



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ФАКУЛЬТЕТ ЕЛЕКТРОНІКИ ТА ІНФОРМАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

КАФЕДРА ЕЛЕКТРОНІКИ І КОМП'ЮТЕРНОЇ ТЕХНІКИ



Багатошарові структури з гетеропереходами на основі наноструктурованих плівок $Mg_xZn_{1-x}O$, Zn_2SnO_4 , Ag_2S одержаних хімічними методами

Доповідач:

аспірант, **Абрамян Антон Олександрович**



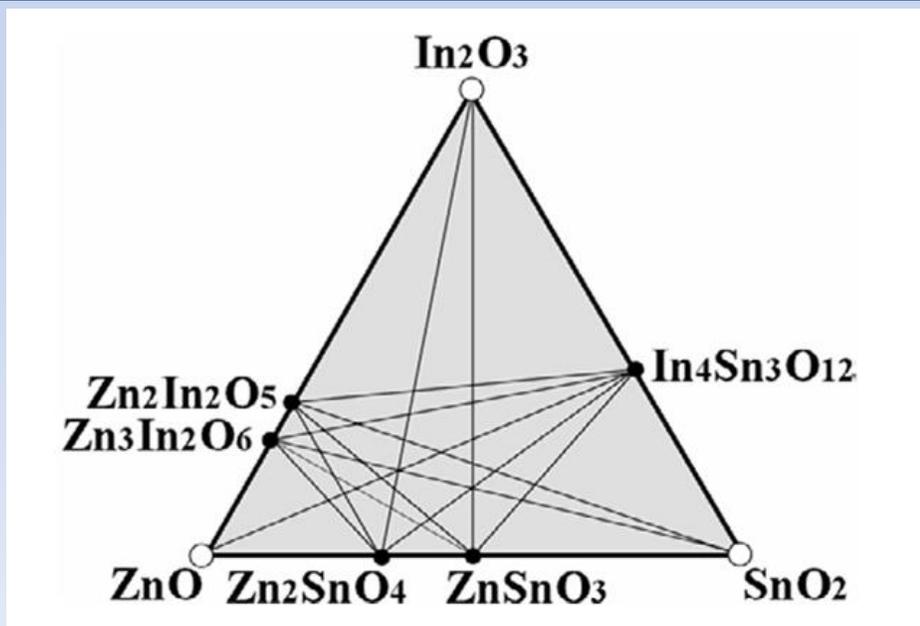


Рисунок 1 – Напівпровідники які використовуються для виготовлення струмопровідних шарів.

- ТЕ – перспективна технологія для забезпечення енергією малопотужної електроніки, що дозволяє зменшити залежність від батарей та мінімізувати електронні відходи.
- Халькогеніди на основі Ag з сумішшю аніонів S, є перспективними матеріалами для гнучких перетворювачів ТЕ.

- $Mg_xZn_{1-x}O$, Zn_2SnO_4 можуть використовуватись як альтернативні матеріали для верхніх струмопровідних шарів будь-яких приладів.
- Ag_2S може використовуватись як матеріал для термоперетворювачів (ТЕ) та поглинальних шарів тонкоплівкових перетворювачів (ТФП).

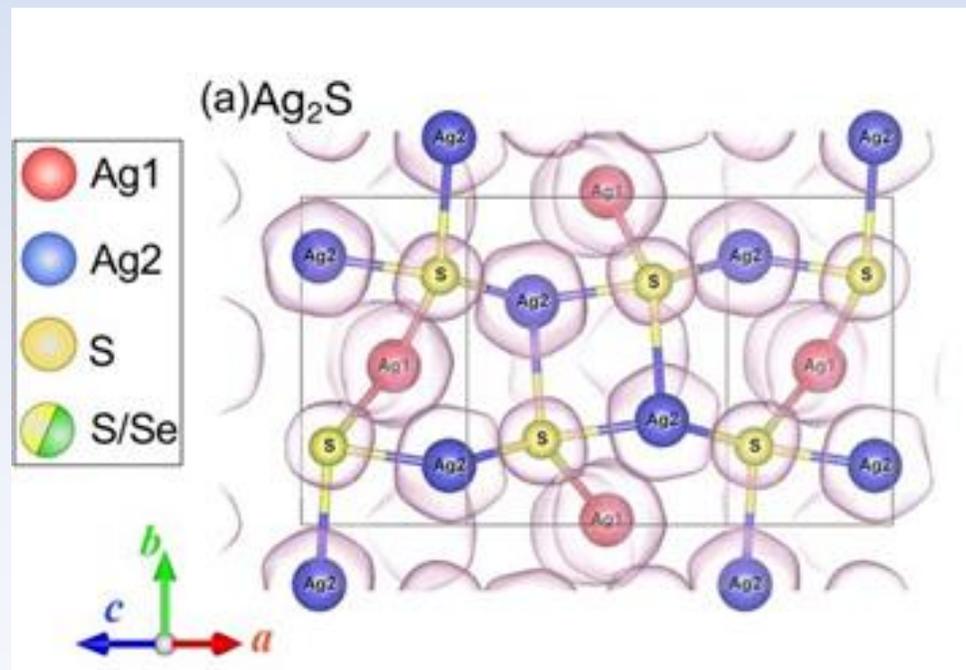


Рисунок 2 – Атомна будова сполуки Ag_2S

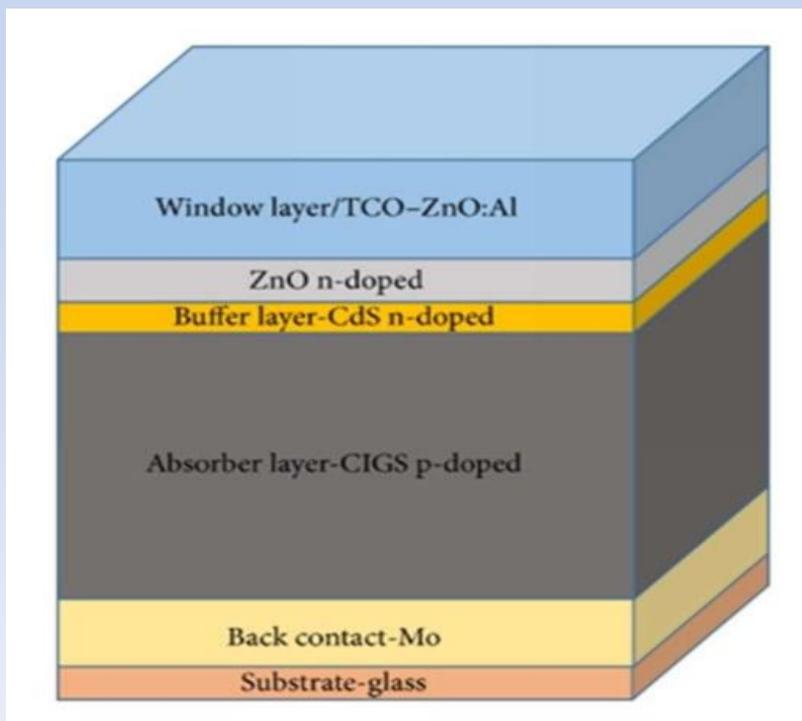


Рисунок 3 -Типовий приклад багат шарової структури сонячних елементів СЕ

- Одними з перспективних матеріалів для створення багат шарових структур є багатокомпонентні сполуки $Mg_xZn_{1-x}O$, Zn_2SnO_4 , Ag_2S .

Основні вимоги до плівок як функціональних шарів приладів електроніки:

- Однофазна кристалічна структура;
- Великий розмір зерен D та областей когерентного розсіювання (ОКР) L ;
- Низький рівень мікродеформацій ε ;
- Контрольовані морфологічні, оптичні характеристики та елементний склад.

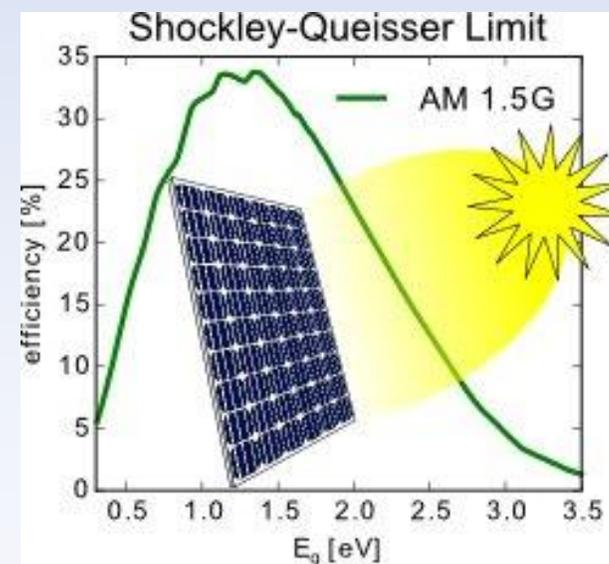


Рисунок 4 – шкала ефективності Шоклі-Квайзера для СЕ

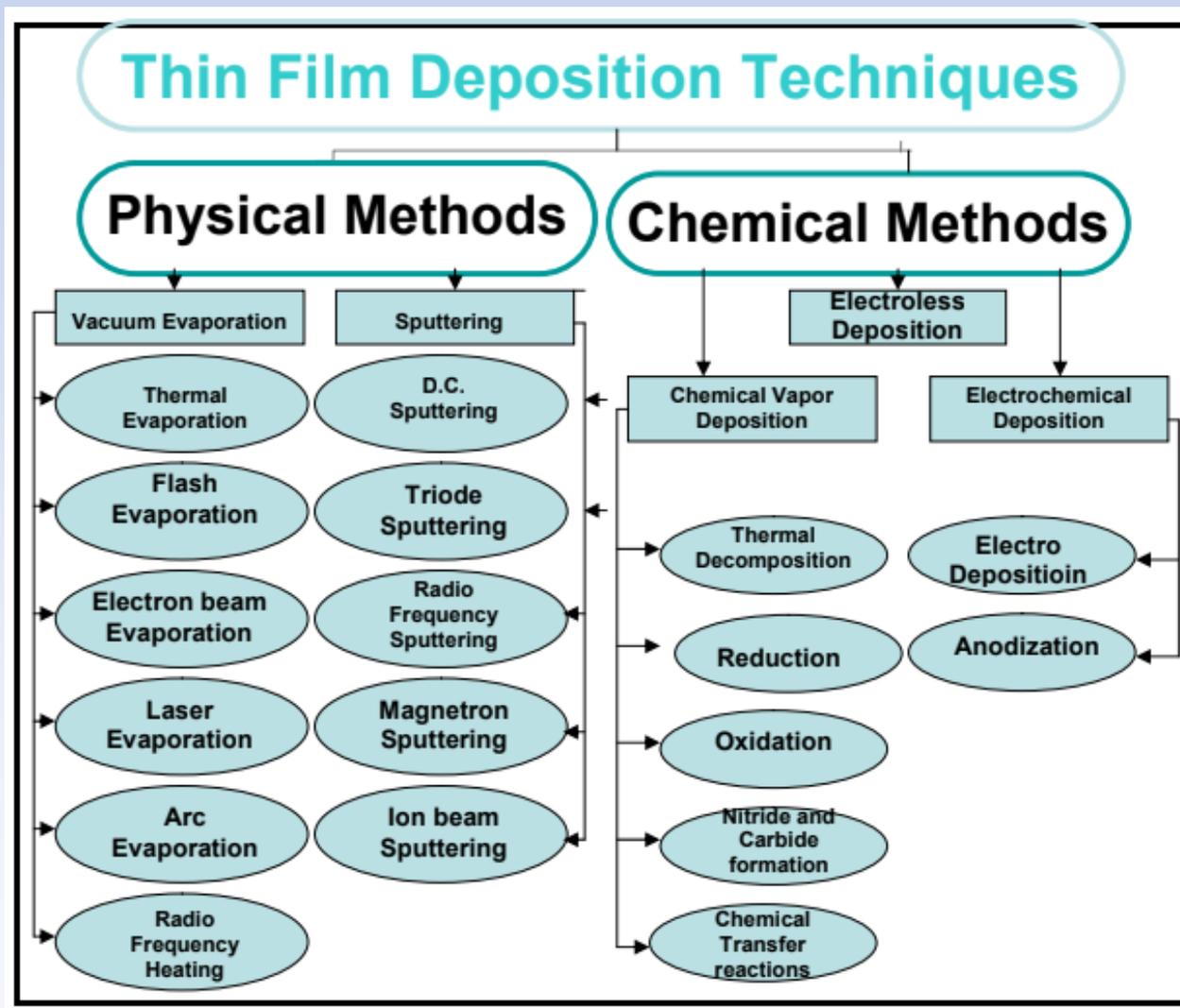
Мета роботи: Полягає у встановленні фундаментальних фізико-хімічних закономірностей формування електронної та фазової структури, визначенні функціональних властивостей багатошарових гетероструктур на основі сполук $Mg_xZn_{1-x}O$, Zn_2SnO_4 , Ag_2S для створення високоефективних термо- та фотоперетворювачів.

