спектров КРС и ФЛ, (iii) в качестве инициатора возможных обратимых или необратимых фотоиндуцированных процессов. В сочетании с бесконтактным методом фотоиндуцированных динамических дифракционных решеток, позволяющим определять время жизни и коэффициент диффузии носителей заряда, метод может быть использован для неразрушающего анализа фоточувствительных и светоизлучающих структур различных типов с субмикронным пространственным разрешением и особенно актуален при исследовании объектов, обладающих низкой стабильностью по отношению к атмосферному воздействию и требующих инкапсуляции [18, с. 2, 4; 25, с. 69; 26, с. 4; 27, с. 115–119; 29, с. 88–96].

5. Использование метода, описанного в предыдущем пункте, позволило установить следующие закономерности протекания фотоиндуцированных процессов в гибридных органо-неорганических перовскитах и солнечных элементах на их основе:

- методами спектроскопии КРС и ФЛ установлено, что даже при сильной фотоиндуцированной деградации рабочих параметров перовскитных солнечных элементов (падение КПД в несколько раз по сравнению с исходным значением) не происходит формирование новых фаз [18, с. 5];

- состав перовскитного слоя влияет на кинетики интенсивности и спектрального положения полосы ФЛ при непрерывном воздействии лазерным излучением из области собственного поглощения (532 нм). Для перовскитов со смешанными составами катионной и анионной подрешеток доминирующим процессом является фотодеактивация центров безызлучательной рекомбинации носителей заряда, в то время как для перовскитов состава MAPbI_3 (МА – метиламмоний) такой деактивации не наблюдается. Положение полосы ФЛ демонстрирует красный сдвиг для перовскитов сложного состава и стабильность для перовскитов состава MAPbI_3 , что связано с возникновением случайного потенциального рельефа вследствие дрейфа ионов [27, с. 116–117];

- для структур с неполным набором функциональных слоев вид кинетики ФЛ качественно зависит от вида и числа формирующих их элементов. Для пленок $\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}_{2.7}\text{Br}_{0.3}$ и структур $\text{SnO}_2/\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}_{2.7}\text{Br}_{0.3}$ (ФА – формадин) интенсивность ФЛ увеличивается с течением времени, в то время как для структуры $\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}_{2.7}\text{Br}_{0.3}/\text{Spiro-MeOTAD}$ может наблюдаться обратный эффект. Данный результат показывает критическую роль интерфейса между перовскитом и дырочно-транспортным слоем в фотоиндуцированной генерации центров безызлучательной рекомбинации [18, с. 4; 27, с. 117–118].

6. Для всех изученных типов перовскитных солнечных элементов (ПСЭ) присутствие тыльного золотого контакта подавляет фотоиндуцированное увеличение интенсивности полосы ФЛ, что проявляется в уменьшении интенсивности ФЛ и фототока при воздействии лазерного излучения и объясняется фотоиндуцированным формированием центров безызлучательной рекомбинации носителей заряда вследствие диффузии золота через дырочно-транспортный слой. Методом динамических дифракционных решеток установлено необратимое фотоиндуцированное уменьшение коэффициента диффузии носителей заряда при наличии тыльного золотого контакта, что указывает на критическую роль золота в фотоиндуцированном ухудшении параметров ПСЭ. Данный результат указывает на фотоиндуцированную генерацию дефектов в перовскитной структуре с золотым контактом. Сравнение кинетик ФЛ и фототока для свежеприготовленных и хранившихся в темноте ПСЭ указывает на эффективную диффузию золота через дырочно-транспортный слой даже в темноте при комнатной температуре [18, с. 4; 27, с. 118, 119, SI].

7. Предложен и обоснован новый подход к улучшению оптических свойств слоистых кристаллов TlInS_2 , выращенных методом Бриджмена, посредством легирования в процессе роста редкоземельным элементом (Er). Методом спектроскопии КРС установлено, что вне зависимости от легирующей примеси (B, Ag, Er) пленки имеют однофазный состав, а в спектрах ФЛ наблюдается единственная полоса, соответствующая межзонной излучательной рекомбинации носителей заряда, однако при легировании кристаллов эрбием наблюдается резкое (в несколько раз) увеличение интенсивности ФЛ, что связано с формированием геттерирующих центров [7; 10; 24, с. 4; 42; 49].

8. Предложен и обоснован оригинальный подход к подавлению безызлучательной рекомбинации в электрохимически осажденных пленках Cu_2O посредством добавления солей редкоземельного элемента ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$) в электролит осаждения. Присутствие в электролите осаждения оптимальной концентрации катионов Eu^{3+} (2,5 % относительно концентрации катионов Cu^{2+}) позволяет достигать плотности фототока $3,2 \text{ mA/cm}^2$ (что соответствует квантовой эффективности близкой к 100 % при $\lambda < 450 \text{ nm}$) при освещении 35 mW/cm^2 в водном электролите (буферный раствор с $\text{pH}=4.9$), в то время как для контрольных пленок Cu_2O плотность фототока составляет $2,3 \text{ mA/cm}^2$. Наблюдаемый эффект увеличения фототока для пленок, электроосажденных из электролита, содержащего европий, обусловлен увеличением времени жизни фотогенерированных носителей заряда, что подтверждается существенным (на порядок величины) увеличением интенсивности экситонной ФЛ, а также увеличением времени затухания ФЛ при

импульсном возбуждении. Подавление безызлучательной рекомбинации связывается с формированием европийсодержащих аморфных включений, выступающих в качестве центров геттерирования рекомбинационно-активных примесей [19, с. 681–683].

9. Предложен и обоснован доступный и технологичный способ подавления безызлучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда в пленках Cu_2O , полученных электрохимическим осаждением из водных электролитов, при замене лактат-анионов на тартрат-анионы. Наблюдаемый эффект обусловлен укрупнением зеренной структуры, установленным методами рентгенодифракционного анализа и спектроскопии КРС. Укрупнение зеренной структуры объясняется более прочными хелатными комплексами меди с тартрат-анионами и, как следствие, уменьшением скорости зародышеобразования. Кроме того, более высокая буферная емкость комплексов «медь-тартрат» обеспечивает стабильное значение pH в диффузионном слое при электродного пространства, препятствуя образованию точечных дефектов. Как следствие, пленки, полученные из «тартратного» электролита, демонстрируют интенсивность экситонной ФЛ, на два порядка величины большую, чем для пленок, полученных из «лактатного» электролита [30, с. 2–5; 50].

10. Развита и апробирована на пленках теллурида кадмия методика фотоэлектрохимического определения ширины запрещенной зоны из спектров квантовой эффективности фототока (фотоЭДС) в системе полупроводник-электролит. Использование данной методики позволило, в частности, определить ширину запрещенной зоны для пленок перспективного фотокатализатора – ванадата висмута: $E_{gi} = 2,44$ эВ (непрямые оптические переходы), $E_{gd} = 2,63$ эВ (прямые оптические переходы), что на 0,1–0,2 эВ превышает значения, полученные из спектральной зависимости коэффициента поглощения и функции Кубелки-Мунка. Полученные значения E_{gd} и E_{gi} признаны мировым научным сообществом и видятся наиболее информативными при интерпретации спектральных зависимостей эффективности фотокаталитических и фотоэлектрохимических процессов, так как они получены не из оптических спектров (диффузного отражения или пропускания), а из спектров фототока, которые отражают эффективность протекания фотоэлектрохимических реакций при освещении [5; 6; 17].

11. Экспериментально обоснована возможность управления структурой, фотокаталитическими и фотоэлектрическими свойствами пленок полупроводниковых оксогалогенидов висмута (BiOBr , BiOI), сформированных нанопластинчатыми кристаллами, посредством варьирования условий синтеза. Наноструктурированное строение пленок наследуется созданными на их основе гетероструктурами, образованных оксидами висмута и меди и прояв-

ляющими высокую фотоэлектрохимическую активность. Методом фотоиндуцированных динамических дифракционных решеток показано, что для пленок BiOBr , характеризующихся преимущественной укладкой нанопластинчатых кристаллитов параллельно подложке, время жизни неравновесных носителей заряда составляет около 1 нс, что в несколько раз превышает время жизни для пленок с хаотичной укладкой, и коррелирует с их большей фотокаталитической активностью. Методами спектроскопии КРС и фотоиндуцированных динамических дифракционных решеток показано, что модификация поверхности пластинчатых кристаллитов, формирующих пленку, в результате термообработки в окислительной (O_2), инертной (Ar) или восстановительной (H_2) средах приводит к увеличению времени жизни неравновесных носителей заряда, причем максимальный эффект (увеличение времени жизни в пять раз) реализуется в случае термообработки в окислительной среде и сопровождается увеличением как анодного, так и катодного фототоков [14, с. 613–618; 20, с. 65–67; 28, с. 65–67; 33; 40; 45].

12. Установлены электрофизические и фотоэлектрические свойства нанопластинчатых пленок нового полупроводникового соединения – оксосульфида висмута $\text{Bi}_{10}\text{O}_6\text{S}_9$, а также специфика их взаимодействия со светом и молекулами воды. Пленки проявляют электропроводность *n*-типа, а их темновое удельное сопротивление составляет $3 \cdot 10^5$ Ом·см. Сопротивление уменьшается на 7 порядков величины с увеличением температуры до 200 °С; этот процесс является медленно обратимым (происходит восстановление сопротивления до значений, близких к исходным, в течение нескольких месяцев при хранении в темноте в лабораторных условиях).

Оксосульфид висмута проявляет невысокую фотопроводимость в видимом спектральном диапазоне с внешней квантовой эффективностью около 0,2 % при пропускании тока в плоскости пленки. Это связано с определенными методом фотоиндуцированных динамических дифракционных решеток малыми значениями коэффициента диффузии (менее $0,01 \text{ см}^2/\text{с}$) и, соответственно, подвижности носителей заряда, а также времени их жизни (десятки пикосекунд) вследствие рассеяния и рекомбинации на границах между нанопластинчатыми кристаллитами, случайная укладка которых формирует рыхлую структуру пленки. Квантовая эффективность фототока увеличивается до нескольких тысяч процентов при протекании тока в направлении, перпендикулярном плоскости пленки в системе «полупроводник-электролит», что обусловлено отсутствием рассеяния / рекомбинации на интерфейсах при такой геометрии эксперимента.