Об'єкт дослідження: Процеси фазо- і структуроутворення в багатошарових системах на основі плівок оксидних і сульфідних сполук, та їх вплив на оптичні, фотолюмінесцентні та електрофізичні характеристики цих структур.

Предмет дослідження: Хімічний склад, морфологічні, структурні, субструктурні, оптичні та інші характеристики одно- та багатошарових структур на основі сполук $Mg_xZn_{1-x}O$, Zn_2SnO_4 , Ag_2S , нанесених методом центрифугування та спреї-піролізу при різних фізико-технологічних умовах.

Основні завдання дисертації:

- створити методику нанесення плівок сполук $Mg_xZn_{1-x}O$, Zn_2SnO_4 , Ag_2S методом центрифугування та спреї-піролізу;
- визначити умови синтезу прекурсорів для нанесення плівок цих сполук;
- дослідити структурні, субструктурні, оптичні і електричні характеристики та хімічний склад плівок оксидів та сульфіту срібла в залежності від фізико-технологічних умов їх одержання;
- встановити механізми структуро- та фазоутворення плівок оксидних та сульфідних сполук;
- визначити природу дефектів в цих матеріалах, дослідити їх вплив на структурно-чутливі фізичні характеристики сполук;
- провести оптимізацію структурних, оптичних і електричних характеристик одношарових плівок;
- провести комплексне дослідження структурних, субструктурних, оптичних і електричних характеристик та хімічного складу плівок оксидних і кестеритних сполук, як компонентів гетеросистем;
- розробити прототипи приладів термо-, фотоелектрики та сенсорики на основі гетеропереходів між сполуками $Mg_xZn_{1-x}O$, Zn_2SnO_4 , Ag_2S .



Переваги Фізичних методів осадження (ФМО):

- висока чистота виготовлених плівок;
- можливість точного контролю товщини та складу плівки;
- відносно низькі температури, що дозволяє використання чутливих до тепла матеріалів.

Переваги Хімічних методів осадження (ФМО):

- рівномірність покриття плівок;
- швидкість осадження;
- дуже висока однорідність та щільність отриманих плівок;
- більше підходять для масштабного; виробництва, порівнюючи з фізичними методами.

Рисунок 5 – Методи нанесення нанокристалічних плівок

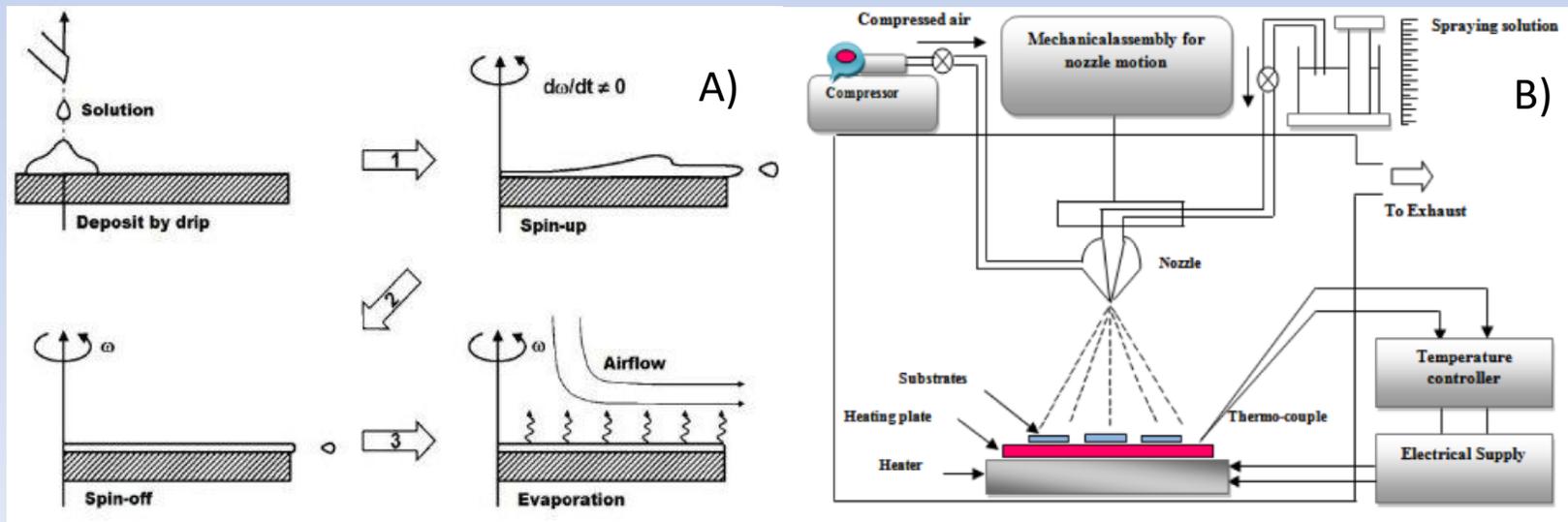


Рисунок 6 - а) метод центрифугування (спін-коатінг); б) метод спреї-піролізу

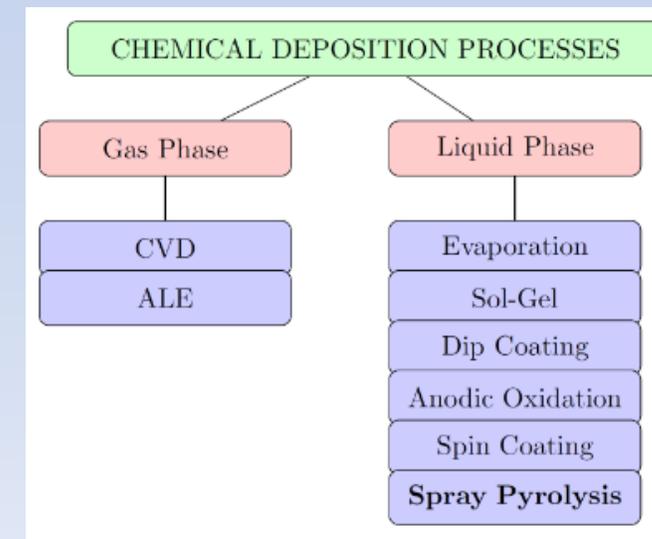


Рисунок 7 - Хімічні методи осадження плівок

Переваги центрифугування:

- простота та легкість налаштування обладнання для нанесення плівки;
- швидке висихання, що забезпечує високу консистенцію плівки;
- відносно дешевий спосіб ;
- ефективний контроль товщини плівок;
- ефективний метод для лабораторних досліджень.

Переваги спреї-піролізу:

- висока чистота плівок;
- гарні стехіометричні показники плівок які складаються із багатокомпонентних систем;
- можливість покриття великої площі;
- простота використання;
- ефективний метод для масового виробництва.

Таблиця 1. Основні характеристики сполук $MgxZn_{1-x}O$, Zn_2SnO_4 , Ag_2S

Характеристика	$MgxZn_{1-x}O$	Zn_2SnO_4	Ag_2S
Параметри кристалічної ґратки			
Тип кристалічної ґратки	Гексагональна/ Кубічна (залежить від x)	Кубічна (шпінель)	Моноклінна (акантит)
Густина ρ_0 , кг/м ³	5600	26750	7234
Просторова група	P63mc	Fd3m	P21/n
Стала ґратки a, нм	0,32495	0,86604	0,423
Стала ґратки c, нм	0,52069	-	0,786
Електрофізичні властивості			
Тип провідності	n	n	n
Ширина зони E_g , eV (при T = 300 K)	3,37	3,64-3,36	0,9-1,2
Рухливість електронів μ_e , см ² /В·с	200	10-15	-
Рухливість дірок μ_h , см ² /В·с	-	-	-
Ефективна маса електронів m_e^*	0,24	0,15	0,21
Ефективна маса дірок m_p^*	0,39	0,16-26	1,2-1,6
Густина станів у зоні провідності N_C , м ⁻³	$2,9 \cdot 10^{24}$	$1,5 \cdot 10^{24}$	$3 \cdot 10^{24}$
Густина станів у валентній зоні N_V , м ⁻³	$6 \cdot 10^{24}$	$(1,7-3,4) \cdot 10^{24}$	-
Діелектрична проникність ϵ/ϵ_∞	7,80/3,70	19-75	6
Спорідненість до електрону χ , eV	4,19	4,50	-