Пленки оксосульфида висмута демонстрируют высокую чувствительность к изменению относительной влажности: их сопротивление уменьшает-

ся на 3 порядка величины с последующим небольшим восстановлением при увеличении относительной влажности от 5 до 85 %, что связано с конкурирующим влиянием ионной проводимости по поверхности пластинчатых кристаллов и экстракцией электронов проводимости кислородом, растворенным в адсорбированной воде. Пленки характеризуются субсекундным откликом на изменение концентрации паров воды в воздухе. Установленные закономерности открывают возможности создания нечувствительных к оптическому воздействию сенсоров относительной влажности на основе пленок оксо-сульфида висмута [15, с. 2–4; 21, с. 4, 6, 7; 22, с. 2; 31, с. 3–7; 37; 38; 40; 48; 51].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Полученные результаты представляют, в частности, интерес для электрохимического синтеза высококачественных пленок Cu_2O с низкой концентрацией центров безызлучательной рекомбинации для различных применений солнечной энергетики [19, с. 681–683; 30, с. 2–5; 50]. Разработанная методика комплексной оптической характеристики фоточувствительных структур может быть использована для исследования широкого круга инкапсулированных объектов, где неприменимы традиционные физико-химические методы анализа [18, с. 2, 4; 25, с. 69; 26, с. 4; 27, с. 115–119; 29, с. 88–96]. Наноструктурированные пленки оксосульфида висмута могут найти применение при создании высокочувствительных быстродействующих сенсоров относительной влажности [31, с. 5–7; 51].

Результаты работы могут быть использованы в организациях, занимающихся вопросами физики и технологии фоточувствительных материалов и структур. В Республике Беларусь это ОАО «Интеграл», ГНПО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси, ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника», ИОНХ НАН Беларуси, БГУИР, БНТУ, ГрГУ и другие.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

Статьи в рецензируемых научных изданиях

1. Influence of hydrogen plasma treatment on electric properties of polycrystalline $\text{CdS}_x\text{Se}_{x-1}$ films / S. Manego, A. Mazanik, M. Tarasik, Yu. Trofimov, A. Fedotov, A. Ulyashin, A. Yanchenko // *Solid State Phenomena*. – 1999. – Vols. 67–68. – P. 509–514.
2. Electric properties of hydrogenated polycrystalline CdS-CdSe solid solution films / A. Fedotov, S. Manego, A. Mazanik, M. Tarasik, Yu. Trofimov, A. Ul-

yashin, A. Yanchenko // *Solid State Phenomena*. – 1999. – Vols. 69–70. – P. 589–594.

3. Modification of electrical properties of $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ films by hard irradiation and nanostructuring / A. M. Saad, A. K. Fedotov, A. V. Mazanik, M. I. Tarasik, A. M. Yanchenko, A. S. Posedko, L. Y. Survilo, Yu. V. Trofimov, N. F. Kurilovich // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol. 487. – P. 202–204.

4. Мазаник, А. В. Оптические и электрические свойства материалов Si , $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ и $\text{Cd}(\text{S}, \text{Se})$ для создания эффективных солнечных элементов и разработка методов диагностики солнечных элементов / А. В. Мазаник, М. С. Тиванов, О. В. Зинчук // *Вестник Белорусского государственного университета. Серия 1: Физ. Мат. Инф.* – 2010. – №1. – С. 10–16.

5. Electrical, photoelectrical, and photoelectrochemical properties of electro-deposited CdTe films subjected to high-energy irradiation / A. K. Fedotov, A. A. Ronassi, Vo Thi Tuiet Vi, A. V. Mazanik, O. V. Korolik, S. M. Rabchynski, G. A. Ragoisha, E. A. Streltsov // *Thin Solid Films*. – 2011. – Vol. 519. – P. 7149–7152.

6. Структура и фотоэлектрические свойства пленок CdTe , полученных методом электрохимического осаждения / А. А. Ронасси, А. Н. Галейша, К. Б. Жуковский, О. В. Королик, А. В. Мазаник, С. М. Рабчинский, Е. А. Стрельцов, А. К. Федотов // *Вестник Белорусского государственного университета. Серия 1: Физ. Мат. Инф.* – 2011. – №1. – С. 24–28.

7. Оптические свойства кристаллов $\text{A}^3\text{B}^3\text{C}^6_2$, легированных различными примесями // Сабах Абед Дауд, В. Гривицкас, Т. Г. Мамедов, Н. А. Дроздов, О. В. Королик, А. В. Мазаник, М. И. Тарасик, А. К. Федотов // *Вестник Белорусского государственного университета. Серия 1: Физ. Мат. Инф.* – 2012. – №2. – С. 63–65.

8. Photoelectrochemical and Raman characterization of In_2O_3 mesoporous films sensitized by CdS nanoparticles / N. V. Malashchonak, S. K. Poznyak, E. A. Streltsov, A. I. Kulak, O. V. Korolik, A. V. Mazanik // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2013. – Vol. 4. – P. 255–261.

9. Photoelectrochemical and Raman characterization of nanocrystalline CdS grown on ZnO by successive ionic layer adsorption and reaction method / A. V. Kozitskiy, O. L. Stroyuk, S. Ya. Kuchmiy, A. V. Mazanik, S. K. Poznyak, E. A. Streltsov, A. I. Kulak, O. V. Korolik, V. M. Dzhagan // *Thin Solid Films*. – 2014. – Vol. 562. – P. 56–62.