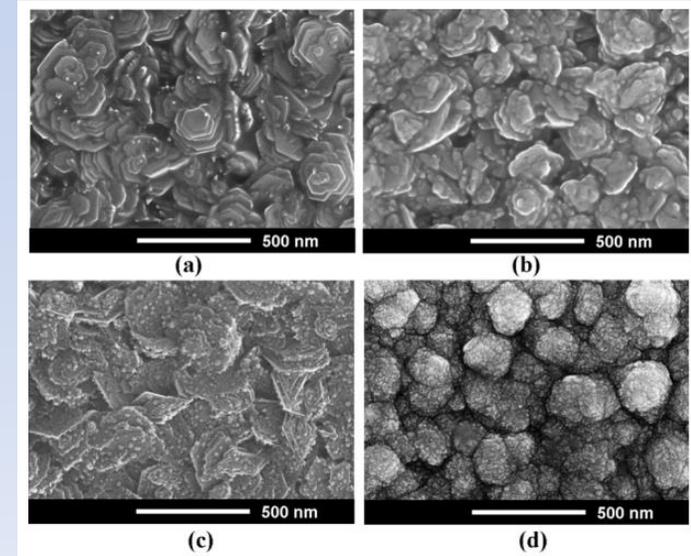


Рисунок 8 – SEM зображення плівок $MgxZn_{1-x}O$ з різним вмістом Mg

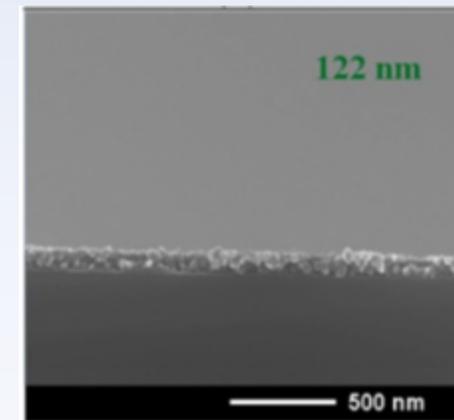


Рисунок 9 – SEM зображення перерізу плівки $MgxZn_{1-x}O$

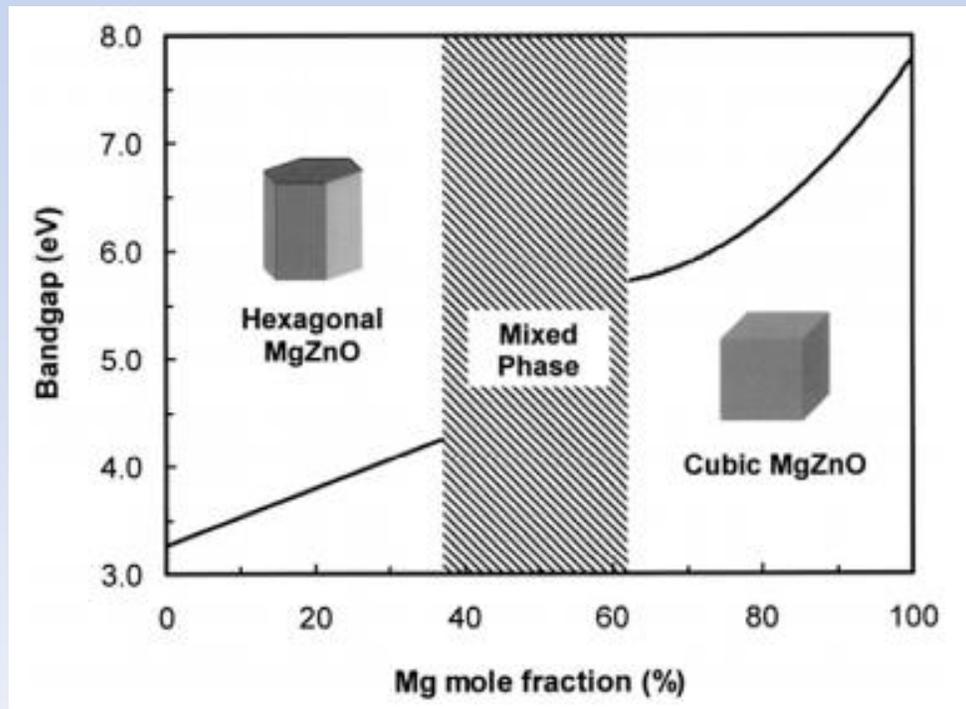


Рисунок 10 – Фазова залежність (ZMO) від концентрації Mg [3]

Mg content (%)	Band gap (eV)	Growth technique	Crystal structure	Substrate
25		MBE	W	sapphire
33	3.99	PLD	W	sapphire
40	4.0	PLD	W	sapphire
49	4.3	MOVPE	W	sapphire
51	4.45	MBE	W	sapphire
51		e-beam	W	sapphire
44	4.25	MBE	W	sapphire
55	4.55	MBE	W	sapphire
55	4.55	MBE	W	sapphire
50	5.0	PLD	C	sapphire
47		e-beam	C	sapphire
30	4.85	MBE	C	MgO
	4.65	MBE	quasi-alloy	sapphire

Рисунок 11 – Таблиця яка демонструє ширину E_g (ZMO) від концентрації %Mg [3]

Властивості $Mg_xZn_{1-x}O$ (ZMO) :

- Провідник N-типу;
- Низька токсичність, хімічна та радіаційна стійкість;
- Широка заборонена зона $E_g = 3.2 - 7,8$ eV;
- Матеріал є прозорим для всього видимого спектра;
- Має велику енергію зв'язку екзитонів 60meV;
- Може використовуватись як шар TCO та віконний шар у CIGS та CZTSSe CE.

- Вміст Mg ($x \leq 37\%$; $x > 62\%$), відповідно мають вюрцитну та кубічну фази.
- Якщо вміст Mg ($37\% \leq x \leq 62\%$) буде реалізована змішана фаза.

Результати взяті з джерела [4]

Mg Content	Average Crystallite Size (nm)	Root Mean Square (RMS) Roughness (nm)	Average Transmittance (%) ^a	Average Reflectance (%) ^b	Optical Bandgap (eV)	Urbach Energy (meV)
$x = 0$	18.3	5.9	91.3	9.45	3.25	117
$x = 0.1$	16.7	4.2	92.4	8.20	3.41	136
$x = 0.2$	14.7	3.7	92.3	8.50	3.55	172
$x = 0.3$	13.0	3.5	93.2	6.88	3.65	206

Результати взяті з джерела [5]

Sample ID	ZnO (W)	MgO (W)	MgO/(MgO + ZnO)	Sputtering rate (nm/min)	E_g (eV)	Zn (at %)	Mg (at %)	$x = Mg/(Mg + Zn)$
ZMO 1	80	0	0.00	3.51	3.21	100.00	0	0.00
ZMO 2	80	20	0.20	3.48	3.24	99.50	0.50	0.01
ZMO 3	80	40	0.33	3.04	3.25	98.24	1.76	0.02
ZMO 4	80	50	0.38	2.83	3.27	97.41	2.59	0.03
ZMO 5	80	60	0.43	2.65	3.32	96.11	3.89	0.04
ZMO 6	80	80	0.50	2.56	3.41	94.37	5.63	0.06
ZMO 7	80	100	0.56	2.45	3.51	90.21	9.79	0.10
ZMO 8	70	100	0.59	1.95	3.63	86.97	13.03	0.13
ZMO 9	60	100	0.63	1.33	3.76	83.77	16.23	0.16
ZMO 10	50	100	0.67	0.76	4.03	75.06	24.94	0.25
ZMO 11	40	100	0.71	0.42	4.35	50.08	49.92	0.50
ZMO 12	30	100	0.77	0.24	4.47	44.45	55.55	0.56
ZMO 13	20	100	0.83	0.23	4.58	40.90	59.10	0.59
ZMO 14	10	100	0.91	0.21	4.57	38.31	61.69	0.62
ZMO 15	0	100	1.00	0.20	4.88	0	100.00	1.00

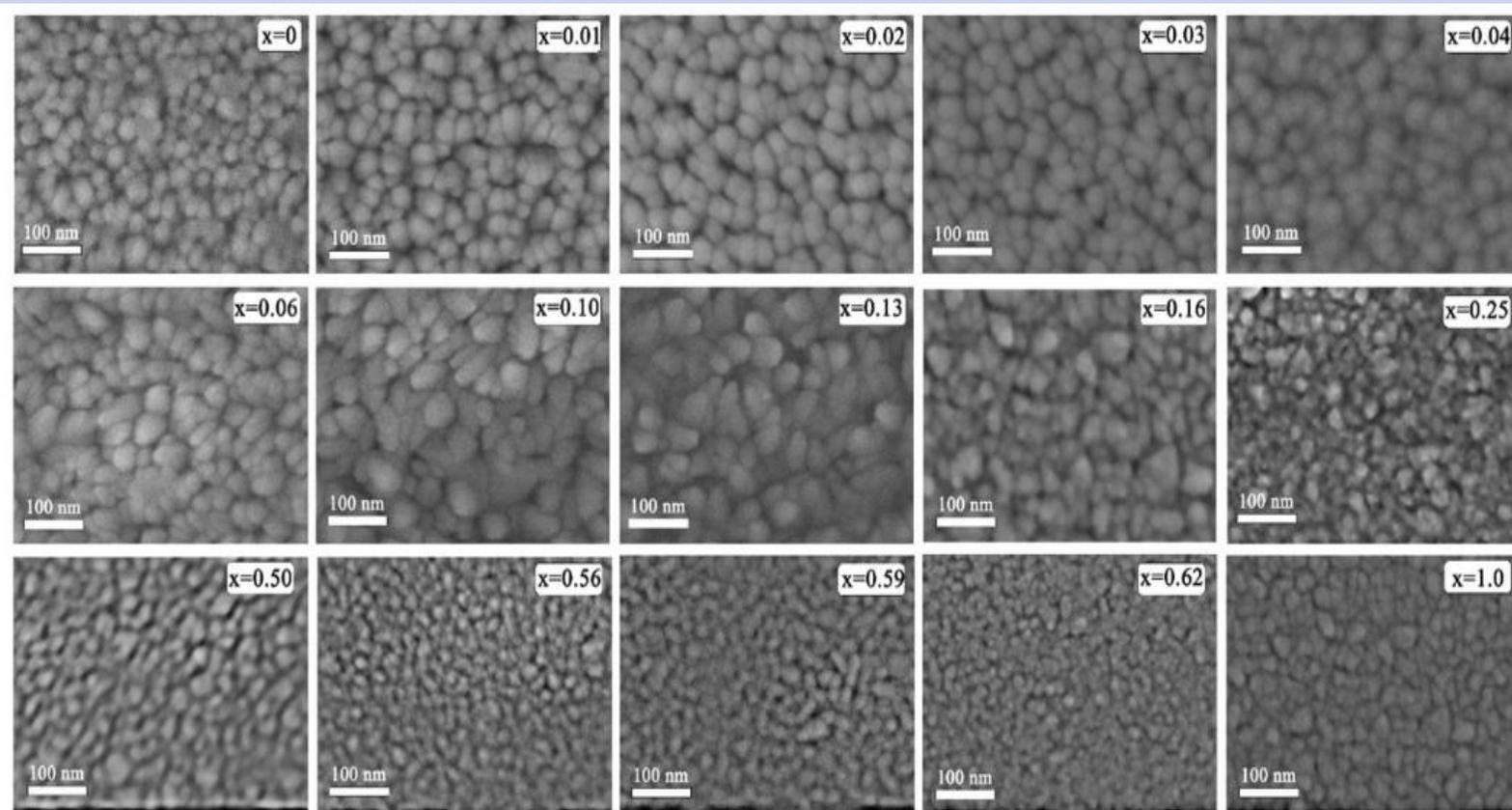


Рисунок 12 – SEM-зображення ZMO плівок з різною концентрацією Mg ($0 \leq x \leq 1$).[5]

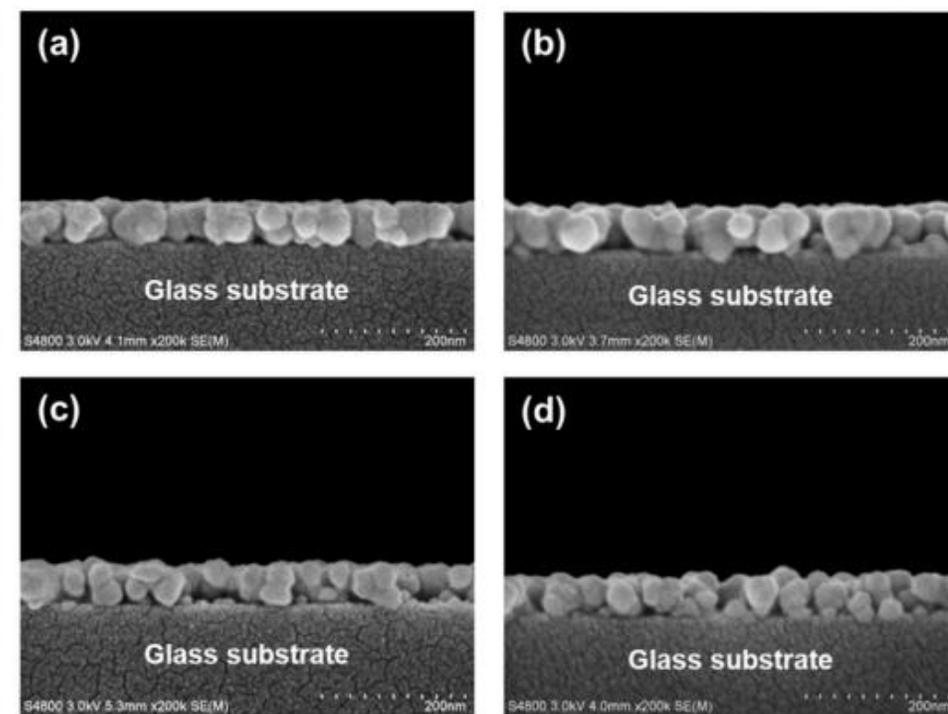


Рисунок 13 – FESEM зображення поперечного перерізу ZMO плівок. (a) $x = 0$, (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.2$, and (d) $x = 0.3$. [4]

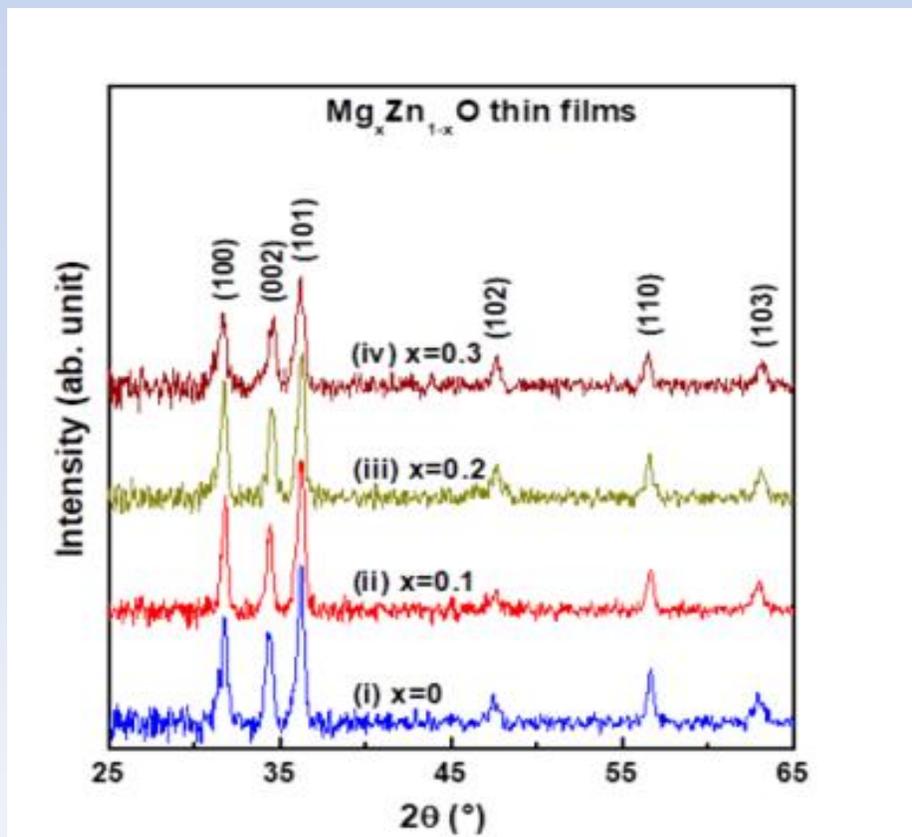


Рисунок 14 – XRD дифрактограма тонких плівок ZMO з різними значеннями Mg ($0 \leq x \leq 1$) Розрахункові результати показали, що зі збільшенням вмісту Mg від $x = 0$ до $x = 0,3$ середній розмір кристалітів зменшився з 18,3 до 13,0 нм. [4]

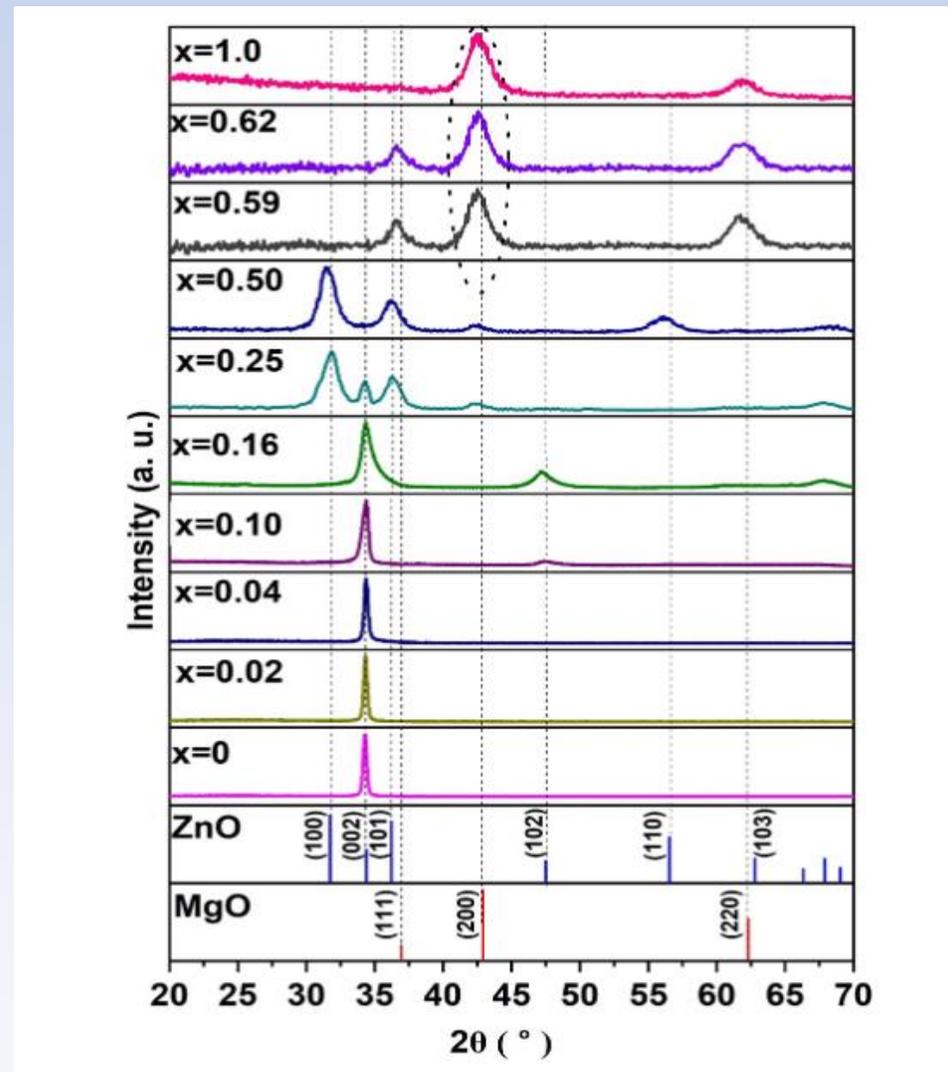


Рисунок 15 – XRD дифрактограма тонких плівок ZMO з різними значеннями Mg ($0 \leq x \leq 1$) [5]

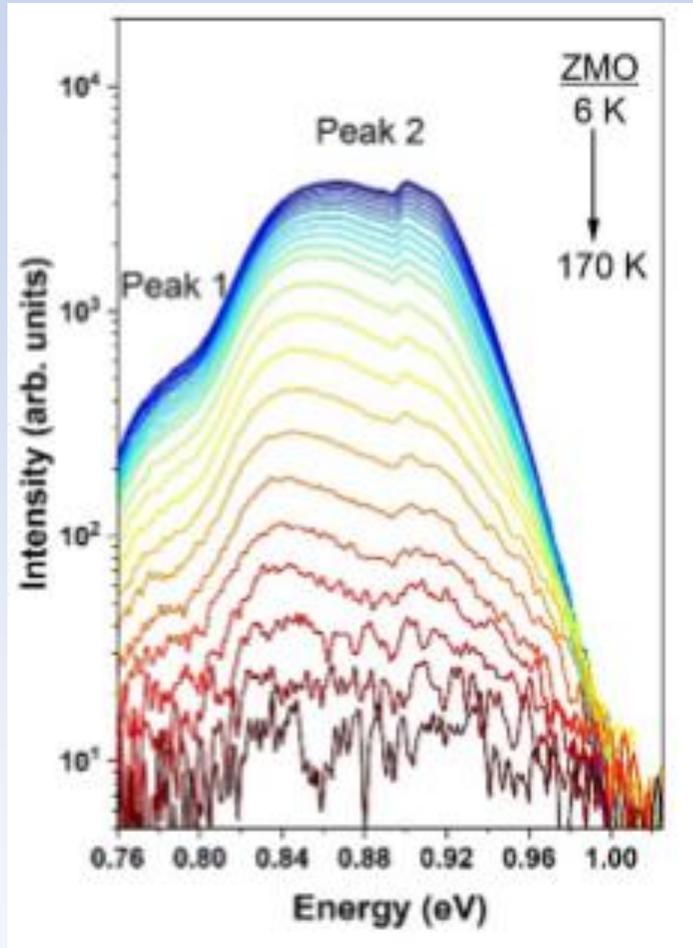


Рисунок 16 – Спектри фотолюмінесценції для буферного шару ZMO без домішок, виміряні при інтенсивності збудження лазером 532 нм [5]