10. Room-temperature photoluminescence in quasi-2D TlGaSe_2 and TlInS_2 semiconductors / V. Grivickas, K. Gulbinas, V. Gavryushin, V. Bikbajevs, O. V. Korolik, A. V. Mazanik, A. K. Fedotov // *Physica Status Solidi – Rapid Research Letters*. – 2014. – Vol. 8, Iss. 7. – P. 639–642.

11. Band-gap and sub-band-gap photoelectrochemical processes at nanocrystalline CdS grown on ZnO by successive ionic layer adsorption and reaction method / M. V. Malashchonak, E. A. Streltsov, A. V. Mazanik, A. I. Kulak, S. K. Poznyak, O. L. Stroyuk, S. Ya. Kuchmiy, P. I. Gaiduk // *Thin Solid Films*. – 2015. – Vol. 589. – P. 145–152.

12. Influence of wide band gap oxide substrates on the photoelectrochemical properties and structural disorder of CdS nanoparticles grown by the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method / M. V. Malashchonak, A. V. Mazanik, O. V. Korolik, E. A. Streltsov, A. I. Kulak // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2015. – Vol. 6. – P. 2252–2262.

13. SnO₂ / reduced graphene oxide composite films for electrochemical applications / E. A. Bondarenko, A. V. Mazanik, E. A. Streltsov, A. I. Kulak, O. V. Korolik // *Materials Science and Engineering B*. – 2015. – Vol. 202. – P. 61–67.

14. Photocurrent switching effect on platelet-like BiOI electrodes: influence of redox system, light wavelength and thermal treatment / M. E. Kazyrevich, M. V. Malashchonak, A. V. Mazanik, E. A. Streltsov, A. I. Kulak, C. Bhattacharya // *Electrochimica Acta*. – 2016. – Vol. 190. – P. 612–619.

15. Giant incident photon-to-current conversion with photoconductivity gain on nanostructured bismuth oxysulfide photoelectrodes under visible-light illumination / E. A. Bondarenko, E. A. Streltsov, M. V. Malashchonak, A. V. Mazanik, A. I. Kulak, E. V. Skorb // *Advanced Materials*. – 2017. – Vol. 29 (40). – P. 1702387 (1–6).

16. Size-dependent photocurrent switching in chemical bath deposited CdSe quantum dot films / M. V. Malashchonak, E. A. Streltsov, A. V. Mazanik, A. I. Kulak, M. B. Dergacheva, K. A. Urazov, V. V. Pilko // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2017. – Vol. 21, Iss. 3. – P. 905–913.

17. Monoclinic bismuth vanadate band gap determination by photoelectrochemical spectroscopy / M. V. Malashchonak, E. A. Streltsov, D. A. Kuliomin, A. I. Kulak, A. V. Mazanik // *Materials Chemistry and Physics*. – 2017. – Vol. 201. – P. 189–193.

18. Dynamics of photo-induced degradation of perovskite photovoltaics: from reversible to irreversible processes / M. V. Khenkin, Anoop K.M., I. Visoly-Fisher, S. Kolusheva, Yu. Galagan, F. Di Giacomo, O. Vukovic, B. Patil, G. Sherafatipour, V. Turkovic, H.-G. Rubahn, M. Madsen, A. V. Mazanik, E. A. Katz // *ACS Applied Energy Materials*. – 2018. – Vol. 1, Iss. 2. – P. 799–806.

19. Eu modified Cu₂O thin films: significant enhancement in efficiency of photoelectrochemical processes through suppression of charge carrier recombina-

tion / S. Shyamal, P. Hajra, H. Mandal, A. Bera, D. Sariket, A. K. Satpati, M. V. Malashchonak, A. V. Mazanik, O. V. Korolik, A. I. Kulak, E. V. Skorb, Ajun Maity, E. A. Streltsov, C. Bhattacharya // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – Vol. 335. – P. 676–684.

20. Crystal stacking: a route to control photoelectrochemical behavior of BiOBr films / M. E. Kazyrevich, E. A. Streltsov, M. V. Malashchonak, A. V. Mazanik, A. I. Kulak, P. Ščajev, V. Grivickas // *Electrochimica Acta*. – 2018. – Vol. 290. – P. 63–71.

21. Bismuth oxysulfide film electrodes with giant incident photon-to-current conversion efficiency: dynamics of properties with deposition time / E. A. Bondarenko, E. A. Streltsov, A. V. Mazanik, A. I. Kulak, V. Grivickas, P. Ščajev, E. V. Skorb // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – Vol. 20. – P. 20340–20346.

22. Bismuth oxysulfide photoelectrodes with giant incident photon-to-current conversion efficiency: chemical stability in aqueous solutions / E. A. Bondarenko, E. A. Streltsov, A. V. Mazanik, A. I. Kulak // *ChemElectroChem*. – 2019. – Vol. 6. – P. 2474–2481.

23. Underpotential deposition of cadmium on colloidal CdSe quantum dots: effect of particle size and surface ligands / Y. Aniskevich, A. Antanovich, A. V. Prudnikau, M. Artemyev, A. V. Mazanik, G. Ragoisha, E. A. Streltsov // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – Vol. 123, Iss. 1. – P. 931–939.

24. Carrier dynamics in highly-excited TlInS₂: evidence of 2D-charge separation on layer interfaces / V. Grivickas, P. Ščajev, V. Bikbajevs, O. V. Korolik, A. V. Mazanik // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – Vol. 21. – P. 2102–2114.

25. Влияние обработки пиридином на оптические свойства пленок органо-неорганических перовскитов / Н. С. Магонь, Т. Ю. Зеленьяк, О. В. Королик, П. П. Гладышев, А. В. Мазаник // *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. – 2019. – №2. – С. 66–72.

26. Formation and optical properties of hybrid organic-inorganic MAPbI₃ perovskite films / T. Zelenyak, V. Kinev, P. Rezepov, O. Korolik, A. Mazanik, M. Tivanov, N. Doroshkevich, A. Lavysh, V. Gevorgyan, A. Tameev, A. Vannikov, V. Turchenko, P. Gladyshev // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2019. – Vol. 498. – P. 012012 (6 p.).

27. Photoluminescence kinetics for monitoring photoinduced processes in perovskite solar cells / N. S. Mahon, O. V. Korolik, M. V. Khenkin, G. E. Arnaoutakis, Y. Galagan, V. Soriūtė, D. Litvinas, P. Ščajev, E. A. Katz, A. V. Mazanik // *Solar Energy*. – 2020. – Vol. 195. – P. 114–120.

28. Effective *p*-type photocurrent sensitization of *n*-Bi₂O₃ with *p*-CuBi₂O₄ and *p*-CuO: Z-scheme photoelectrochemical system / M. Malashchonak, E. Streltsov, A. Mazanik, O. Korolik, A. Kulak, D. Puzikova, M. Dergacheva, A. Selskis // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2020. – Vol. 24. – P. 401–409.

29. Магонь, Н. С. Методика исследования фотостабильности солнечных элементов на основе органо-неорганических перовскитов с помощью конфокального спектрометра / Н. С. Магонь, О. В. Королик, А. В. Мазаник // Журнал Белорусского государственного университета. Физика. – 2022. – № 1. – С. 88–97.

30. Strong room temperature exciton photoluminescence in electrochemically deposited Cu₂O films / A. V. Mazanik, A. I. Kulak, E. A. Bondarenko, O. V. Korolik, N. S. Mahon, E. A. Streltsov // Journal of Luminescence. – 2022. – Vol. 251. – P. 119227.

31. Bismuth oxysulfide thin films for light and humidity sensing / A. V. Mazanik, I. A. Svito, V. K. Ksenevich, E. A. Bondarenko, L. S. Khoroshko, A. I. Kulak, E. A. Streltsov // Thin Solid Films. – 2023. – Vol. 782. – P. 140035 (8 p.).

Статьи в других научных изданиях

32. Мазаник, А. Материалы для создания солнечных элементов третьего поколения / А. Мазаник, Н. Малащенко, Е. Стрельцов // Наука и инновации. – 2013. – №8(126). – С. 21–25.

33. Влияние редокс-потенциала электролита на фотоэлектрохимические свойства оксоиодидных электродов / М. Е. Козыревич, Н. В. Малащенко, Е. А. Стрельцов, А. В. Мазаник, А. И. Кулак // Известия НАН Беларуси. Серия химических наук. – 2015. – № 3. – С. 34–38.

Статьи в сборниках материалов научных конференций

34. Dark I-V characteristics of hydrogenated microcrystalline CdS films / A. Fedotov, S. Manego, A. Mazanik, L. Survilo, M. Tarasik, Yu. Trofimov, A. Uiyashin, A. Yanchenko // Взаимодействие излучений с твердым телом: матер. III междунар. науч. конф., Минск, 6–8 окт. 1999 г.: В 2 ч. Ч.1. / редкол.: В. М. Анищик (отв. редактор) [и др.] – Минск: БГУ, 1999. – С. 70–72.

35. Влияние облучения гамма-квантами ⁶⁰Со на фотоэлектрические свойства поликристаллических пленок на основе твердых растворов CdS_xSe_{1-x} / А. В. Мазаник, М. И. Тарасик, А. К. Федотов, А. М. Янченко, А. С. Поседько, Л. Н. Сурвило, Ю. В. Трофимов, Б. А. Комаров // Взаимодействие излучений с твердым телом: матер. 5-ой Международной конф.,

Минск, 6–9 октября 2003 г. / редкол.: В. М. Анищик (отв. редактор) [и др.]. – Минск: БГУ, 2003. – С. 65–66.

36. Mesoporous indium oxide films sensitized with cadmium sulphide for solar cells application / M. V. Malashchonak, E. A. Streltsov, S. K. Poznyak, A. V. Mazanik, A. K. Fedotov // Physics, chemistry and application of nanostructures (Nanomeeting – 2013) : proc. of International conference, Belarus, Minsk, 28–31 May 2013 / edit.: V. E. Borisenko, S. V. Gaponenko, V. S. Gurin, C. H. Kam. – New Jersey – London – Singapore – Beijing – Shanghai – Hong Kong – Taipei – Chennai, World Scientific Publishing Co, 2013. – P. 473–476.