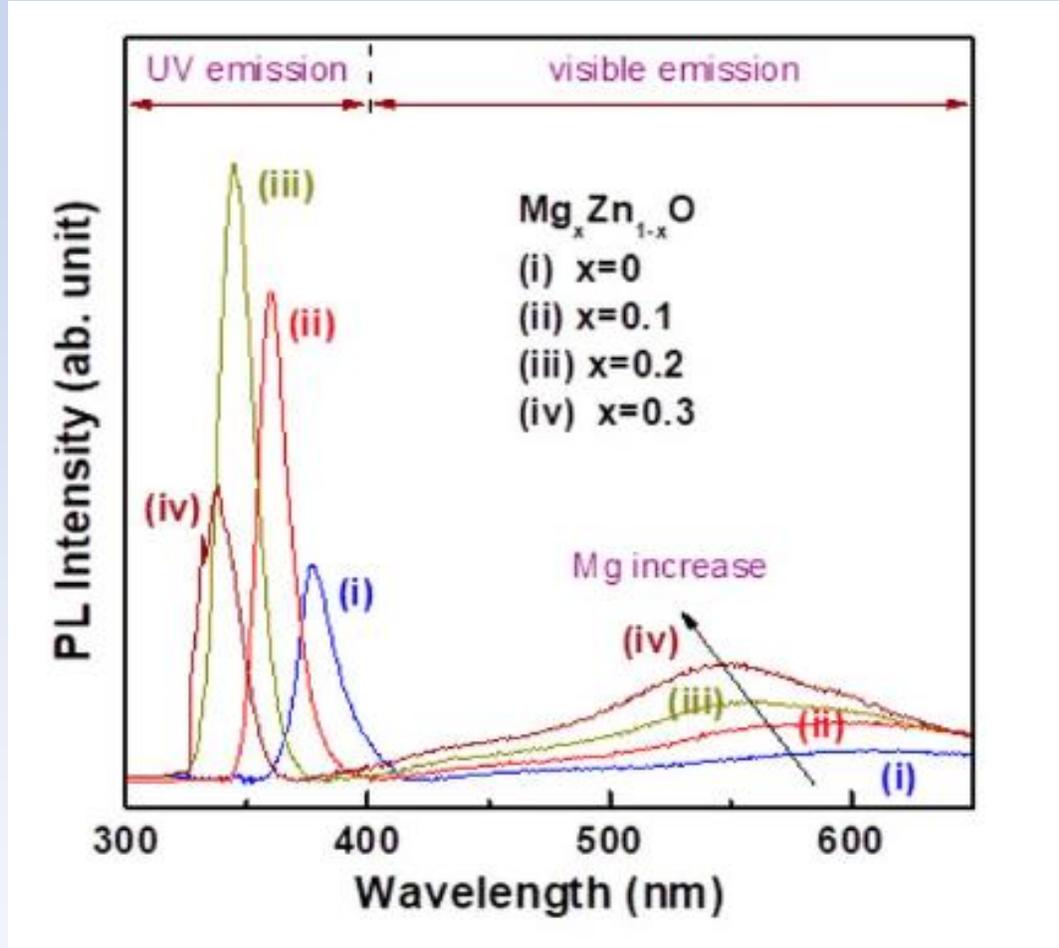


Рисунок 17 – Спектри оптичного пропускання зразків тонких плівок $Mg_xZn_{1-x}O$ з різними значеннями Mg ($0 \leq x \leq 1$). [4]

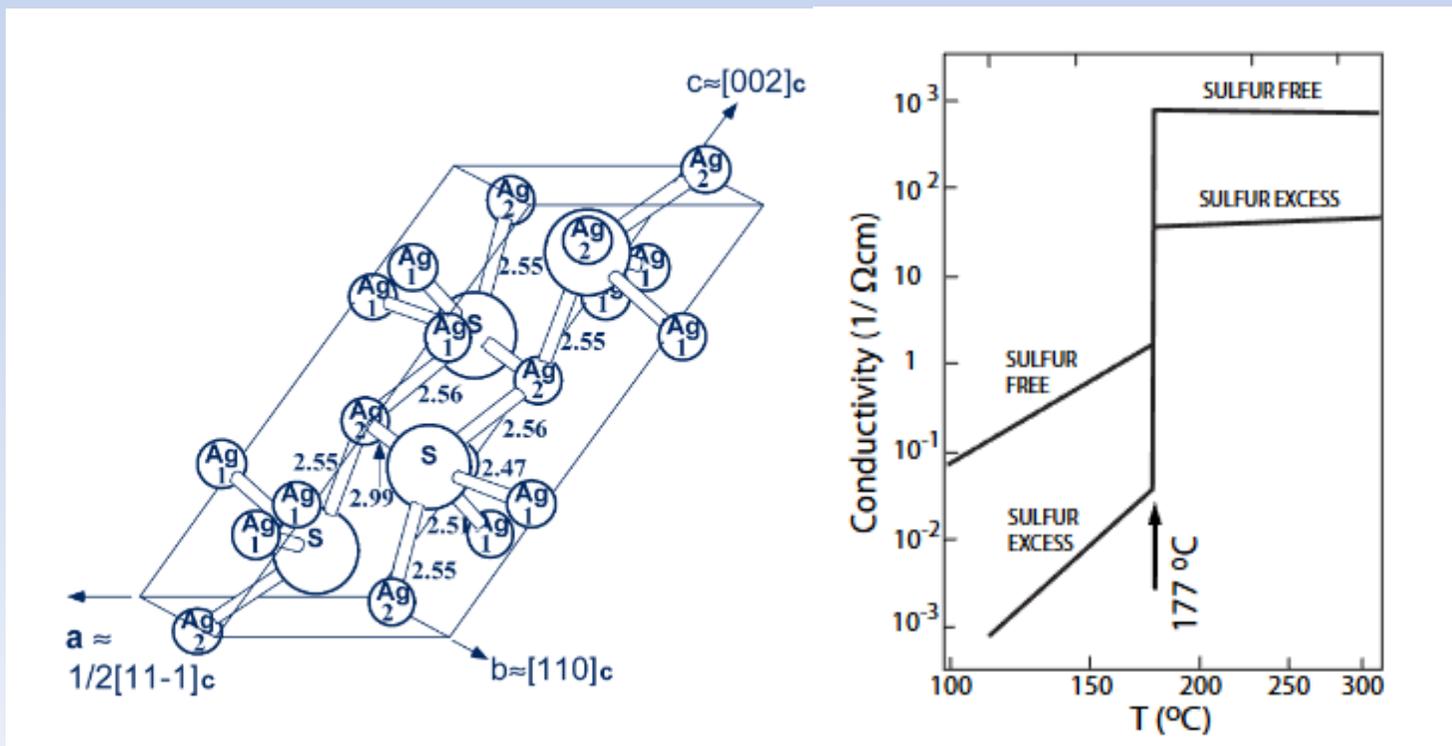


Рисунок 18 – Кристалографія та графік провідності Ag_2S [6]

- **α - Ag_2S** , моноклінна сингонія, просторова група $P 21/c$, параметри комірки $a = 0,4231$ нм, $b = 0,6930$ нм, $c = 0,9526$ нм, $\beta = 125,48^\circ$, $Z = 8$, $d = 7,31$;
- **β - Ag_2S** , кубічна сингонія, просторова група $I m\bar{3}m$, параметри осередку $a = 0,4884$ нм, $Z = 2$, $d = 7,2$ г/см³;
- **γ - Ag_2S** , кубічна сингонія, просторова група $P n\bar{3}$, параметри комірки $a = 0,634$ нм, $Z = 4$, $d = 6,42$ г/см³.

Властивості Ag_2S :

- N-тип провідності;
- Заборонена зона $E_g = 0,6 - 1,2$ eV;
- Низька токсичність;
- При температурах нижче 177°C , набуває вигляду моноклінної фази, α - Ag_2S – акантит;
- При нагріванні вище критичної точки у 177°C фазовий перехід у кубічну фазу – аргентит;
- Може використовуватися, у поглинальних шарах СЕ.

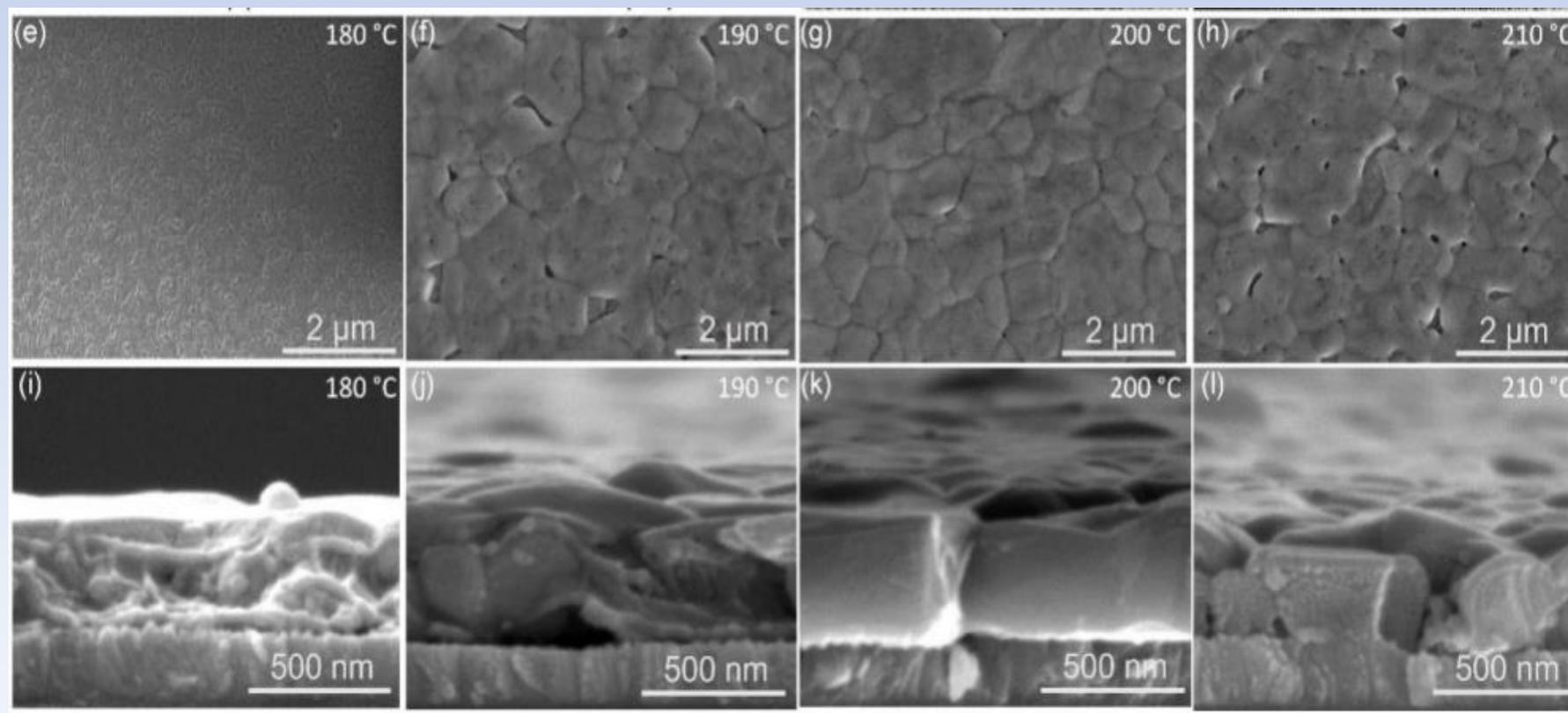


Рисунок 19 – HRTEM зображення поверхні (e-h) та поперечного розрізу (i-l) плівок Ag_2S , отриманих за температур відпалу 180 - 210 °C.[10]