37. Бондаренко, Е. А. Фотоэлектрохимические свойства оксосульфида висмута / Е. А. Бондаренко, А. В. Мазаник, Е. А. Стрельцов // Современные электрохимические технологии и оборудование : матер. Международной научно-технической конференции, Минск, 24 – 25 ноября 2016 г. / редкол.: И.В. Войтов [и др.]. – Минск: БГТУ, 2016. – С. 213–216.

38. Тонкие пленки оксосульфида и тиоидида висмута: структура и возможности создания сенсорных устройств / И. А. Свито, В. К. Ксенович, Е. А. Бондаренко, Л. С. Хорошко, А. И. Кулак, Е. А. Стрельцов, А. В. Мазаник // Приборостроение–2022 : матер. 15-ой Международной научно-технической конференции, Минск, 16–18 ноября 2022 г. / редкол.: О. К. Гусев (председатель) [и др.]. – Минск: БНТУ, 2022. – С. 339–340.

39. Мазаник, А. В. Рамановская и фотолуминесцентная спектроскопия полупроводниковых материалов для солнечной энергетики / А. В. Мазаник, Е. А. Стрельцов, А. И. Кулак // VII Конгресс физиков Беларуси (26-28 апреля 2023) : Сборник научных трудов. / редкол.: С. Я. Килин (гл. ред.) [и др.]. – Минск: Ковчег, 2023. – С. 129–130.

40. Полупроводниковые соединения висмута: экологичные материалы для солнечной энергетики и сенсорики / А. В. Мазаник, И. А. Свито, В. К. Ксенович, Е. А. Стрельцов, А. И. Кулак // VII Конгресс физиков Беларуси (26-28 апреля 2023) : Сборник научных трудов. / редкол.: С. Я. Килин (гл. ред.) [и др.]. – Минск: Ковчег, 2023. – С. 131–132.

Тезисы докладов научных конференций

41. Characterization of In_2O_3 mesoporous films sensitized by CdS nanoparticles / N. Malaschenok, S. K. Poznyak, S. M. Rabchynski, E. A. Streltsov, A. K. Fedotov, O. V. Korolik, A. V. Mazanik // Abst. of E–MRS Fall Meeting (Symposium J), September 17–21, 2012, Warsaw, Poland.

42. Anisotropic optical properties of Quasi-2D layered TlGaSe_2 and TlInS_2 semiconductors / V. Grivickas, K. Gulbinas, V. Gavriušinas, V. Bikbajevs,

O. V. Karolik, A. V. Mazanik, A. K. Fedotov, J. Linnros // Abst. of 40-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Vilnius, 2013 m. birželio 10-12 d. – P. 314.

43. Mazanik, A. V. Synthesis and characterization of nanoheterostructures based on wide-gap oxides and nanoparticles of chalcogenide semiconductors / E. A. Streltsov, N. V. Malashchonak, A. V. Mazanik // Abstracts of Joint Belarus-Korea Symposium on the Physics of Functional Nanomaterials and Nanodevices, June 17–19, 2014, Minsk, Belarus. – P. 26.

44. SnO₂ / reduced graphene oxide composite films for electrochemical applications / E. A. Bondarenko, E. A. Streltsov, A. I. Kulak, A. V. Mazanik, O. V. Korolik // The 22nd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2015) Paris 12-17 July 2015, France (http://ismanam-2015.minatec.grenoble-inp.fr/images/ISMANAM_2015_PRELIMINARY_PROGRAM.pdf).

45. Photocurrent switching effect for nanostructured BiVO₄ and BiOI electrodes / M. V. Malashchonak, M. E. Kazyrevich, A. V. Mazanik, E. A. Streltsov, A. I. Kulak, A. K. Fedotov // Symposium N of the E-MRS Spring Meeting 2015 (Lille, May 11-15) “Synthesis, Processing and Characterization of Nanoscale Multi Functional Oxide Films V” (<http://www.emrs-strasbourg.com/files/Full%20Prog%20Spring%2015/n.pdf>).

46. Tin dioxide – reduced graphene oxide composite films: promising electrode material for applications in water treatment / E. A. Bondarenko, E. A. Streltsov, A. I. Kulak, A. V. Mazanik, O. V. Korolik, A. K. Fedotov // Symposium B of the E-MRS Spring Meeting 2015 (Lille, May 11-15) “Materials for applications in water treatment and water splitting” (<http://www.emrs-strasbourg.com/files/Full%20Prog%20Spring%2015/b.pdf>).

47. Modern PV materials: investigations in Belarusian State University / O. V. Korolik, M. V. Malashchonak, A. V. Mazanik, E. A. Streltsov, M. S. Tivanov // 4th Korea-Belarus Science Forum, Seoul, Republic of Korea, 17–18 November, 2015.

48. Photocurrent switching effect on nanostructured layered Bi₁₄O₉S₁₂ electrodes / E.A. Bondarenko, E.A. Streltsov, M.V. Malashchonak, A.V. Mazanik, E.V. Skorb, A.I. Kulak // 21st Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, 23–26 April 2017, Szeged, Hungary, http://abstracts.ise-online.org/infiles/doc_production/top170161.pdf.