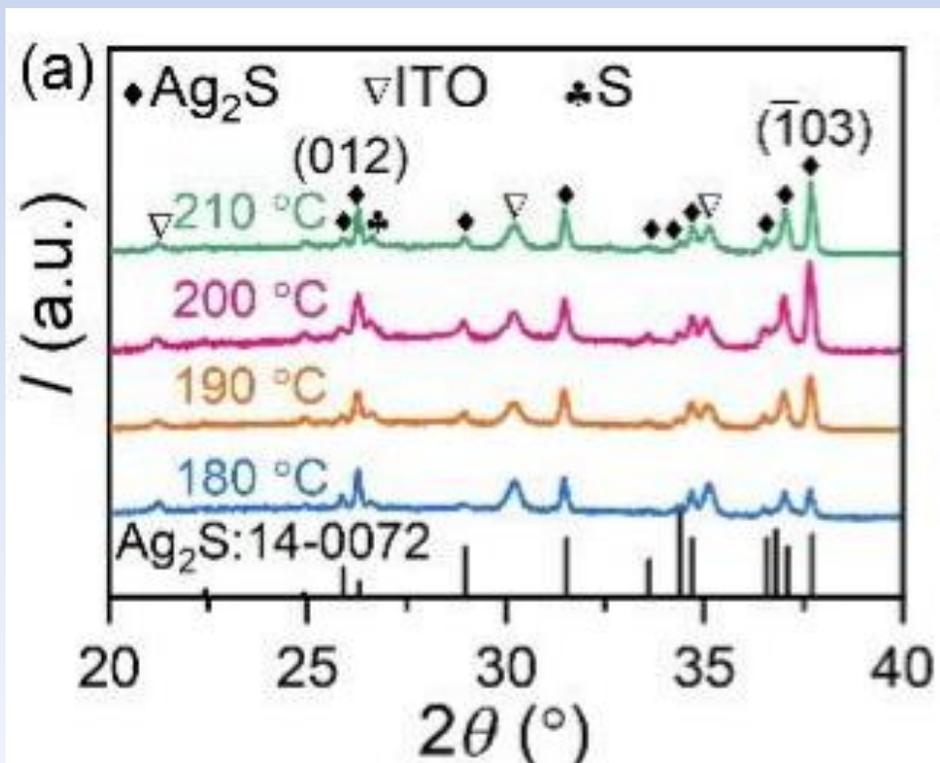


Рисунок 20 – Дифрактограма тонких плівок Ag_2S , отриманих за різних температурних умов відпалу (180 - 210 °C).[10]

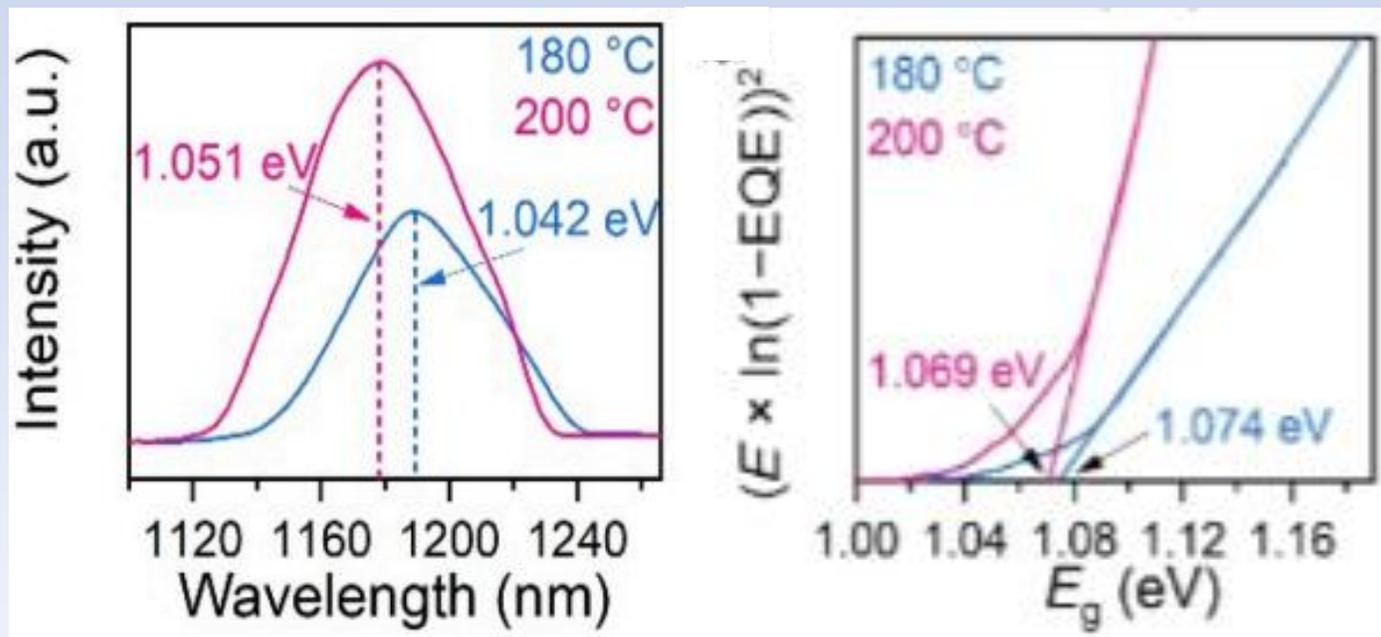


Рисунок 21 – Спектри оптичного пропускання зразків тонких плівок Ag_2S при різних температурних показниках (180, 200 °C).[10]

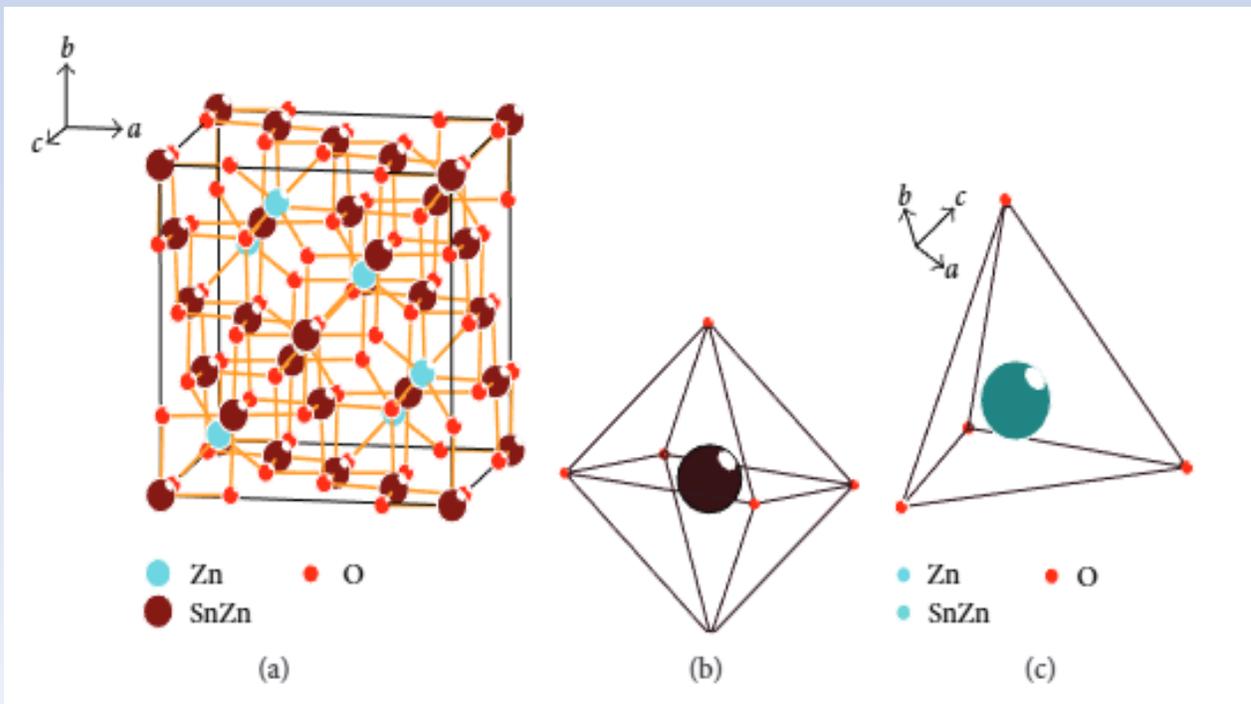


Рисунок 22 – Кристалографічна структура Zn_2SnO_4 [11]

- **Тетраедричні позиції (8a):** Повністю зайняті іонами цинку (Zn^{2+}); [11]
- **Октаедричні позиції (16d):** Зайняті сумішшю іонів цинку (Zn^{2+}) та олова (Sn^{+4}) у співвідношенні 1:1.[11]

Властивості Zn_2SnO_4 (ZTO) :

- Провідник N-типу;
- Низька токсичність;
- Використовується як ETL шар у перовскітових сонячних елементах;
- Ширина забороненої зони $E_g = 3.2 - 4.2$ eV;
- Матеріал є прозорим для всього видимого спектра;
- Має високу рухливість електронів.

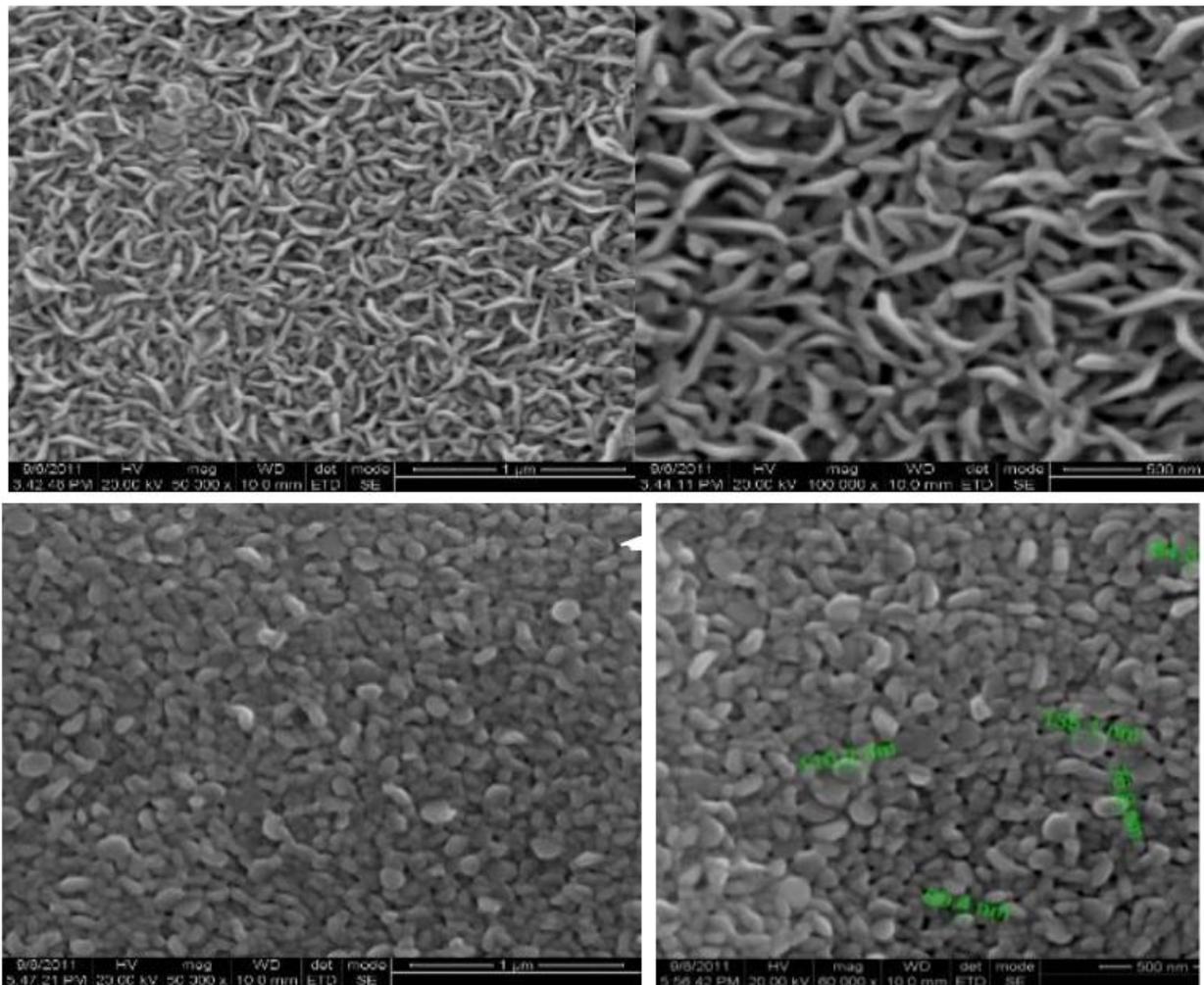


Рисунок 23 – SEM – зображення плівок ZTO осаджених при різних температурах (350-500) С.[13]