49. Modification of interlayer stresses in TlInS₂ crystals by Erbium doping / V. Grivickas, V. Bikbajevs, O. Korolik, A. Mazanik // 42-osios Lietuvos nacionalinės fizikos konferencijos, 4 – 6 October 2017, Vilnius, Lithuania. <http://www.lnfk42.vu.lt/thesismanager/thesis/399Bikbajevs.pdf>.

50. Интенсивная экситонная фотолюминесценция при комнатной температуре в электрохимически осажденных пленках Cu_2O / А. В. Мазаник, А. И. Кулак, Е. А. Бондаренко, О. В. Королик, Н. С. Магонь, Е. А. Стрельцов // Сборник тезисов II международной научно-технической конференции «ОПТО-, МИКРО- И СВЧ-ЭЛЕКТРОНИКА – 2022», Минск, 21–23 сентября 2022. – С. 14.

51. Тонкие пленки оксосульфида висмута: электрические свойства, чувствительность к свету и относительной влажности / И. А. Свито, В. К. Ксеневиц, Е. А. Бондаренко, Л. С. Хорошко, А. И. Кулак, Е. А. Стрельцов, А. В. Мазаник // Сборник тезисов II международной научно-технической конференции «ОПТО-, МИКРО- И СВЧ-ЭЛЕКТРОНИКА – 2022», Минск, 21–23 сентября 2022. – С. 29.

Учебно-методическое издание

52. Energy Effective Materials / А. К. Fedotov, М. Maliński, А. Patryn, Р. Żukowski, N. Drozdov, T. N. Kołtunowicz, А. V. Mazanik, М. Tivanov, К. Kierczyński – Lublin: Lublin University of Technology, 2015. – 528 p. ISBN 978-83-7947-163-8. <https://www.twirpx.com/file/3960046>.

РЕЗЮМЕ

Мазаник Александр Васильевич

СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР И ТОНКИХ ПЛЕНОК ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ И СЕНСОРИКИ

Ключевые слова: комбинационное рассеяние света, фотолюминесценция, фототок, динамические дифракционные решетки, наноструктуры, тонкие пленки, фотоиндуцированные процессы

Цель работы: установление механизмов процессов, протекающих при взаимодействии оптического излучения с наноструктурами и тонкими пленками на основе полупроводниковых бинарных и сложных халькогенидов, органо-неорганических перовскитов, оксидных и сложнооксидных соединений, для создания перспективных солнечных элементов, фотодетекторов и сенсорных систем.

Основными **объектами исследования** являются ансамбли наночастиц CdS, выращенных *in situ* на поверхности широкозонных оксидов, дисульфид таллия-индия, гибридные органо-неорганические перовскиты и солнечные элементы на их основе, полупроводниковые соединения висмута и меди.

Основные **методы исследования:** спектроскопия комбинационного рассеяния света, спектрофотометрия, стационарная и времязрешенная фотолюминесценция, метод фотоиндуцированных динамических дифракционных решеток, сканирующая электронная микроскопия, рентгенодифракционный анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Полученные результаты и их новизна. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света определены корреляции между условиями синтеза и свойствами ансамблей наночастиц и наноструктурированных пленок халькогенидов кадмия; установлены закономерности влияния облучения высокоэнергетичными частицами (электроны, протоны) на электрофизические и фотоэлектрические свойства пленок CdS_xSe_{1-x} ; разработана комплексная методика анализа фотоиндуцированных процессов в солнечных элементах на основе гибридных органо-неорганических перовскитов, установлена специфика протекания этих процессов в зависимости от условий изготовления, а также сформулированы рекомендации по повышению фотостабильности; найдены способы подавления безызлучательной рекомбинации носителей заряда в кристаллах $TlInS_2$ и Cu_2O посредством введения редкоземельных элементов в расплав и модификации электролита осаждения; установлены корреляции между структурой, электрофизическими и фотоэлектрическими свойствами полупроводниковых соединений висмута, перспективных для солнечной энергетики и создания сенсоров влажности.

Рекомендации по использованию и область применения. Результаты внедрены в учебный процесс БГУ. Области применения – солнечная энергетика, оптоэлектроника, сенсорика.

РЭЗІЮМЭ

Мазанік Аляксандр Васільевіч

СПЕКТРАСКАПІЯ ПАЎПРАВАНІКОВЫХ НАНАСТРУКТУР І ТОНКІХ ПЛЁНАК ДЛЯ СОНЕЧНАЙ ЭНЕРГЕТЫКІ І СЭНСОРЫКІ

Ключавыя словы: камбінацыйнае расейванне святла, фоталюмінісцэнцыя, фотаток, дынамічныя дыфракцыйныя рашоткі, нанаструктуры, тонкія плёнкі, фотаіндукаваныя працэсы

Мэта працы: устанаўленне механізмаў працэсаў, працякаючых пры ўзаемадзеянні аптычнага выпраменьвання з нанаструктурамі і тонкімі плёнкамі на аснове паўправаніковых бінарных і складаных халькагенідаў, аргана-неарганічных пераўскітаў, аксідных і складанааксідных злучэнняў для стварэння перспектыўных сонечных элементаў, фотадэтэктараў і сэнсарных сістэм.

Асноўнымі **аб'ектамі даследавання** з'яўляюцца ансамблі наначасціц CdS, вырашчаных *in situ* на паверхні шыраказонных аксідаў, дысульфід талію-індыю, гібрыдных аргана-неарганічных пераўскіты і сонечныя элементы на іх аснове, паўправаніковыя злучэнні вісмуту і медзі.

Асноўныя **метады даследавання:** спектраскапія камбінацыйнага расейвання святла, спектрафотаметрыя, стацыянарная і часараспазнаваная фоталюмінісцэнцыя, метады фотаіндукаваных дынамічных дыфракцыйных рашотак, сканавальная электронная мікраскапія, рэнтгенадыфракцыйны аналіз, рэнтгенаўская фотаэлектронная спектраскапія.

Атрыманыя вынікі і іх навізна. Метадам спектраскапіі камбінацыйнага расейвання святла вызначаны карэляцыі паміж умовамі сінтэзу і ўласцівасцямі ансамбляў наначасціц і нанаструктураваных плёнак халькагенідаў кадмію; устаноўлены заканамернасці ўплыву апрамянення высокаэнергетычнымі часціцамі (электронны, пратоны) на электрафізічныя і фотаэлектрычныя ўласцівасці плёнак $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$; распрацавана комплексная метадыка аналізу фотаіндукаваных працэсаў у сонечных элементах на аснове гібрыдных аргана-неарганічных пераўскітаў, усталявана спецыфіка праходжання гэтых працэсаў у залежнасці ад умоў выраба дадзеных сонечных элементаў, а таксама сфармуляваны рэкамендацыі па павышэнні іх фотастабільнасці; знойдзены спосабы падаўлення невыпраменьвальнай рэкамбінацыі носбітаў зарада ў крышталях TlInS_2 і Cu_2O пасродкам увядзення рэдказемельных элементаў у расплаў і мадыфікацыі электраліта асаджэння; устаноўлены карэляцыі паміж структурай, электрафізічнымі і фотаэлектрычнымі ўласцівасцямі паўправаніковых злучэнняў вісмуту, перспектыўных для сонечнай энергетыкі і стварэння сэнсараў вільготнасці.

Рэкамендацыі па выкарыстанні і вобласць ужывання. Вынікі ўкаранёны ў навучальны працэс БДУ. Вобласці прымянення – сонечная энергетыка, оптаэлектроніка, сэнсорыка.

SUMMARY

Alexander Vasilievich Mazanik

SPECTROSCOPY OF SEMICONDUCTOR NANOSTRUCTURES AND THIN FILMS FOR SOLAR ENERGY AND SENSING

Keywords: Raman scattering, photoluminescence, photocurrent, light induced transient gratings, nanostructures, thin films, photoinduced processes

Aim of work: revealing mechanisms of processes, which occur under interaction of optical radiation with nanostructures and thin films based on semiconductor binary and complex chalcogenides, organic-inorganic perovskites, oxide and complex oxide compounds for the creation of promising solar cells, photodetectors and sensor systems.

The main **study objects** are ensembles of CdS nanoparticles *in situ* grown on the surface of wide band gap oxides, thallium-indium disulfide, hybrid organic-inorganic perovskites and solar cells on their base, semiconductor bismuth and copper compounds.

The main **methods of investigation:** Raman spectroscopy, UV-Vis-NIR spectroscopy, steady-state and time resolved photoluminescence, light-induced transient gratings, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy.

The obtained results and their novelty. Using Raman spectroscopy, the correlations between synthesis conditions and properties of cadmium chalcogenide nanoparticle ensembles and nanostructured films have been determined; the peculiarities of the influence of high-energy particles (electrons, protons) irradiation on electrophysical and photoelectrical properties of $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ films have been unraveled; a complex method for analysis of photoinduced processes in solar cells based on hybrid organic-inorganic perovskites has been developed, specificity of these processes depending on the design of solar cells has been found, as well as the recommendations on their photostability improvement have been proposed; the ways to suppress the non-radiative recombination of charge carriers in TlInS_2 and Cu_2O crystals by introducing rare-earth elements into the melt and modification of the deposition electrolyte have been found; the correlations between the structure, electrical and photoelectrical properties of semiconductor bismuth compounds promising for solar energy and humidity sensing have been revealed.

Recommendations for use and application area. The obtained results have been introduced into the educational process of the Belarusian State University. The application areas are solar energy, optoelectronics, sensing.

МАЗАНИК АЛЕКСАНДР ВАСИЛЬЕВИЧ

**СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР
И ТОНКИХ ПЛЕНОК ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ И
СЕНСОРИКИ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук
по специальности 01.04.05 – оптика



Подписано в печать 12 февраля 2025 г. Формат 60 × 90
1/16. Тип бумаги – офисная. Печать – ризография.
Объем: 3.0 усл. печ. л.; 2.4 уч. изд. л.
Тираж 60 экз. Заказ № 1.

Государственное научное учреждение
«ИНСТИТУТ ФИЗИКИ имени Б.И. СТЕПАНОВА
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»
220072, г. Минск, пр. Независимости, 68-2.
Отпечатано на ризографе ИНСТИТУТА ФИЗИКИ НАН Беларуси.