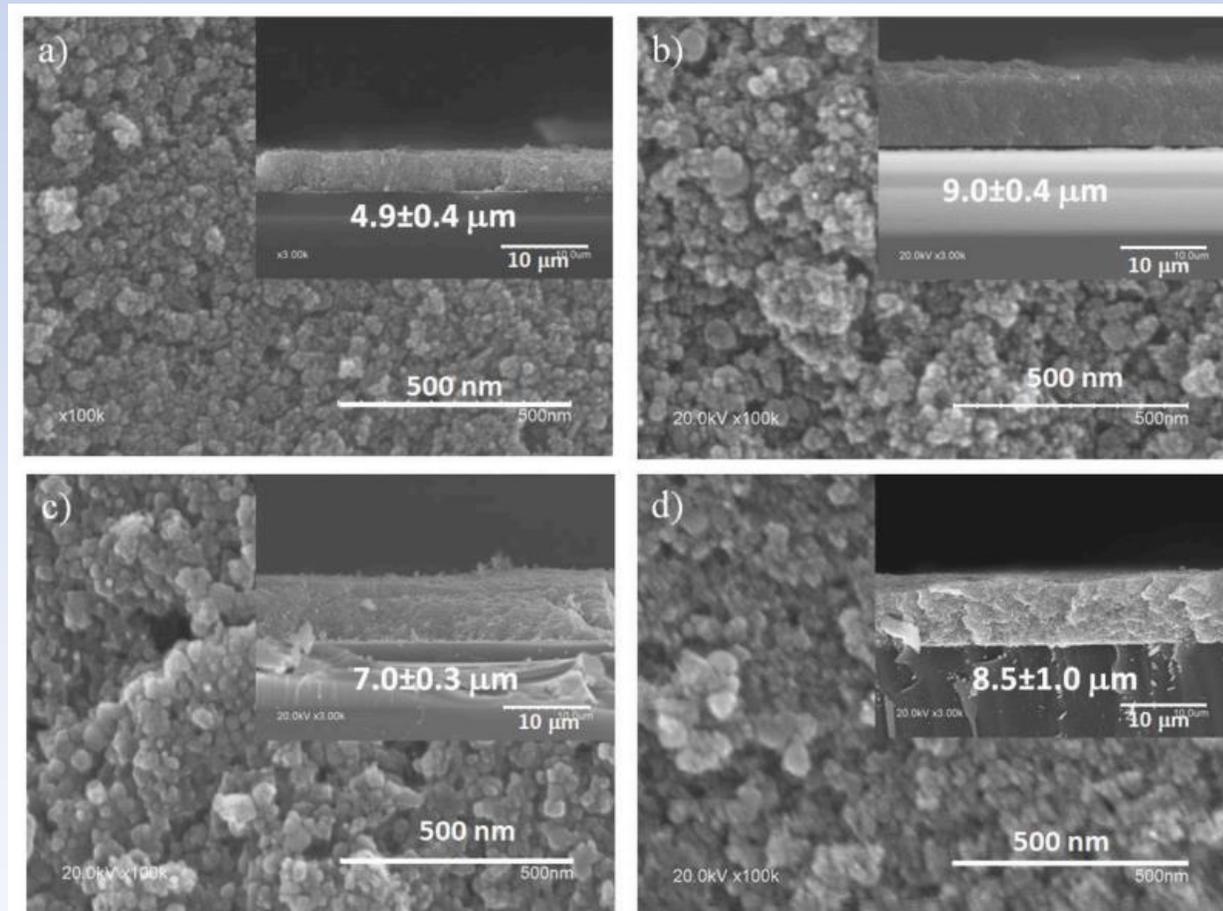


Рисунок 24 – SEM – зображення плівок ZTO осаджених при різних температурах а)350 С, б)400 С, в)450 С, г)500 С.

[14]

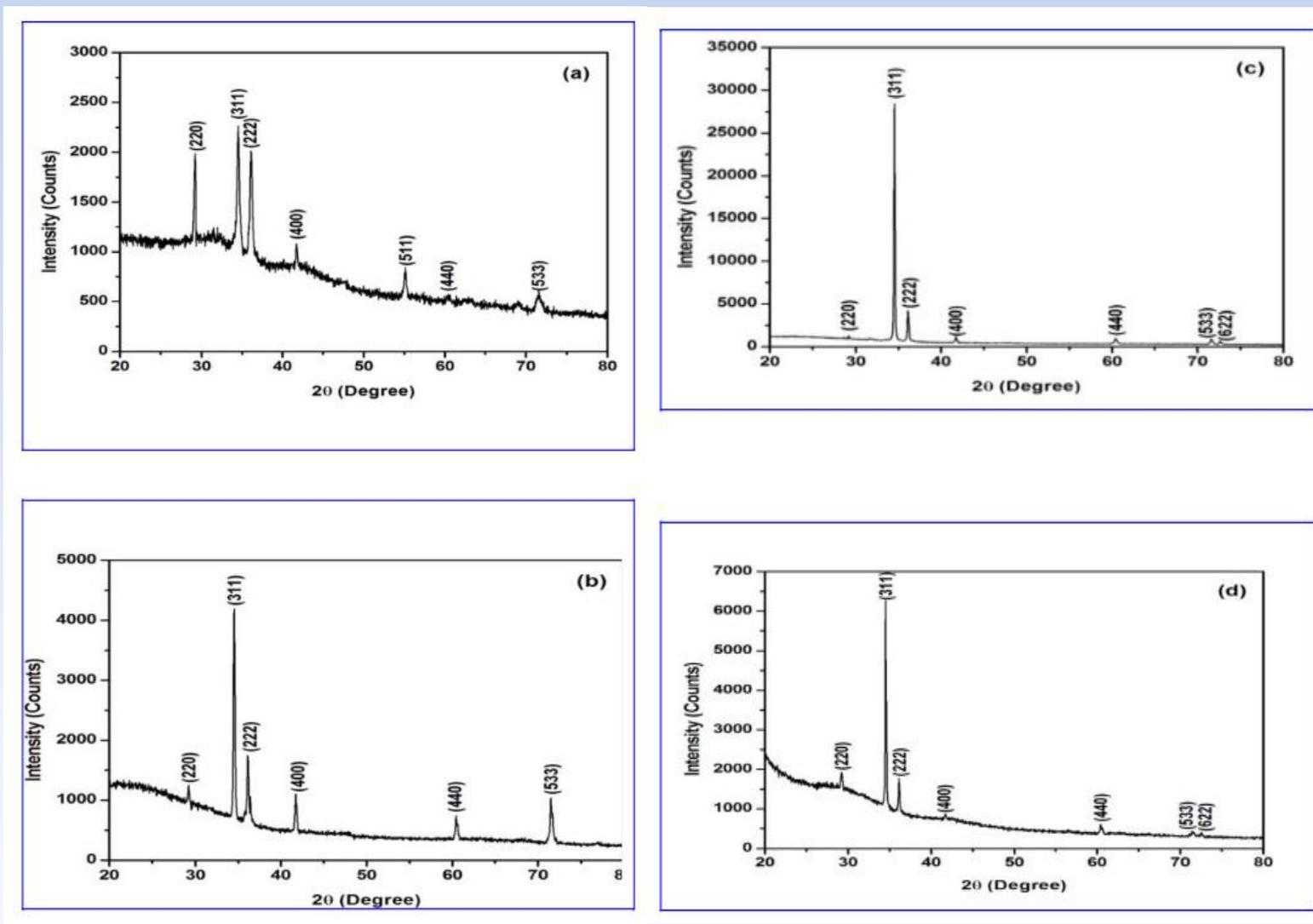


Рисунок 25 – Дифрактограми плівок ZMO осаджених при різних температурах а)350 С, б)400 С, с)450 С, д)500 С [13]

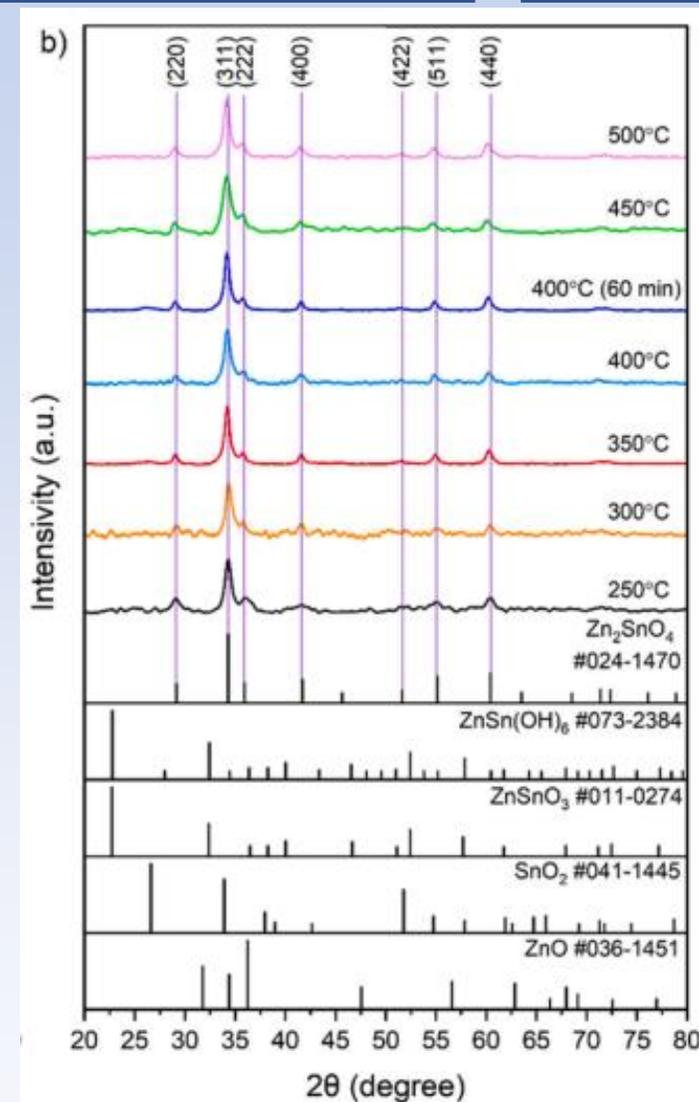


Рисунок 26 – Дифрактограми плівок ZMO відпалених при різних температурах (250 - 500) С [14]

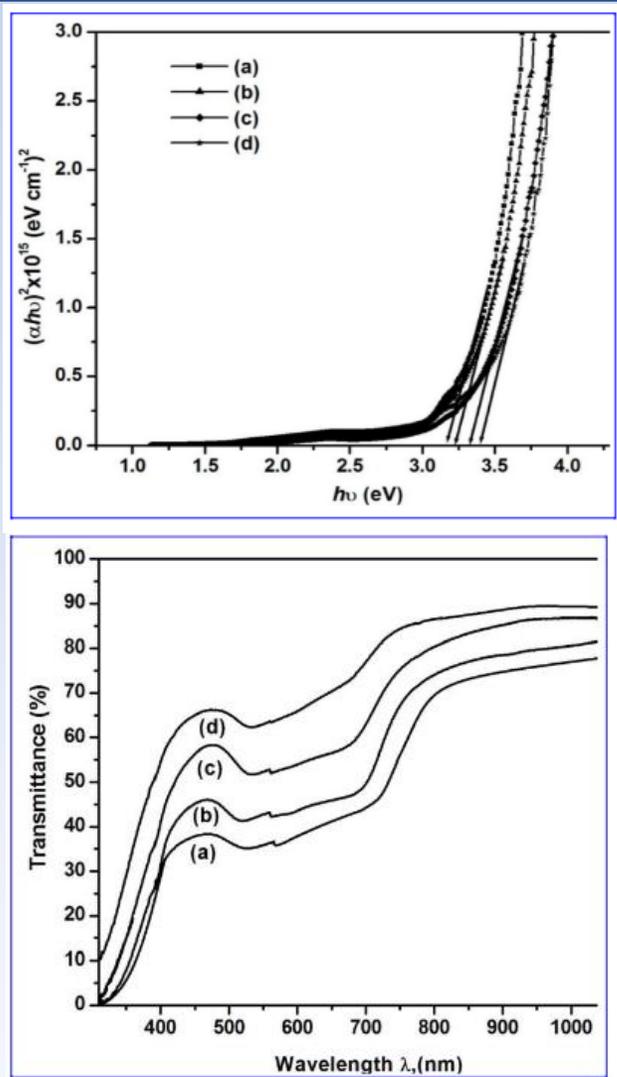


Рисунок 27 – Спектр пропускання та графік залежності $(\alpha hv) / hv$, плівок ZTO при різних температурах осадження а)350 С, б)400 С, с)450 С, д)500 С [13]

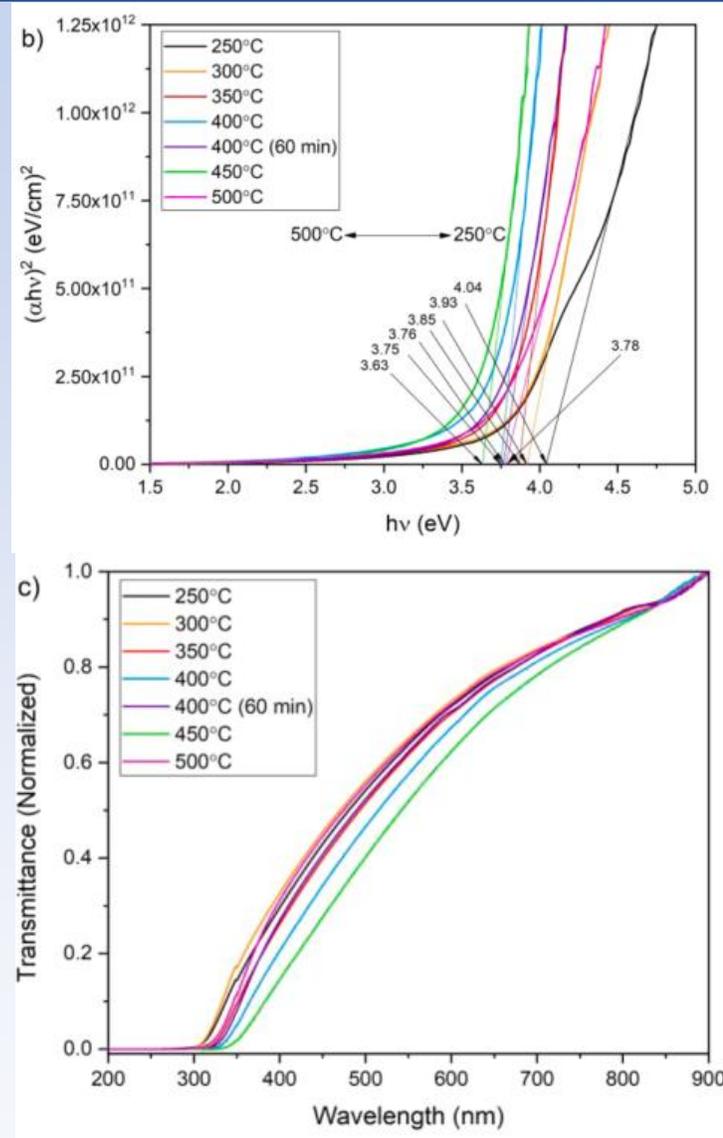


Рисунок 28 – Спектр пропускання та графік залежності $(\alpha hv) / hv$, плівок ZTO при різних температурах відпалу (250-500) С [14]

- $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ (ZMO) має головну перевагу у можливості налаштування ширини забороненої зони від $E_g = 3,27$ eВ до 7,80 eВ. При зміні вмісту магнію у твердому розчині відбувається фазовий перехід від гексагональної фази до кубічної. Ця сполука може використовуватись як віконний шар (buffer layer) для полегшення переходу негативно заряджених частинок до шару TCO у СЕ, а також як прозорий провідний шар різноманітних приладів.
- Сполука Ag_2S при кімнатній температурі може спостерігатися у двох фазах, кубичній (аргентит) та моноклінній (акантит). $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (акантит) має властивості n-типу та ширину забороненої зони $E_g = 0,6 - 1,2$ eВ, плівки здатні поглинати світло у видимому спектрі, що робить можливим його використання як поглинального шару СЕ, а також перспективним матеріалом термоперетворювачів;
- Zn_2SnO_4 (ZTO) поєднує у собі широку заборонену зону, високу рухливість електронів та хімічну стійкість що дає можливість використовувати цю сполуку для створення ФЕП, анодів літій-іонних акумуляторів, каталізаторів, прозорих провідних шарів різноманітних пристроїв та сенсорів горючих газів та вологи. Також дана сполука показує гарні результати як ETL шар у перовскітових СЕ.
- Методами нанесення нанокристалічних плівок були обрані метод центрифугування та спреї-піролізу, які є.....
- У ході написання дисертаційної роботи будуть розроблюватись методи синтезу, а також поводитись дослідження оптичних та електрофізичних властивостей сполук ZMO, ZTO та Ag_2S .

1. B.K. Sonawane, M.P. Bhole, D.S. Patil / Structural, optical and electrical properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ ternary alloy films / *Materials Science in Semiconductor Processing* 12 (2009) 212–216;
2. N.O. Korsunskaya, Yu.O. Polishchuk, I.V. Markevich, K.O. Kozoriz, S.S. Ponomaryov, O.V. Melnichuk, T.R. Stara, L.Yu. Melnichuk, L.Yu. Khomenkova^{1,3} The dependence of electrical conductivity of $Mg_xZn_{1-x}O$ ceramics on phase composition // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 2024. V. 27, No 1. P. 070-078.
3. Yaonan Hou, Zengxia Mei, Xiaolong Du / Semiconductor ultraviolet photodetectors based on ZnO and $Mg_xZn_{1-x}O$ // 2014 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47 283001.
4. Chien-Yie Tsay, Shih-Ting Chen, Man-Ting Fan / Solution-Processed Mg-Substituted ZnO Thin Films for Metal-Semiconductor-Metal Visible-Blind Photodetectors // *Coatings* 2019, 9, 277.
5. Prabeesh Punathil, Stephen Campbell, Giray Kartopu, Pietro Maiello, Oliver S Hutter, Vincent Barrioz, Neil S Beattie and Guillaume Zoppi / $Zn_{1-x}Mg_xO$ thin films as a sustainable layer for CZTSSe solar cells // 2025, *J. Phys. Energy* 7.
6. Morales Masis, M. / Resistive switching in mixed conductors : Ag₂S as a model system // 2012, Doctoral Thesis.
7. Ho SM / Synthesis and Characterization of Ag₂S Nano Crystalline Thin Films: A Review // 2017, *Global Sci Chron* 1:102.
8. JIN Min, BAI Xudong, ZHANG Rulin, ZHOU Lina, LI Rongbin / Metal Sulfide Ag₂S: Fabrication via Zone Melting Method and Its Thermoelectric Property // *Journal of Inorganic Materials*, 2022, Vol. 37 No. 1
9. P. A. Nwofe / Prospects and challenges of silver sulphide thin films: A review // *European Journal of Applied Engineering and Scientific Research*, 2015, 4 (2):20-27.

10. Junjie Fu, Weiwei Dong, Xiaobei Li, Qianqian Gao, Jin Yang, Shu Ren, Ruhan Zhao, Peng Zhu, Zhengqi Tao, Zhiye Zhu, Dandan Zhao, Chaoliang Zhao, Yange Zhang, Zhi Zheng / Solvent engineering for high-performance silver sulfide thin film solar cells // Nano Research, 2025, 18.
11. K. Jeyadheepan, C. Sanjeeviraja / Preparation and Crystal Structures of Some A(IV)B(2) O-II(4) Compounds: Powder X-Ray Diffraction and Rietveld Analysis // Journal of Chemistry Volume 2014, Article ID 245918, 6 p.
12. Qiqi Zhang; Kira Williams; James Tatum; Fengxiang Han; Xianchun Zhu; Qilin Da / Charge transport affected by energy level alignment in perovskite solar cells // J. Renewable Sustainable Energy 13, 063501 (2021).
13. A. Karthick, S. Mani Menaka, G. Uma devi, K. Rajkala. / Structural and Optical Properties of Zn₂SnO₄ Thin Films prepared by Spray Pyrolysis // J. Environ. Nanotechnol. Volume 3, No.3 pp. 101-105, 2014.
14. Oleksii Klymov, Maksym Yermakov, Roman Pshenychnyi, Oleksandr Dobrozhan, Said Agouram, M. Carmen Martínez-Tomás, Anatoliy Opanasyuk, Vicente Muñoz-Sanjosé, / Synthesis of Zn₂SnO₄ particles and the influence of annealing temperature on the structural and optical properties of Zn₂SnO₄ films deposited by spraying nanoinks, // Applied Surface Science Advances, Volume 18, 2023, 100521.